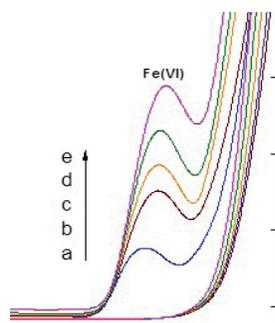


# Generación *in situ* de especies oxidantes para la remoción del herbicida 2,4-D en medio acuoso

Minerva Villanueva Rodríguez,<sup>A</sup> Juan Manuel Peralta-Hernández,<sup>B</sup> Aracely Hernández Ramírez.<sup>A</sup>

<sup>A</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental.

<sup>B</sup> Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC). aracely.hernandezrm@uanl.edu.mx



## RESUMEN

En el presente estudio, se llevó a cabo la generación de especies fuertemente oxidantes: los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) y el ion ferrato [ $\text{FeO}_4^{2-}$ ] para la descomposición del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), un herbicida recalcitrante. La degradación del 2,4-D se realizó por fotocatálisis heterogénea, oxidación anódica y por generación electroquímica del ion ferrato. Los resultados indican que la descomposición del 2,4-D durante el proceso fotocatalítico, depende del catalizador a utilizar y de las condiciones del proceso. Mientras que por el proceso electroquímico, la degradación del herbicida sucede debido a la acción conjunta del radical hidróxilo y del ion ferrato electrogenerados *in situ*.

## PALABRAS CLAVE:

Ferrato, fotocatálisis heterogénea, DDB, ácido 2,4-D.

## ABSTRACT

In the present study, the decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), a recalcitrant herbicide, was carried out by different processes that involve the generation of strongly oxidizing species: hydroxyl radical ( $\text{HO}\cdot$ ) and ferrate ion [ $\text{FeO}_4^{2-}$ ]. The degradation was performed by heterogeneous photocatalysis, anodic oxidation and the electrogeneration of ferrate ion. The results showed that the decomposition of 2,4-D during the photocatalytic process depends on the catalyst to be used and the process conditions. While on the electrochemical process, degradation of the herbicide occurs due to the action of the hydroxyl radical and electrogenerated ferrate *in situ*.

## KEYWORDS

Ferrate, heterogeneous photocatalysis, BDD, 2,4-D.

## INTRODUCCIÓN

A fin de reducir el impacto que algunos contaminantes orgánicos provocan en el medio ambiente, se han desarrollado una serie de tratamientos oxidativos, entre ellos, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), los cuales se basan en la formación de especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), el cual posee un elevado poder oxidante ( $E^\circ = 2.8 \text{ V vs. ENH}$ ).<sup>1-2</sup>



Artículo basado en el proyecto "Degradación de un herbicida en medio acuoso mediante la generación *in situ* de especies oxidantes", el cual obtuvo el Premio de Investigación UANL 2012, en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL, celebrada el 12 de septiembre de 2012.

Una de las tecnologías pertenecientes a los PAOs es la Fotocatálisis heterogénea, la cual consiste básicamente en la activación de un semiconductor con fotones de la región ultravioleta o visible.<sup>3</sup> Cuando la radiación aplicada al semiconductor es de energía igual o mayor a la banda de energía prohibida ( $E_g$ ), un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, formando así el par electrón-hueco. Los huecos formados oxidan a las especies que se encuentren presentes en el medio y oxidan también al agua, produciendo así los radicales  $\bullet\text{OH}$ . Por otra parte, la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea en la degradación de un contaminante depende del catalizador utilizado, de las condiciones de reacción,<sup>4,5</sup> y de la fuente de radiación,<sup>6,7</sup> entre otras.

