



CIENCIA XVUANL
ANIVERSARIO

Degradación de un herbicida en medio acuoso mediante la generación *in situ* de especies oxidantes

M. VILLANUEVA RODRÍGUEZ*, J. M. PERALTA HERNÁNDEZ*, A. HERNÁNDEZ RAMÍREZ*



Uno de los recursos más importantes a nivel mundial es el agua; en México, aproximadamente 77% de este recurso se emplea en la agricultura,¹ actividad en la que, debido al incremento en la demanda de alimentos, se promueve el uso de productos agrícolas, como fertilizantes y plaguicidas, los cuales, en ocasiones, debido al poco control sobre su uso y disposición, originan un problema ambiental. Dentro de los plaguicidas se encuentran los herbicidas, de los cuales el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) es ampliamente utilizado para el control de hierbas dicotiledóneas.² Este herbicida causa problemas de salud tanto en humanos como en otros seres vivos, por su toxicidad y posible efecto carcinogénico.³

A fin de reducir el impacto de contaminantes orgánicos, se ha desarrollado una serie de tratamientos oxidativos, entre éstos los procesos avanzados de oxidación (PAO), que se basan en la formación de especies oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), el cual posee un elevado poder oxidante ($E^\circ = 2.8 \text{ V vs. ENH}$).^{4,5}

El presente artículo está basado en la investigación "Degradación de un herbicida en medio acuoso mediante la generación *in situ* de especies oxidantes", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2012, en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2012.

La fotocatalisis heterogénea pertenece a los PAOs y consiste básicamente en la activación de un semiconductor con fotones de la región ultravioleta o visible.⁶ Un semiconductor posee una región vacía de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) llamada banda de energía prohibida (E_g). Cuando la radiación aplicada al semiconductor es de energía igual o mayor a la E_g , un electrón de la BV es promovido a la BC del semiconductor, y forma así el par electrón-hueco. Los huecos formados oxidan a las especies que se encuentren presentes en el medio y oxidan al agua y producen así los radicales 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^{7,8} y de la fuente de radiación,^{9,10} entre otras, para propiciar la formación de las especies oxidantes: los huecos fotogenerados y los radicales hidroxilo.

La oxidación anódica, otro tratamiento perteneciente a los PAOs, se basa en la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ formados durante la oxidación del agua, empleando diferentes electrodos. En este proceso, uno de los principales problemas observados es la

*Universidad Autónoma de Nuevo León, FCQ.
aracely.hernandezrm@uanl.edu.mx

disminución de la actividad causada por la evolución de O_2 y la formación de películas sobre la superficie del electrodo. Los electrodos de diamante dopado con boro (DDB), por sus propiedades electroquímicas, reducen estos inconvenientes.^{11,12}

Además de los radicales hidroxilo HO \cdot , otra especie fuertemente oxidante es el ión ferrato (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 O_3 o H_2O_2 .^{13,14} El ferrato se considera un agente amigable con el ambiente, no genera residuos peligrosos, como los subproductos derivados del tratamiento con cloro.¹³ Se han observado mejores resultados conforme disminuye el valor de pH, lo que se explica por el elevado potencial de reducción del ferrato en medio ácido y la reactividad de sus especies protonadas.¹⁵⁻¹⁷ Algunas de las aplicaciones más comunes del ferrato como sal de K_2FeO_4 es su uso como agente oxidante y coagulante en tratamiento de aguas residuales y en la desinfección de agua, al inactivar algunos microorganismos patógenos. Sin embargo, las soluciones de esta sal de ferrato presentan elevada inestabilidad en solución;¹⁸ además, la síntesis de ésta resulta costosa.^{19,20} De aquí que la tendencia actual en el tratamiento con ferrato es la generación *in situ* de esta especie oxidante para la eliminación de los contaminantes.²¹

