

Resumen

Se han estudiado mediante polarografía de corriente continua (dc) y de pulso diferencial (DP), y voltametría de barrido lineal los mecanismos de reducción electroquímica de varios herbicidas y precursores s-triazínicos (sustancias de alta toxicidad). Su reducción electroquímica se produce a potenciales del orden de -900 a -1.200 mV, en medios con pH ácido, y a concentraciones sensiblemente más altas que las habituales en las aguas naturales. Este proceso es una vía válida de depuración de aguas contaminadas con estos compuestos, puesto que los productos de reducción obtenidos en los once casos estudiados pierden aromaticidad y, bien el átomo de cloro o bien el grupo tiometilo (-SCH₃) asociado a la molécula, presentando una toxicidad más baja que los compuestos de partida. Así pues, la desactivación natural de las s-triazinas de un agua podría cursar según el proceso reductor anterior, en aguas deficientes en oxígeno, con pHs ácidos y ricas en materias en suspensión. Por último, la reducción electroquímica de s-triazinas, tanto la forzada (depuración de aguas) como la no forzada en un medio acuático natural, requerirá potenciales más negativos y, de este modo, ambientes más reductores a medida que la molécula se haga más compleja.

Palabras clave:

Herbicidas s-triazínicos, polarografía DP, polarografía dc, voltametría de barrido lineal, reducción electroquímica, índices de priorización de sustancias, aguas anóxicas.

Abstract

S-triazine herbicides and parents compounds on waters: electrochemical behaviour and evaluation of their environmental fat and reductive deactivation

DP and dc polarography and linear-sweep voltammetry have been used to determine the electrochemical reduction mechanisms of two s-triazine herbicides parents compounds and nine s-triazine herbicides: all these substances can show an amountable toxicological effect. Electrochemical reduction of s-triazine diluted solutions is carried out at potentials values between -900 at -1.200 mV, and using concentrations very lower than those found in natural waters. This electroreductive process is so a capable way to treat s-triazine polluted waters, due to fact that the reduction products thus obtained reduce their aromaticity and loss, either one Cl atom, either one -SCH₃ group, showing then a lower toxicological power than these of the initial s-triazines. Natural deactivation of s-triazines in a natural water could discurr by means a reductive way, if the aquatic medium is very poor in oxygen (i.e., air), shows acidic pH and is rich in inorganic or organic suspended materials. Finally, the electrochemical reduction of s-triazines, either that used to treat polluted waters, as well as that occurred in natural waters should need potentials more negative as the molecule of herbicide is chemically more complex.

Keywords:

S-triazine herbicides, DP polarography, dc polarography, linear sweep cyclic voltammetry, electrochemical reduction, priorization index of substances, anoxic waters.

Herbicidas y precursores s-triazínicos en aguas: comportamiento electroquímico y posibilidades de su desactivación reductiva

Por: **Rafael Marín Galvín** (*, **), **José Miguel Rodríguez Mellado** (***) y **Mercedes Ruiz Montoya** (***)

(*) **Empresa Municipal de Aguas de Córdoba, S.A.**
C/ Cronista Rey Díaz, 2 • 14006 Córdoba
E-mail: rmargal@emacsa.es

(**) **Universidad de Córdoba**
Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada
Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie • 14071 Córdoba

(***) **Universidad de Huelva**
Escuela Politécnica Superior
Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica
21819 La Rábida (Huelva)

1. Introducción

La incidencia medioambiental de los plaguicidas empleados por el ser humano en general, y especialmente, las derivadas de su presencia en aguas naturales más o menos contaminadas por la acción humana, está haciendo que se le dediquen a los mismos importantes esfuerzos en investigación tanto de base como aplicada.

Empleadas en agricultura, las triazinas son herbicidas de pre- y post-emergencia que actúan obstaculizando la fotosíntesis de las plantas e impidiendo la germinación de las semillas. Varios herbicidas triazínicos (atrazina, simazina) pueden provocar tumores en animales de laboratorio, estando incluso incluidos algunos de ellos por la IARC (Agencia Internacional del Cáncer) como posiblemente carcinógenos para humanos [1,2]. Si bien su efecto toxicológico es más débil que el asociado a pesticidas organoclorados u organofosforados [2], en cualquier caso, la vigente normativa española en mate-

ria de aguas de consumo humano (RD 140/2003) [3] establece la obligatoriedad de que las aguas de consumo (aguas potables) de nuestro país no sobrepasen un valor paramétrico para todos los plaguicidas presentes en las mismas de 0,5 mg/l, o de 0,1 mg/l considerando cada compuesto individualmente. Esta normativa incluye como plaguicidas a los siguientes: insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, alguicidas, roenticidas, moluscicidas orgánicos, metabolitos, productos de degradación o reacción y productos relacionados como los reguladores de crecimiento [3].