La oxidación anódica es otro tratamiento perteneciente a los PAOs y se basa en la generación de radicales  $\text{HO}\bullet$  formados durante la oxidación del agua. Uno de los principales problemas observados en este proceso, es la disminución de la actividad causada por la evolución de  $\text{O}_2$  y la formación de películas sobre la superficie del electrodo. Una alternativa para evitar estos inconvenientes, es el uso de electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB).<sup>8,9</sup>

Además de los radicales hidroxilo  $\text{HO}\bullet$ , otra especie fuertemente oxidante es el ion ferrato ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ), el cual posee un potencial de reducción de 0.7 V vs. ENH en medio alcalino y 2.2 V vs. ENH en medio ácido, un valor mayor que el de otros desinfectantes comunes como  $\text{O}_3$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>10,11</sup> El tratamiento con ferrato no genera subproductos peligrosos como sucede con tratamientos como la cloración.<sup>10</sup> Una de las aplicaciones más comunes del ferrato ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) es en el tratamiento de aguas residuales como agente oxidante, coagulante y desinfectante. Sin embargo, se ha observado que las soluciones de las sales de ferrato presentan elevada inestabilidad;<sup>12</sup> además que la síntesis resulta costosa.<sup>13,14</sup> De aquí que la tendencia actual en el tratamiento con ferrato es la generación *in-situ* de esta especie oxidante para la eliminación de contaminantes.<sup>15</sup>

Estudios realizados para generar *in-situ* el ion ferrato, han determinado que es posible generarlo electroquímicamente usando electrodos de hierro de sacrificio en condiciones alcalinas<sup>16</sup> y a partir de  $\text{Fe}^{2+}$  en medio ácido utilizando un electrodo de DDB,<sup>17</sup>

aunque existen pocos estudios sobre su aplicación en la degradación de contaminantes. Por otra parte, se han observado mejores resultados en el tratamiento de contaminantes con ferrato conforme disminuye el valor de pH, lo que puede ser explicado por el elevado potencial de reducción del ferrato en medio ácido y la reactividad de sus especies protonadas.<sup>18,19,20</sup>

En el presente trabajo se aplicaron métodos oxidativos pertenecientes a los PAOs (fotocatálisis heterogénea y electro-oxidación) y se compararon con la electrogeneración *in situ* del ion ferrato con electrodo de DDB usando como modelo contaminante el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D), uno de los herbicidas ampliamente utilizado para el control de hierbas.<sup>21</sup> El 2,4-D es considerado como un contaminante recalcitrante y puede causar problemas de salud tanto en seres humanos como en otros organismos debido a su toxicidad y posible efecto carcinogénico.<sup>22</sup>

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la degradación del 2,4-D, por fotocatalisis heterogénea, se llevó a cabo la síntesis de catalizadores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  al 0.5 y 1.0% por la técnica sol-gel a pH 3. Los productos obtenidos fueron caracterizados por espectrofotometría UV-Vis (Cary Scan) con reflectancia difusa y difracción de rayos X (difractor Siemens D500).

En la degradación con ferrato electrogenerado, se realizó la caracterización electroquímica del ferrato con estudios de Voltamperometría Cíclica (VC) usando un Potenciostato/Galvanostato BAS-Epsilon y Microscopía Electroquímica de Barrido (MEQB) en modo de retroalimentación en modo sustrato generador-tip colector (SG-TC) en un microscopio electroquímico modelo CHI910B; ambos estudios sobre electrodos de DDB (Adamant Technologies) con disoluciones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  como precursores de ferrato en  $\text{HClO}_4$ . El ferrato generado a potencial constante (2.5V) se cuantificó espectrofotométricamente a  $\lambda = 415\text{nm}$  por la técnica ABTS 2,2'azino bis (3,etilbenzotiazolina-6-sulfonato) de diamonio.<sup>23</sup>

Degradación fotocatalítica.- Una solución de 250 mL del 2,4-D de 50 mg  $\text{L}^{-1}$  (pH 3.5) con 0.6 g  $\text{L}^{-1}$  de catalizador en suspensión fueron irradiados con una lámpara que emite radiación de  $\lambda = 365\text{nm}$ .

También se realizaron pruebas de adsorción con los catalizadores sin irradiar con luz y pruebas de fotólisis sin adicionar el catalizador.

**Degradación electroquímica.** - Se llevaron a cabo degradaciones de una solución de 2,4-D de 50 mg L<sup>-1</sup> usando un electrodo de DDB como ánodo y un alambre de platino como cátodo en una celda no dividida. Los resultados se compararon con oxidación anódica. La actividad oxidante del ion ferrato también se evaluó empleando diferentes concentraciones iniciales de Fe<sup>2+</sup> (0.5, 1 y 3 mM) y de Fe<sup>3+</sup> como precursores. Estas degradaciones se realizaron a potencial constante (2.5 V) y a corriente constante (10 mA cm<sup>-2</sup>).