En este sentido, con base en que el ferrato se genera a partir de una sal de Fe^{2+} en medio ácido, con un electrodo de DDB,²² se aplicó la electrogeneración *in situ* de esta especie oxidante como un método para la degradación del 2,4-D^{23,24} y se comparó con la degradación del herbicida por fotocátalisis heterogénea.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la degradación del 2,4-D, por fotocátalisis heterogénea, se llevó a cabo la síntesis de catalizadores

TiO_2 y $TiO_2-Fe_2O_3$ al 0.5 y 1.0%, por la técnica sol-gel a pH3. Los productos obtenidos se caracterizaron, entre otras técnicas, por espectrofotometría UV-Vis (Lambda 12), con reflectancia difusa y difracción de rayos X (difractómetro 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 y 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 Fe^{2+} y Fe^{3+} como precursores de ferrato en $HClO_4$. El ferrato generado también al aplicar un potencial constante (2.5 V) se cuantificó, espectrofotométricamente, a $\lambda=415$ nm, por la técnica ABTS 2,2'azino bis (3,etilbenzotiazolina-6-sulfonato) de diamonio.²⁵

Pruebas de degradación

Degradación fotocatalítica. Una solución de 250 mL del 2,4-D de 50 mg L⁻¹ (pH 3.5), con 0.6 g L⁻¹ de catalizador en suspensión, se irradió con una lámpara de que emite radiación de $\lambda=365$ nm. Asimismo, 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⁻¹, con un electrodo de DDB como ánodo, y un alambre de platino como cátodo en una celda no dividida. La actividad oxidante del ión ferrato se evaluó con diferentes concentraciones iniciales de Fe^{2+} (0.5, 1 y 3 mM) y de Fe^{3+} como precursores. Estas degradaciones se realizaron tanto a potencial constante (2.5 V), como a corriente constante (5 mA

cm^{-2} y 50 mA cm^{-2}). Los resultados se compararon con oxidación anódica, es decir, sin agregar hierro.

Degradación con sal de ferrato. Para efectos comparativos, se evaluó la degradación de 2,4-D, utilizando la sal comercial de K_2FeO_4 en una relación molar de 1:5 (2,4-D: ferrato), en buffer de fosfatos/boratos (pH 9.1).

El seguimiento de la degradación del 2,4-D se evaluó por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR), en fase reversa con detector UV-Vis a 285 nm; mientras que el grado de mineralización se llevó a cabo por la determinación del carbono orgánico total (COT). El principal compuesto de degradación (2,4-diclorofenol se identificó y analizó bajo las mismas condiciones de análisis que el 2,4-D). 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 difracción de rayos X, se obtuvo la fase cristalina anatasa del TiO_2 , 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_2O_3 . En la tabla I se muestran los valores de E_g , calculados a partir de los espectros de absorción UV-vis de los sólidos.

Tabla I. Valores de E_g de diferentes catalizadores.

Catalizador	Valor E_g (eV)
TiO_2 Degussa	3.1
TiO_2 Sol-Gel	2.92
TiO_2 - Fe_2O_3 0.5%	2.44

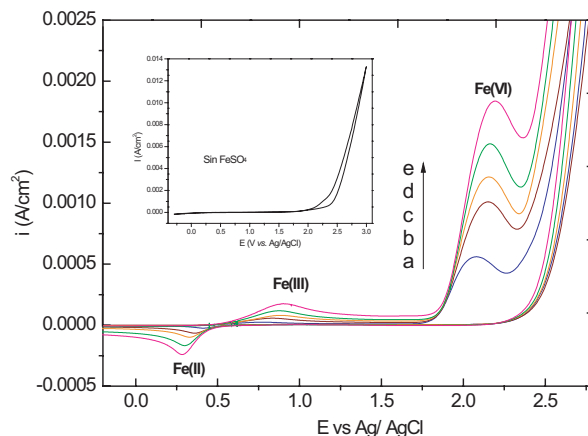


Fig. 1. Voltamperometría cíclica de FeSO_4 6 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de DDB a diferentes velocidades de barrido: (a) sin FeSO_4 , (b) 10 mV s^{-1} , (c) 50 mV s^{-1} , (d) 100 mV s^{-1} , (e) 250 mV s^{-1} y (f) 500 mV s^{-1} .