Habida cuenta de la variedad de compuestos que responden a la definición anterior y cuya investigación en un agua sería en la práctica totalmente imposible, la norma también establece que serán las comunidades autónomas las encargadas de poner a disposición de la autoridad sanitaria y de los gestores de los abastecimientos de aguas los listados de productos fi-

tosanitarios utilizados en las campañas agrícolas de su ámbito competencial.

En Andalucía, la utilización de herbicidas S-triazínicos en cultivos extensivos de amplia implantación como el olivar ha sido norma habitual hasta 2.002, fecha en que se prohibió en concreto el uso de productos en cuya formulación entrara la simazina.

Además, el vigente Reglamento del Dominio Público Hidráulico establece objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes que puedan estar presentes en los vertidos efectuados a aguas superficiales continentales (RD 995/2000) [4] y en concreto, valores máximos de 1 mg/l para tres herbicidas s-triazínicos típicos, como son la atrazina, la simazina y la terbutilazina.

Finalmente, en el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica (RD 927/1988) [5] se tipifican las calidades exigibles a las aguas brutas superficiales destinadas a producción de aguas de consumo (aguas prepotables), indicando un valor máximo de plaguicidas totales en aguas brutas prepotables de 0,005 mg/l (o sea, 5 µg/l) para poder utilizar un agua dada como fuente de producción de agua de consumo humano.

Lo dicho justifica la importancia dada a estos compuestos en el campo de la producción y control analítico de aguas (naturales, residuales y de consumo humano), lo que hizo en su momento que se desarrollara una línea de investigación en el Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la UCO, en colaboración con Emacsa, acerca del estudio electroquímico de sustancias con alto poder toxicológico o alta incidencia ambiental negativa, que ha dado lugar ya a varios trabajos anteriores a éste [6-10,17-24]. Especial atención se le ha prestado a los herbicidas s-triazínicos (triazinas) y compuestos afines y precursores.

Desde la óptica ambiental, todas las triazinas son sustancias problemáticas dada su escasa solubilidad en agua, su elevada persistencia en suelos y sedimentos de cauces hídricos, y su alta capacidad de adsorción sobre arcillas y materiales carbonosos. Suelen bioacumularse a lo largo de la cadena trófica especialmente en frutas y aceites vegetales, pudiendo acceder desde estos alimentos al ser humano. En las aguas naturales, las triazinas pueden ser degradadas a compuestos menos tóxicos mediante reacciones fotolíticas oxidativas que los transforman en alquil-derivados, además del concurso microbiano, bien bacteriano (pseudomonas y corynebacterium) o bien fúngico (aspergillus, fusarium, penicilium) [1,11].

Las triazinas son contaminantes relativamente comunes de las aguas, normalmente a nivel de trazas en aguas superficiales y subterráneas de América y de Europa. Así, los niveles de prometrina y otros alquilderivados triazínicos afines en aguas naturales no suelen exceder normalmente de 50 ng/l (alrededor de 10^{-9} M) [2,6,10].

Se han llevado a cabo numerosos estudios a escala de laboratorio sobre la degradación química de s-triazinas con diferentes métodos: ozonización [12], irradiación UV catalizada con TiO_2 [13], peróxido de hidrógeno [14], sales férricas [15] o reactivo de Fenton [16]. Todos ellos indicaron que el papel de los radicales OH \cdot es decisivo en la pérdida de grupos químicos ligados al anillo de triazina. Tal cuestión también se ha abordado vía electroquímica.

La eliminación de triazinas desde un agua bruta prepotable a lo largo del proceso industrial de potabilización de aguas, no resulta especialmente complicada con el empleo de carbón activo en polvo o granular (vía filtración) [2].

El presente trabajo resume una serie de trabajos previos [6-10,17-24] llevados a cabo por los autores a lo largo de varios años, sobre el

comportamiento electroquímico y posibilidades de degradación reductiva de compuestos triazínicos variados, tanto herbicidas como metabolitos posibles de los anteriores (clorados, metilados y tiometil-derivados). Con ello pretendemos presentar una visión global y general de los mismos en tres vertientes: su comportamiento electroquímico general, posibilidades de empleo de técnicas electroquímicas en la detoxificación de estos compuestos por el hombre y, por último, extrapolación de los resultados a la comprensión de su degradación reductiva no forzada en el medio acuático.