El seguimiento de la degradación del 2,4-D fue evaluada por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) en fase reversa con detector UV-Vis (Perkin Elmer) a 285 nm; mientras que el grado de mineralización se llevó a cabo por la determinación del carbono orgánico total (COT) en un analizador COT Shimadzu. El principal compuesto de degradación (2,4-diclorofenol), se identificó bajo las mismas condiciones de análisis que el 2,4-D, mientras que la formación de compuestos más simples como los ácidos orgánicos se evaluó por cromatografía con una columna de exclusión iónica.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Caracterización de Catalizadores.** De acuerdo con los resultados de DRX, se obtuvo la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub>, mientras que los espectros de absorción UV-Vis muestran un desplazamiento en la banda de absorción hacia la región visible en el catalizador modificado con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la tabla 1 se muestran los valores de Eg calculados a partir de los espectros de absorción UV-Vis de los sólidos.

**Caracterización electroquímica del ion ferrato.** En los estudios de VC realizados (figura 1), se

Tabla1. Valores de Eg de diferentes catalizadores.

Catalizador	Valor Eg (eV)
TiO <sub>2</sub> Degussa-25	2.95
TiO <sub>2</sub> Sol-Gel	2.92
TiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5%	2.44

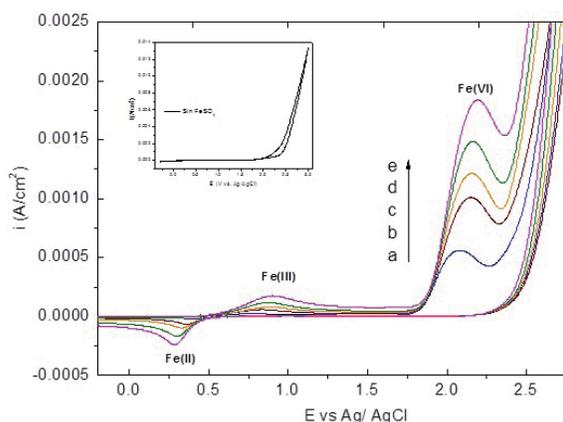


Fig.1 Voltamperometría Cíclica de FeSO<sub>4</sub> 6 mM en HClO<sub>4</sub> 0.1 M sobre un electrodo de DDB a diferentes velocidades de barrido: (a) sin FeSO<sub>4</sub>, (b) 10 mV s<sup>-1</sup>, (c) 50 mV s<sup>-1</sup>, (d) 100 mV s<sup>-1</sup>, (e) 250 mV s<sup>-1</sup> y (f) 500 mV s<sup>-1</sup>. En el inserto: perfil del electrodo en HClO<sub>4</sub> 0.1M .

observaron dos picos anódicos uno a 1.0 V y el otro entre 2.3 y 2.5V vs. Ag/AgCl, los cuales se asignan a la oxidación del Fe (II) a Fe (III) y Fe (VI) respectivamente. También se apreció una señal catódica a 0.2 V vs. Ag/AgCl que se asignó a la reducción a Fe (II). El estudio por MEQB indicó que el ion férrico inhibe la producción del ferrato. Respecto a la cuantificación de ferrato éste se electrogeneró a partir de FeSO<sub>4</sub> 0.5 mM el cual se transforma en Fe(III) y Fe(VI) como se observa en la figura 2.

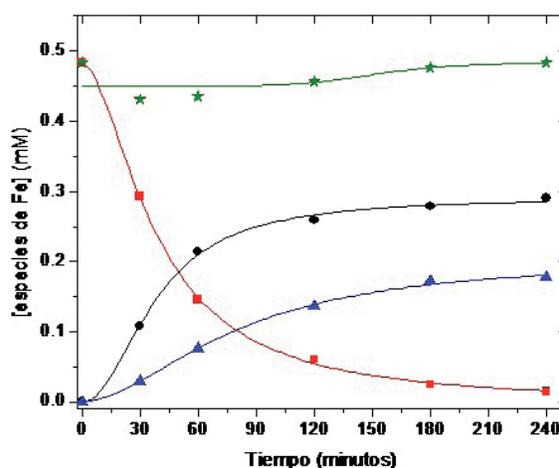


Fig. 2 Cuantificación espectrofotométrica del (■) Fe (II), (●) Fe (III) y (▲) Fe (VI) y (\*) la suma de éstos, a partir de FeSO<sub>4</sub> 0.5 mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, sobre una placa de DDB cuando se aplica un potencial de 2.5 V vs. Ag/AgCl.