Caracterización electroquímica del ión ferrato. En los estudios de VC (figura 1) se 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). En MEQB, en el modo operativo de retroalimentación, se observó un cambio significativo en la corriente desde distancias lejanas, debido a la contribución de la formación del ión ferrato y, posiblemente, a un proceso catalítico del ferrato a Fe^{3+} y O_2 , lo cual se constató en el modo SG-TC²⁴. En cuanto a la cuantificación de ferrato, éste se electrogeneró a partir de diferentes concentraciones iniciales de Fe^{2+} , y se obtuvieron concentraciones similares de esta especie oxidante (0.2 mM).

Fotocatálisis heterogénea. De acuerdo con los resultados de la degradación fotocatalítica del 2,4-D, mostrados en la figura 2, 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 TiO_2 se logra

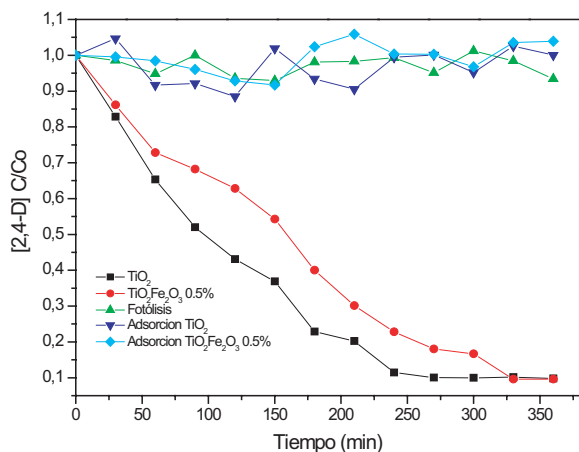


Fig. 2. Degradación fotocatalítica de una solución 50 mg L^{-1} de 2,4-D, 0.6 g L^{-1} de catalizador, radiación 365 nm de 800 mW cm^{-2} .

este porcentaje de descomposición en menor tiempo (240 min).

Por otra parte, en cuanto a los resultados de la remoción de COT, se obtuvo hasta 60% de reducción en cuatro horas. Con respecto a la remoción de carbono orgánico total (COT) durante el proceso fotocatalítico, se observa mayor porcentaje de remoción de COT con el semiconductor TiO_2 sintetizado por sol-gel, en comparación con el óxido modificado (figura 3). Este comportamiento se debe, posiblemente, 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 en las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción (tipo de radiación, pH de la solución, y cantidad de catalizador) no son favorecidos.²⁴ Sin embargo, 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.

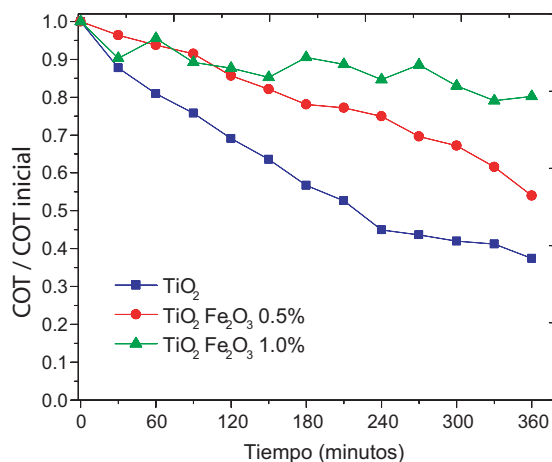


Fig. 3. Remoción del carbono orgánico total en la degradación fotocatalítica de 2,4-D, con los diferentes catalizadores sintetizados