2. Compuestos S-triazínicos investigados: materiales y métodos

La Figura 1 presenta la estructura química general de todos los herbicidas triazínicos estudiados. Obsérvese que la diferencia entre unos y otros compuestos radica en la existencia o no de un átomo de cloro (-Cl) o grupo tiometilo (-SCH $_3$) en el carbono situado entre dos átomos de nitrógeno alternos (carbono superior, Figura 1), o bien en la variación en los sustituyentes enlazados a los grupos amino situados en los carbonos ubicados entre los otros átomos de nitrógeno alternos de la estructura (carbonos laterales, Figura 1).

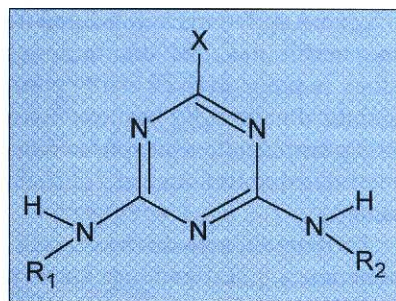


Figura 1. Estructura general de compuestos S-triazínicos.

La Tabla 1 clarifica todos los compuestos referidos los cuáles se distinguen unos de otros por sus sustituyentes químicos fijados al básico núcleo de 1,3,5-triazina. En rea-

AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

lidad, la 2,6-diaminotriazina y la 2-cloro-4,6-diaminotriazina son precursores triazínicos.

En general, todos los compuestos de la **Tabla 1** son herbicidas de pre- y post-emergencia ampliamente usados desde los años 50 del siglo pasado, siendo sustancias sólidas cristalinas, ligeramente solubles en agua, en una escala entre 5 y 500 mg/l, exhibiendo por el contrario una moderada solubilidad en líquidos orgánicos [1,11]. La **Tabla 2** presenta un resumen de algunas características químicas y campos usuales de aplicación agrícola de los compuestos estudiados.

Todos los reactivos empleados en nuestros estudios fueron de Merck grado analítico, a excepción de los herbicidas que fueron de Polyscience y calidad cromatográfica (para HPLC). Como electrolitos soporte para el trabajo a $\text{pHs} < 1,2$ se emplearon disoluciones de H_2SO_4 , utilizando entonces la función de acidez H_0 como medida del pH [9,25]; entre pHs 2 y 8 se emplearon disoluciones 0,1 M en ácidos acético y fosfórico. Por último, para $\text{pHs} > 8$ se emplearon disoluciones de bicarbonato sódico.

Dado que se hubo de trabajar con disoluciones stock de los productos en etanol, el pH de estas disoluciones fue corregido en función del contenido de etanol final de las disoluciones [6,9,10]. En este sentido, y a causa de la baja solubilidad de los herbicidas, las disoluciones stock se prepararon en etanol puro, siendo almacenadas hasta su uso a 4°C y empleándose después en las medidas disoluciones al 1-2 % en etanol.

La fuerza iónica de todas las disoluciones investigadas se ajustó a 0,3 M con NaCl sólido, y el pH se fijó con ayuda de NaOH sólido. Las disoluciones se purgaron antes de las medidas con nitrógeno purificado y la temperatura del sistema de medida se ajustó a 25°C . Siempre los potenciales medidos se refieren al electrodo de "Ag/AgCl/KCl saturado".

Tabla 1

Compuesto	Nombre químico	X	R ₁	R ₂
DT	2,6-diamino, 1,3,5-triazina	-H	-H	-H
CIDT	2-cloro-4,6-diamino, 1,3,5-triazina	-Cl	-H	-H
Simazina	6-cloro-2,4-dietilamino, 1,3,5-triazina	-Cl	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃
Atrazina	6-cloro, 2-dietilamino, 4-isopropilamino, 1,3,5-triazina	-Cl	-CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃) ₂
Propazina	2-cloro, 4,6-diisopropilamino, 1,3,5-triazina	-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂
Desmetrina	2-isopropilamino, 4-metilamino, 6-tiometil, 1,3,5-triazina	-SCH ₃	-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂
Simetrina	2,4-dietilamino, 6-tiometil, 1,3,5-triazina	-SCH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃
Ametrina	2-etilamino, 4-isopropilamino, 6-tiometil, 1,3,5-triazina	-SCH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃) ₂
Prometrina	2,4-diisopropilamino, 6-tiometil, 1,3,5-triazina	-SCH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂
Terbutrina	2-etilamino, 4-terbutilamino, 6-tiometil, 1,3,5-triazina	-SCH ₃	-CH ₂ CH ₃	-C(CH ₃) ₃
Dimetametrina	2-etilamino, 4-(1,2-dimetil)propilamino, 6-tiometil, 1,3,5-triazina	-SCH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃

Tabla 1. Herbicidas y precursores triazínicos: estructura y nombre químico [1,9,11].