Fotocatálisis Heterogénea.- De acuerdo con los resultados de la degradación fotocatalítica del 2,4-D, mostrados en la figura 3, se aprecia que la adsorción del 2,4-D con los catalizadores y la fotólisis por sí sola, prácticamente no disminuyen la concentración del herbicida. En esta misma figura, se observa que los dos catalizadores presentan una actividad semejante en cuanto al porcentaje de degradación del contaminante (96%), sin embargo, con el  $\text{TiO}_2$  se logra este porcentaje de descomposición en menor tiempo (240 min).

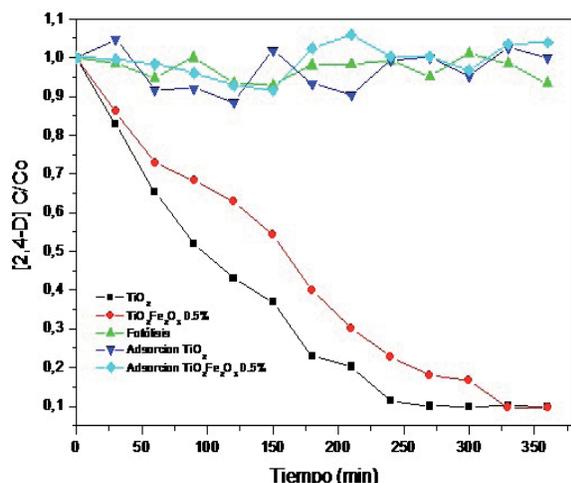


Fig. 3 Degradación fotocatalítica de una solución 50 mg  $\text{L}^{-1}$  de 2,4-D, 0.6 g  $\text{L}^{-1}$  de catalizador, radiación 365 nm de 800  $\mu\text{W cm}^{-2}$ .

Respecto a la remoción de carbono orgánico total (COT) durante el proceso fotocatalítico, se observan mayor porcentaje de remoción (60%) con el semiconductor  $\text{TiO}_2$  en comparación con el óxido modificado (figura 4). Este comportamiento se debe a la diferencia en las propiedades del catalizador mixto por la presencia del hierro que propicia otro número y tipo de sitios activos, los cuales a las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción (tipo de radiación, pH de la solución, y cantidad de catalizador) no son favorecidos. Sin embargo, hay que señalar que de acuerdo a la caracterización UV-Vis con reflectancia difusa, el catalizador modificado posee una  $E_g$  menor (2.44 eV), lo cual le da la posibilidad que bajo otras condiciones de radiación, como la solar, pueda presentar mejor actividad.

Durante el seguimiento de la reacción de degradación de 2,4-D por CLAR se observó un intermediario de la degradación, el cual se identificó

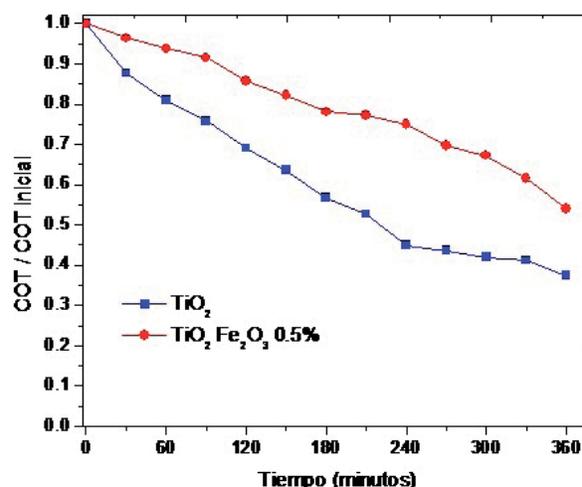


Fig. 4 Remoción del carbono orgánico total en la degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores sintetizados