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 como: 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF), uno de los compuestos más reportados en la degradación del 2,4-D en tratamientos fotocatalíticos²⁰ y en otras tecnologías.^{11,12} La formación del 2,4-DCF, durante el proceso fotocatalítico, comienza a evolucionar hasta una concentración máxima en aproximadamente cuatro 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 en 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 , que 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 ión ferrato en el medio de reacción. La figura 4 muestra el descenso de la concentración 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 ferrosos actúa como secuestrante de los radicales HO \cdot ,

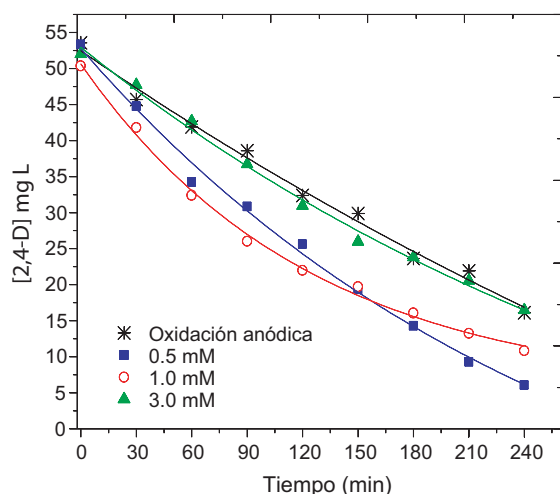


Fig. 4. Eliminación de 2,4-D 50 mg L⁻¹ con ferrato electrogenerado, a partir de una sal ferrosa, y aplicando un potencial de 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe²⁺ 0.5 mM, (○) Fe²⁺ 1.0 mM y (▲) Fe²⁺ 3.0 mM.

y además provoca una mayor concentración de Fe³⁺ en disolución, lo que inhibe la formación del ión ferrato.

La remoción de COT mostró un comportamiento similar en las diferentes condiciones de reacción, y se logró remover aproximadamente en 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 generó el ión 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), en que se observaron diferencias en la evolución de estos ácidos, cuando se forma el ión ferrato en comparación a la oxidación anódica, lo que indica que el poder oxidante del ferrato propicia una ruta de degradación más eficiente.

Asimismo, se observó que el proceso de electrogeneración de ferrato se ajusta a una cinética de pseudoprimer orden, como en el caso de la oxidación anódica y en el proceso fotocatalítico del 2,4-D.¹⁸

En la tabla II, se muestran los parámetros cinéticos de la degradación del 2,4-D por estos tres procesos, calculados de acuerdo al modelo Langmuir-Hinshelwood. De acuerdo con estos datos, se aprecia que la oxidación del 2,4-D fue más favorecida con

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

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

^b Concentración de la sal ferrosa como precursor del ion ferrato.

el proceso fotocatalítico con TiO₂ como catalizador, seguida de la degradación del herbicida, con la generación de ión ferrato, a partir de Fe²⁺ 0.5 mM. Sin embargo, la acción de los radicales HO \cdot , en combinación con el ferrato logra romper la molécula del 2,4-D en una mayor cantidad de intermediarios de cadena corta, como los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, lo que dará como resultado una solución acuosa sin compuestos tóxicos.

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, del uso 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 ión 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.

RESUMEN

En el presente estudio, se llevó a cabo la descomposición de un herbicida de uso común, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), mediante diferentes procesos que implican la generación de especies fuertemente oxidantes: los radicales hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) y el ión ferrato [FeO_4^{2-}]. Los procesos mediante los cuales se generaron dichas especies para la degradación del herbicida fueron la fotocatalisis heterogénea, la oxidación anódica y la electrogeneración del ión ferrato a partir de una sal ferrosa. Los resultados obtenidos indicaron que la descomposición del 2,4-D por la acción de los radicales hidroxilo generados en el medio, 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 hidroxilo y del ión ferrato electrogenerados *in situ*.

Palabras clave: Ferrato, Fotocatálisis, Ácido 2,4-D.