Tabla 2

Compuesto	P. fusión	Solub. Agua	pK _a	Empleo	Persistencia en suelo
DT	329-315 °C	-	3,5	Sin uso herbicida	-
CIDT	-	-	1,2	Sin uso herbicida	-
Simazina	225-227 °C	6,2 mg/l	1,7	Olivar	80-100 días
Atrazina	175,8 °C	33 mg/l	1,7	Maíz, caña de azúcar, café, vid, horticultura	35-50 días
Propazina	212-214 °C	5 mg/l	1,7	Zanahorias, sorgo	80-100 días
Desmetrina	84-86 °C	580 mg/l	4,1	Berzas, ajos, puerros, coníferas, césped	3 meses
Simetrina	82-83 °C	450 mg/l	4,1	Plátanos, remolacha	27 días
Ametrina	84-85 °C	200 mg/l	4,1	Plátanos, piñas, te, Cacao, café, cítricos	Menos de 1 mes
Prometrina	118-120 °C	33 mg/l	4,0	Algodón, girasol, legumbres, patatas	40-90 días
Terbutrina	104-105 °C	22 mg/l	4,3	Legumbres, patatas, cereales, cítricos	3-10 semanas
Dimetametrina	65 °C	50 mg/l	4,0	Arroz	Menos de 1 mes

Tabla 2. Herbicidas y precursores triazínicos: propiedades químicas y empleo [1,11].

Los registros polarográficos DP y de se realizaron utilizando un sistema electroquímico computerizado CAEM modelo SEA-1210, equipado con un electrodo capilar de trabajo Metrohm 6-1220.000, relleno con mercurio triplemente destilado. El tiempo de goteo fue de 1 s y la velocidad de barrido de 2 mV/s. En polarografía DP la amplitud del pulso se fijó en -15 mV y su duración en 50 ms. Por otro lado, las medidas voltamétricas emplearon un electrodo de gota pendiente de Mineral (Polonia). Finalmente, los registros DP se analizaron siguiendo el método de ajuste ya referido en otros trabajos previos [1,9,26], mientras los registros voltamétricos se convolucionaron para obtener mayor claridad a la hora de obtener parámetros electroquímicos útiles.

3. Resultados y discusión

3.1. Estudio electroquímico

3.1.1. Precursores triazínicos (DT y CIDT)

Todas las triazinas y precursores estudiados experimentan un equilibrio ácido-base que afecta a su nitrógeno piridínico, con valores de pK entre 1,2 y 4,3 (Tabla 2) [1,11]. Por ello, en la práctica totalidad de las aguas naturales ($\text{pH} > 1,2$) la forma del compuesto que se hallará será la no protonada [2], situación que podría cambiar en aguas residuales ácidas o aguas naturales contaminadas con vertidos ácidos.

La 2,6-diaminotriazina (en adelante, DT) es el precursor triazínico más simple, y su estudio se ha realizado en el rango de pH comprendido entre H_2SO_4 2,25 M y $\text{pH} = 11$. En medio muy ácido presentó, tanto en polarografía dc como DP, picos de adsorción sobre el electrodo siendo muy difícil la obtención de información polarográfica. En cambio, entre pH 4 y 7 se obtuvieron dos ondas en dc y dos picos en DP, los segundos de los cuáles disminuían en intensidad con el aumento de pH, desapareciendo a $\text{pH} = 11$ (Figura 2).