como: 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF), uno de los compuestos más reportados en la degradación del 2,4-D en tratamientos fotocatalíticos<sup>4</sup> y en otras tecnologías<sup>11,12</sup>. La formación del 2,4-DCF durante el proceso fotocatalítico, comienza a evolucionar hasta una concentración máxima en aproximadamente 4 horas y después disminuye gradualmente. La concentración más alta de 2,4-DCF se obtiene con el catalizador sin dopar. Otros intermediarios formados en la degradación fotocatalítica de 2,4-D fueron identificados como es el caso del ácido fórmico que se identificó en el cromatograma a un tiempo de retención de 14.07 min.

Degradación electroquímica.- Se aplicó un potencial de celda de 2.5 V, el cual además de oxidar a la molécula de 2,4-D evita la polimerización sobre el ánodo, favorece la formación de radicales hidroxilo y genera al mismo tiempo al ion ferrato en el medio de reacción. La figura 5 muestra la cinética de degradación del 2,4-D cuando se genera el ferrato y se compara contra la oxidación anódica, apreciándose que la formación del ferrato mejora la degradación del herbicida. Por otro lado, se observa que a medida que aumenta la concentración de la sal ferrosa añadida, disminuye la velocidad de eliminación del 2,4-D y esto puede deberse a que un exceso de iones ferroso actúan como secuestrantes de los radicales  $\text{HO}\cdot$  y además provocan una mayor concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en disolución lo que conlleva a inhibir la formación del ión ferrato.

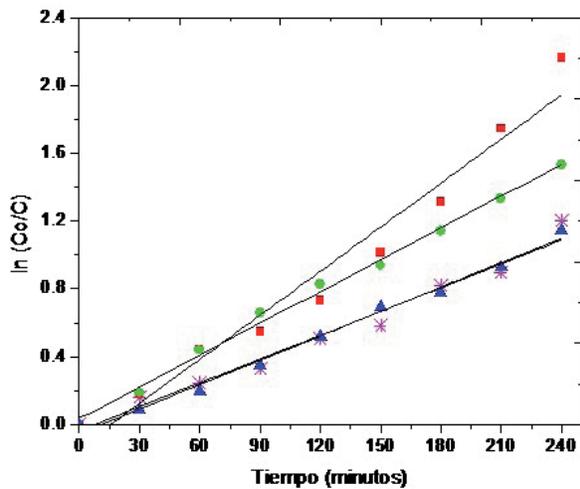


Figura 5. Cinética de degradación de una solución de 2,4-D 50 mg L<sup>-1</sup> con ferrato electrogenerado a partir de una sal ferrosa y aplicando un potencial de 2.5 V. (\*) sin hierro (oxidación anódica), (▪) Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM, (•) Fe<sup>2+</sup> 1.0 mM y (▲) Fe<sup>2+</sup> 3.0 mM.

La remoción de COT mostró un comportamiento similar entre las diferentes condiciones de reacción y se logró remover aproximadamente un 30%. El compuesto 2,4-DCF fue también uno de los principales intermediarios identificados y la velocidad de formación del 2,4-DCF fue mayor cuando se genera el ion ferrato; y se observó que conforme avanza la reacción de descomposición aproximadamente a los 150 minutos, la concentración de 2,4-DCF disminuyó notablemente. Se identificaron además algunos ácidos orgánicos de cadena corta por cromatografía de líquidos de exclusión iónica, tales como: ácido maleico (tr = 8.2 min), málico (tr = 9.4 min), acético (tr = 14.9 min), oxálico (tr = 6.9 min) y fórmico (tr = 13.6 min) donde se observaron diferencias en la evolución de estos ácidos cuando se forma el ion ferrato en comparación a la oxidación anódica, lo que indica que el poder oxidante del ferrato propicia una ruta de degradación mas eficiente.