ABSTRACT

In the present study, the decomposition of a commonly used herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was carried out by different processes that involve the generation of strongly oxidizing species: hydroxyl radical ($\text{HO}\bullet$) and ferrate ion [FeO_4^{2-}]. The processes by which these species were generated for the degradation of the herbicide were heterogeneous photocatalysis, anodic oxidation, and the electrogeneration of ferrate ion from a ferrous salt. The results showed that the decomposition of 2,4-D by the action of hydroxyl radicals generated in the medium during the photocatalytic process depends on the catalyst used and the process conditions. While in the electrochemical process, degradation of the herbicide occurs due to the action of the hydroxyl radical and electrogenerated ferrate *in situ*.

Keywords: Ferrate, Photocatalysis, 2,4-D.

REFERENCIAS

1. Sistema Nacional de Información del Agua (SINA). Estadísticas del Agua en México (2008). www.conagua.gob.mx consultado 10/08/2010.
2. Industry Task Force II on 2,4-D Research Data, Issue Backgrounder WHAT IS 2,4-D? www.24d.org Consultado 14/10/09.
3. International Agency for Research on Cancer. Chlorophenoxy herbicides. IARC Monographs Supplement 7 (1987) 156-160.
4. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1999), pp. 51.
5. 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* 47 (2004) 219–256.
6. K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous phase photocatalysis: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 7683-7696.
 7. M. Trillas, J. Peral and X. Domènech. Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂ *Applied Catalysis B: Environmental* 5, Issue 4 (1995) 377-387.
 8. 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 In₂O₃-TiO₂ mixed oxide catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2008) 266-270.
 9. 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* 43 (2004) 8178-8187.
 10. J.M. Herrmann; J. Disdier, P. Pichat, S. Malato and J. Blanco. TiO₂-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* 17 Issues 1-2 (1998) 15-23.
 11. F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn. Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4691–4695.
 12. M. Panizza, G. Cerisola. Critical review. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 191–199.
 13. J.Q. Jiang. Research progress in the use of ferrate (VI) for the environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 617–623.
 14. Y. Lee, M. Cho, J.Y. Kim, J. Yoon. Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its applications as a green chemical. *Industrial & Engineering Chemistry* Vol. 10 No. 1 (2004) 161-171.
 15. Y. Lee, S.G. Zimmermann, A. Kieu, U. Von Guten. Ferrate (Fe(VI)) Application for Municipal Wastewater Treatment: A Novel Process for Simultaneous Micropollutant Oxidation and Phosphate Removal. *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 3831–3838.
 16. 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* 43 (2009) 5890–5895.
 17. 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* 37 (2003) 5750-5756.
 18. J.M. Schreyer, L.T. Ockerman. Stability of the Ferrate (VI) Ion in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*. Vol. 23, No. 9 (1951) 1312-1314.
 19. 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.* 36 (2002) 1397.
 20. 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.* 360 (2007) 2789.
 21. 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* 68 (2009) 227–231.
 22. 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.
 23. M. Villanueva-Rodríguez, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, Erick, R. Bandala, Marco A. Quiroz-Alfaro. Enhancing the electrochemical oxidation of acid-yellow 36 azo dye using boron doped diamond electrodes by addition of ferrous ion. *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1226.
 24. M. Villanueva, C. M. Sánchez, V. Montiel, E. Brillas, J. M. Peralta, A. Hernández. Characterization of ferrate ion

electrogeneration in acidic media by voltametry and scanning electrochemical microscopy. Assesment of its reactivity on 2,4-dichlorophenoxyiacetic acid degradation. *Electrochimica Acta* 64 (2012) 196– 204.

25. Y. Lee, J. Yoon, U. von Gunten. Spectrophotometric determination of ferrate (Fe (VI)) in water by ABTS. *Water Research* 39(2005) 1946-1953.

Recibido: 1 de septiembre de 2012

Aceptado: 1 de septiembre de 2012