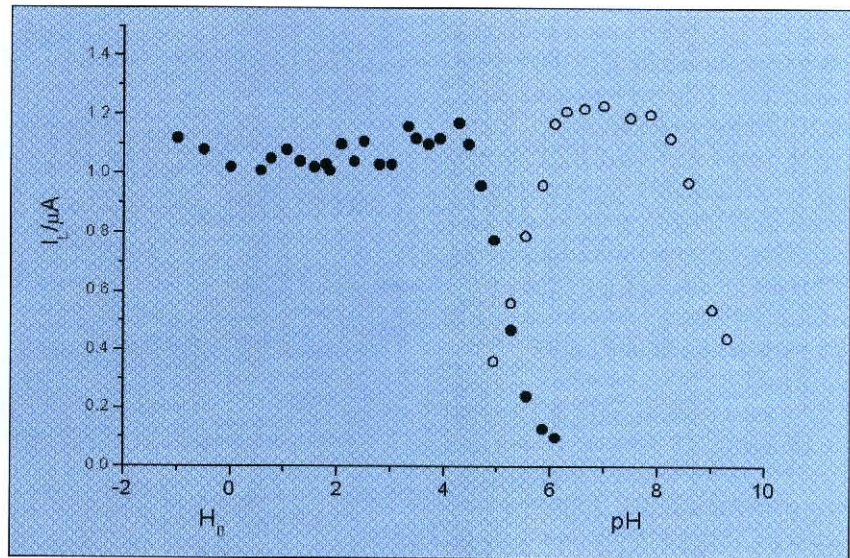


Figura 2. 2,6-diamino-1,3,5-triazina, concentración 2×10^{-4} M. Polarografía dc, variación de la corriente límite con el pH: (○) 1ª onda, (●) 2ª onda

La variación de las intensidades de las dos ondas/picos indican su relación con un equilibrio ácido-base experimentado por el compuesto antes del proceso de reducción. Tal reacción de protonación en el nitrógeno piridínico es común al resto de compuestos y precursores s-triazínicos.

La información polarográfica obtenida en nuestros estudios, dependencia de potenciales de onda media (E1/2), de pico (EP), variación de intensidades de corriente y de pico (i1/2, IP), valores del parámetro "b", etc., indican que el proceso de reducción, de la forma protonada del compuesto, es de primer orden con respecto a la concentración de DT y que la reducción está controlada por la difusión del compuesto en el medio de reacción. Esta cuestión también se corrobora por voltametría lineal de barrido, cuyos registros confirman que el número total de electrones involucrados en el proceso reductivo es de 2, y que el proceso es irreversible. Por otro lado, la dependencia de los EP con el pH permiten deducir que el orden de reacción con respecto al ion H^+ para el primer pico es de 2 por debajo de $\text{pH} = 4$, 3 por encima de $\text{pH} = 4$ y, finalmente, de 1 para el proceso reductivo correspondiente al segundo pico de reducción.

Dado que el pK del DT es de 3,5 (Tabla 1), para $\text{pH} < \text{pK}$ ($\text{pK} = 3,5$) existirá el DT protonado que podrá experimentar el proceso reductivo, mientras que para $\text{pH} > 3,5$ el compuesto deberá protonarse previamente a la reducción. Con todos estos datos y otros disponibles en bibliografía se puede establecer el mecanismo de reducción del compuesto estudiado, que sería el siguiente para la primera onda/pico ($\text{pH} < 4,0$):

1) protonación del compuesto; 2) entrada de un e^- (electrón) y formación de un anión; 3) entrada de otro e^- y un ion H^+ ; 4) finalmente, una nueva protonación para generar un compuesto de más baja aromaticidad y de fórmula estructural, $(\text{H}^+\text{N})\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$.

Para la segunda onda/pico ($\text{pH} > 4,0$) partiendo de la molécula no protonada de DT, se tendría:

1) entrada de un e^- y generación de un anión radical; 2) protonación para formar un compuesto menos aromático; 3) finalmente, entrada de otro e^- y un ion H^+ para formar el mismo compuesto obtenido en la primera onda/pico, pero en este caso no protonado, $\text{N}_3\text{C}_3\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$.

Dado que las s-triazinas poseen un átomo de cloro en su estructura, un precursor válido de las mismas puede ser el anterior pero clorado,

en este caso, la 2-cloro-4,6-diaminotriazina (en adelante, CIDT). Este compuesto sólo presenta una onda de reducción en polarografía dc entre H_2SO_4 2,25 M y pH=10. Entre pH 3,5 y 6 la onda solapa con la descarga del electrolito de fondo, variando la corriente límite mucho con el pH del medio, de forma que a partir de pH=6 desciende su intensidad, desapareciendo la onda por encima de pH=8.

Por otro lado, el E1/2 de la onda no varía con la acidez del medio para pH<1,0, haciéndose más negativo a partir de este pH, y observándose un cambio en la pendiente de la gráfica E1/2 vs pH por encima de pH>5,5. De forma similar al anterior compuesto, las curvas i-t y los registros voltamétricos indican la ocurrencia de fenómenos de adsorción sobre el electrodo. En cuanto al número de e⁻ involucrados en el proceso reductivo total es de 4 por molécula de reactivo.