También se observó que el proceso de electrogeneración de ferrato se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden, como en el caso de la oxidación anódica y el proceso fotocatalítico del 2,4-D<sup>5</sup>. En la tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos de la degradación del 2,4-D por estos tres procesos, calculadas de acuerdo al modelo Langmiur-Hinshelwood. De acuerdo con estos datos, se aprecia que la oxidación del 2,4-D se vio mas favorecida con el proceso fotocatalítico usando

Tabla 2. Parámetros cinéticos de la eliminación del 2,4-D por fotocatalisis heterogénea, electro-oxidación y electrogeneración de ferrato.

Experimento	% Degradación (4 h)	k (min <sup>-1</sup> )	t <sup>1/2</sup> (min)
TiO <sub>2</sub>	89.37	1.22 x 10 <sup>-2</sup>	56
TiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.16	4.47 x 10 <sup>-3</sup>	155
0.5 %			
Oxidación anódica	70.32	4.67 x 10 <sup>-3</sup>	148
<sup>b</sup> [Fe <sup>2+</sup> ] 0.5 mM	93.12	8.66 x 10 <sup>-3</sup>	80
<sup>b</sup> [Fe <sup>2+</sup> ] 1.0 mM	78.15	6.25 x 10 <sup>-3</sup>	110
<sup>b</sup> [Fe <sup>2+</sup> ] 3.0 mM	72.58	4.80 x 10 <sup>-3</sup>	144

<sup>b</sup> Concentración de la sal ferrosa como precursor del ion ferrato

TiO<sub>2</sub> como catalizador, seguida de la degradación del herbicida con la generación de ion ferrato a partir de Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM. Sin embargo, es importante resaltar que la acción de los radicales HO• en combinación con el ferrato logra romper la molécula del 2,4-D en una mayor cantidad de intermediarios de cadena corta, tales como los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, lo que da como resultado una solución acuosa con compuestos menos tóxicos.

Otra serie de experimentos se llevaron a cabo para comparar la influencia del Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> como precursores del ferrato en la degradación de 2,4-D. Los resultados se muestran en la figura 6, donde se observa un efecto inhibitorio en la degradación cuando el precursor del ferrato es el

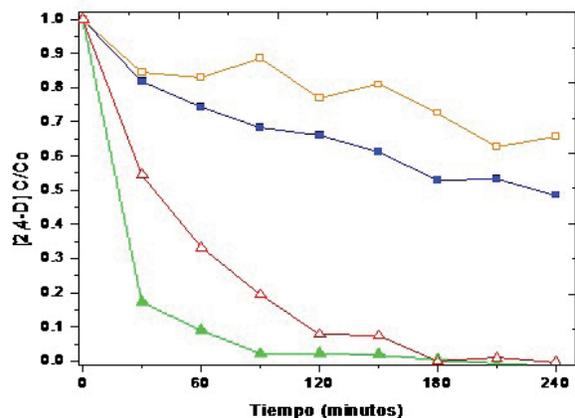


Figura 6. Descenso de la concentración normalizada de 2,4-D 50 mg L<sup>-1</sup>. A potencial constante (2.5 V) añadiendo (▪) Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM y (□) Fe<sup>3+</sup> 0.5 mM. A corriente constante (10 mA cm<sup>-2</sup>) añadiendo (▲) Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM y (Δ) Fe<sup>3+</sup> 0.5 mM.

ion férrico, esto puede ser explicado también por los resultados obtenidos por MEQB, en el que de acuerdo a este estudio, la presencia de mayores concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  inhibe el proceso de electrogeneración del ferrato.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indicaron que la descomposición del 2,4-D por la acción de los radicales hidroxilo generados en el proceso fotocatalítico depende del catalizador a utilizar y de las condiciones del proceso. Mientras que por el proceso electroquímico, la degradación del herbicida se debe a la acción del radical hidroxilo y del ion ferrato electrogenerados *in situ*. De aquí que estos procesos son viables como metodologías alternas para tratamiento de aguas contaminadas con herbicidas.

De acuerdo a los intermediarios formados por la destrucción de la molécula durante el proceso de degradación del herbicida, se encontró que la descomposición del compuesto orgánico sigue una ruta diferente según el proceso oxidativo aplicado; de aquí que, dependiendo de la finalidad del tratamiento, puede optarse por un tratamiento u otro en términos de costo, el grado de remoción de compuestos orgánicos y de toxicidad del efluente, según las características que se deseen en el agua tratada.