Los estudios mediante polarografía DP del CIDT, y su resolución mediante la aplicación del algoritmo correspondiente a procesos de primer orden ya comentados en otros trabajos previos a éste [26], demuestran que el pico DP único obtenido o la onda dc, en realidad se resuelven en tres picos relacionados, siendo el pico 1 de adsorción, y los picos 2 y 3 de reducción, cuyas intensidades varían con el pH. De la información obtenida de los registros dc, DP, y voltagramas, así como de las variaciones de potenciales y corrientes con el pH, la concentración de reactivo, y otros datos polarográficos, podemos establecer el mecanismo de reducción del compuesto, distinto del expuesto para el DT.

- Para pH<pK (pK=1,2):
 - 1) entrada de un e⁻ al CIDT ya protonado; 2) segunda entrada de otro e⁻ para formar un anión; 3) finalmente, una doble protonación y la entrada de otros dos e⁻ que expulsan al átomo de cloro del CIDT, para formar el nuevo compuesto, $C_3N_3H_3(NH_2)_2$.

El comportamiento polarográfico de simazina, propazina y atrazina es muy similar

- Pico 2, pH>pK:
 - 1) protonación de la molécula; 2) entrada de un e⁻; 3) segunda protonación; 4) segunda entrada de un e⁻ y pérdida del átomo de cloro, para formar un compuesto nuevamente aromático de la forma, $^+C_3N_3H_2(NH_2)_2$ (A).
- Pico 3, pH>pK, cuyo proceso se inicia en el compuesto reseñado más arriba:
 - 1) protonación y entrada de un e⁻ en (A); 2) segunda protonación para generar un catión radical; 3) segunda entrada de un e⁻ y formación de un compuesto no clorado y menos aromático, de la forma, $^+C_3N_3H_4(NH_2)_2$.

En resumen, los compuestos finales de la reducción polarográfica son esencialmente idénticos para DT y CIDT, y la presencia del átomo de Cl varía los potenciales del proceso. Así, valores de unos -1.050 mV (frente al electrodo de Ag/AgCl/KCl sat.) sirven para obtener la reducción a pH=3 de la DT y valores de -900 mV la del CIDT, pero a un pH muy inferior (1,0), tanto directamente desde la disolución como una vez adsorbidos sobre el electrodo de mercurio. Asimismo, la reducción electroquímica de los precursores triazínicos genera compuestos no clorados y de una más baja aromaticidad, lo que reduce notablemente su poder toxicológico, como se infiere de los valores de los

índices de prioridad de sustancias con propiedades toxicológicas establecidos por un Comité de Expertos de la Unión Europea [27].

3.1.2. Compuestos triazínicos clorados

El comportamiento polarográfico de simazina, propazina y atrazina es muy similar. En el rango de pH -1,0 a 5,0 se observan en polarografía DP uno o dos picos polarográficos de reducción en función del pH, en cualquier caso sólo un pico por encima de pH=0, pico que desaparece a pHs superiores a 4 [6,8]. Los análisis de los polarogramas anteriores llevados a cabo mediante los métodos de ajuste usualmente aplicados en nuestro laboratorio, a fin de establecer los mecanismos de reacción de los compuestos sometidos a estudios polarográficos, indican que cada pico polarográfico corresponde a la suma de cuatro picos unitarios que identificaremos desde el 1 al 4 siguiendo el orden de incremento en el valor negativo de los potenciales medidos por el equipo.

Los picos 2 y 3 presentan intensidades mucho más grandes que los picos 1 y 4, siendo a su vez el pico 3 el de más alta intensidad relativa, y suponiendo el pico 2 unos 2/3 de la intensidad del anterior. Los valores del parámetro polarográfico "b", así como la dependencia de iP con la concentración de herbicida para los picos 2 y 3, y la independencia en el caso de los picos 1 y 4, indican que los dos primeros corresponden al proceso electroquímico mientras que los dos segundos corresponden a procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo de trabajo.

Establecido que el número total de e⁻ involucrados en el proceso reductivo es de 4, los picos 2 y 3 corresponden a procesos parciales de captura de dos e⁻ por molécula de herbicida. Por otro lado, del valor de E_p (picos 2 y 3) se infiere que la reducción de propazina se da a potenciales unos 50 mV más negativos que para simazina, situándose la atrazina en una situación interme-

dia, por lo cual la reducción vía electroquímica será más difícil a medida que la molécula herbicida sea más voluminosa (la comparación con la atrazina es más difícil por la distorsión del pico obtenido debido a su alta adsorción sobre el electrodo). Además, el cambio en las pendientes de las representaciones de los potenciales de pico con el pH del medio alrededor de $\text{pH}=1,5$ para los tres herbicidas, indica que existe un cambio del orden de reacción respecto al ion H^+ a este valor de pH.

Las evidencias electroquímicas obtenidas apoyan la hipótesis de que el pico 2 corresponde a un proceso global irreversible bi-electrónico unido a la disociación de un ion H^+ desde la forma protonada del herbicida, y la posterior eliminación de un ion Cl^- .

Así pues, el mecanismo de reducción propuesto para estos herbicidas estaría compuesto por:

1) captura de $1 e^-$ por la molécula protonada; 2) nueva protonación; 3) segunda entrada de $1 e^-$ y la eliminación de un ion Cl^- . Todo esto supondría la formación de un compuesto intermedio del tipo, $^+\text{HC}_3\text{N}_3\text{NHR}_1\text{NHR}_2\text{H}$, siendo " R_1 y R_2 " los establecidos en la **Tabla 2** para cada compuesto. Además, si el $\text{pH}>1,7$ el herbicida debiera protonarse para ser reducido, y si el $\text{pH}<1,7$ no.

Para el pico 3, obtenido a potenciales más negativos, el producto anterior sería nuevamente reducido mediante un nuevo proceso global bi-electrónico irreversible, y a través de los procesos elementales siguientes:

1) captura de $1 e^-$ simultánea a la de un ion H^+ ; 2) segunda captura de otro e^- ; 3) finalmente, una segunda entrada de otro ion H^+ , para dar lugar al compuesto final no aromático y no clorado, $^+\text{HC}_3\text{N}_3\text{N}_3\text{NHR}_1\text{NHR}_2\text{H}_3$.

El estudio voltamétrico sirve para evaluar la adsorción de estas moléculas sobre el electrodo de trabajo: así se obtiene que la simazina se

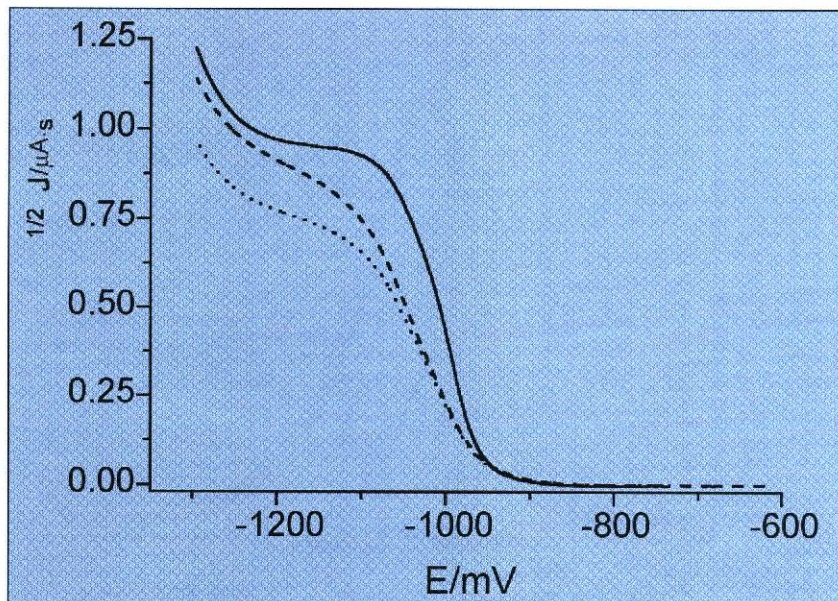


Figura 3. Adsorción de s-triazinas sobre el electrodo. Intensidad de corriente de voltagramas deconvolucionados a $\text{pH}=0,7$ y concentración $2 \times 10^{-4} \text{ M}$

(—) simazina; (.....) propazina; (.....) atrazina.

coloca de forma paralela al electrodo antes de su reducción, y que los otros dos herbicidas presentan diferente adsorción, según la secuencia atrazina < propazina < simazina (**Figura 3**), debido a que el mayor volumen de los grupos isopropilo dificulta el proceso adsorptivo, y a que la más baja simetría de la molécula de atrazina supone un mayor impedimento a su vez que para la propazina.