## REFERENCIAS

1. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* (1999) 53 pp. 51.
2. M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños Jaime Giménez, S. Esplugas. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* (2004) 47 pp. 219–256.
3. K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous phase photocatalysis: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*(2004) 43 pp. 7683-7696.
4. M. Trillas, J. Peral and X. Domènech. Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over  $\text{TiO}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*(1995) 5, Issue 4 pp.377-387.
5. V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi, and R. Gómez. Slurry photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: A comparative study of impregnated and sol-gel  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxide catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2008) pp. 193 266-270.
6. S. P. Kamble, S. P. Deosarkar, S. B. Sawant, J. A. Moulijn, and V. G. Pangarkar. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Concentrated Solar Radiation: Batch and Continuous Operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2004) 43 pp. 8178-8187.
7. J. M. Herrmann; J. Disdier, P. Pichat, S. Malato and J. Blanco.  $\text{TiO}_2$ -based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. *Applied Catalysis B: Environmental* (1998) 17 Issues 1-2 pp. 15-23.
8. F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn. Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry. *Electrochimica Acta* (2000) 45 pp. 4691–4695.
9. M. Panizza, G. Cerisola. Critical review. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* (2005) 51 pp. 191–199.
10. J. Q. Jiang. Research progress in the use of ferrate (VI) for the environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* (2007) 146 pp. 617–623.
11. Y. Lee, M. Cho, J. Y Kim, J. Yoon. Chemistry of ferrate ( $\text{Fe(VI)}$ ) in aqueous solution and its applications as a green chemical. *Industrial & Engineering Chemistry* (2004) Vol. 10 No. pp.1161-171.
12. J. M. Schreyer, L. T. Ockerman. Stability of the Ferrate (VI) Ion in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*. (1951) Vol. 23, No. 9 pp. 1312-1314.
13. J. Q. Jiang, B. Lloyd. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* (2002) 36 pp.1397.

14. Y.D. Perfiliev, E.M. Benko, D.A. Pankratov, V.K. Sharma, S.K. Dedushenko. Formation of Iron(VI) in Ozonolysis of Iron(III) in Alkaline Solution. *Inorg. Chim. Acta.* (2007) 360 pp. 2789.
15. J. Q. Jiang, C. Stanford, M. Alsheyab. The on line generation and application of ferrate (VI) for sewage treatment - A pilot scale trial. *Separation and Purification Technology* (2009) 68 pp. 227–231.
16. M. Alsheyab, J. Q. Jiang, C. Stanford. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential for wastewater treatment - A review. *Journal of Environmental Management* (2009) pp. 90 1350-1356.
17. J. Lee, D. A. Tryk, A. Fujishima and S-M. Park. Electrochemical generation of ferrate in acidic media at boron-doped diamond electrodes. *Chemical Communications* (2002) 486–487.
18. Y. Lee, S. G. Zimmermann, A. Kieu, U. Von Gunten. Ferrate (Fe(VI)) Application for Municipal Wastewater Treatment: A Novel Process for Simultaneous Micropollutant Oxidation and Phosphate Removal. *Environmental Science and Technology* (2009) 43 pp. 3831–3838.
19. C. He, X. Zhongli, V. K. Sharma, S. Yuli. Elimination of Sludge Odor by Oxidizing Sulfur-Containing Compounds with Ferrate (VI). *Environmental Science and Technology* (2009) 43 pp. 5890–5895.
20. Y. Lee, I-H. Um and J. Yoon. Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation. *Environmental Science and Technology* (2003) 37 pp. 5750-5756.
21. Industry Task Force II on 2,4-D Research Data, Issue Backgrounder WHAT IS 2,4-D? [www.24d.org](http://www.24d.org) consultado 14/10/09.
22. International Agency for Research on Cancer. Chlorophenoxi herbicides. IARC Monographs Supplement (1987) 7 pp. 156-160.
23. Y. Lee, J. Yoon, U. von Gunten. Spectrophotometric determination of ferrate (Fe (VI)) in water by ABTS. *Water Research* (2005) 39 pp. 1946–1953