En resumen, valores de potencial de unos -1.000 mV (frente al electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat.}$) son adecuados para obtener la electroreducción a $\text{pH}=3$ de los tres herbicidas estudiados tanto directamente desde la disolución como una vez adsorbidos sobre el electrodo de mercurio, situación en la que el herbicida más simple estructuralmente está favorecido. Asimismo, la reducción electroquímica de los herbicidas genera compuestos no clorados y de una más baja aromaticidad.

3.1.3. Compuestos triazínicos tiometilados

La reducción polarográfica de desmetrina, simetrina, ametrina, prometrina, terbutrina y dimetame-

trina en el rango de acidez estudiado, que comprende desde disoluciones de ácido sulfúrico $2,25 \text{ M}$ hasta $\text{pH}=6,0$, presenta tanto en polarografía dc como DP una sola onda o pico de reducción fuertemente distorsionado. Esta onda o pico decrece en su intensidad hasta desaparecer por encima de $\text{pH}=4-6$ en todos los casos estudiados.

La fuerte distorsión de la onda en polarografía dc hace que muchos de los datos obtenidos para la clarificación del mecanismo de reducción se basen en los resultados registrados en polarografía DP. Así pues, usando el método de ajuste aplicado en nuestro laboratorio [26] para deconvolucionar estos polarogramas, se comprobó que cada pico podía descomponerse en tres, designados por 1, 2 y 3 en función de su aparición a medida que se progresa hacia potenciales más negativos. Los picos 2 y 3 son los picos principales, con una intensidad mucho mayor que la del pico 1 (ejemplo, prometrina en **Figura 4**). Todos los potenciales de pico, E_p , evolucionaron hacia potenciales más negativos a medida que el pH del medio incrementa.

Por otro lado, las corrientes de los tres picos polarográficos decon-

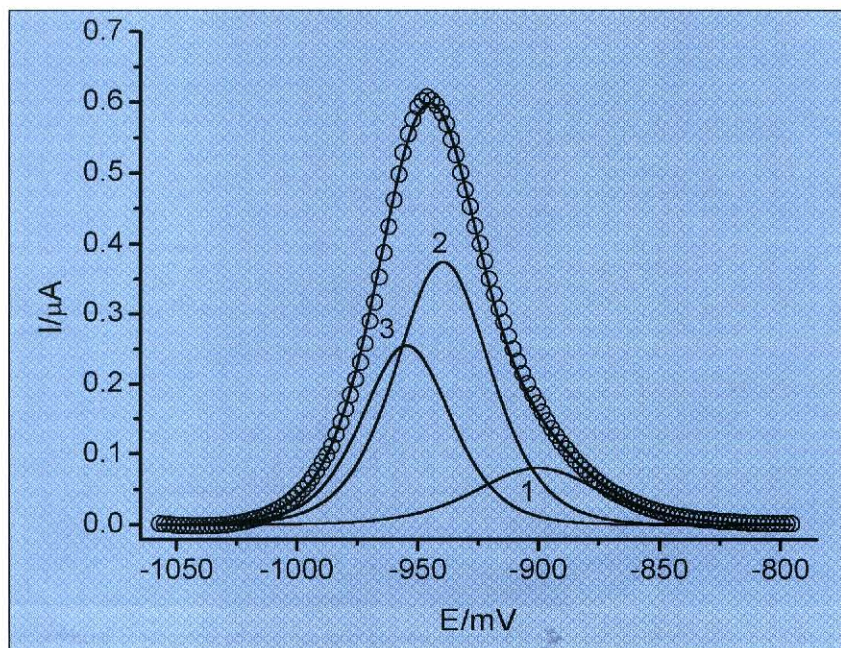


Figura 4. Prometrina, concentración 2×10^{-4} M y $\text{pH}=2,5$. Deconvolución de polarogramas DP.

volucionados, IP, presentaron un máximo alrededor de $\text{pH}=3,5$, decreciendo a partir de aquí y perdiéndose a partir de $\text{pH}=6,0$. Además, los valores del parámetro polarográfico "b", así como la dependencia de IP de los picos con la concentración de herbicida indicaron que el pico 1 correspondía a procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo de trabajo, mientras que los picos 2 y 3 correspondían al proceso electroquímico reductivo.

El número de e^- involucrados en el proceso reductivo para los tres compuestos se obtuvo mediante comparación de polarogramas dc de simazina y propazina en similares condiciones, y los de los herbicidas ahora estudiados, resultando ser de 4 por molécula de reactivo. Por su parte, la relación de áreas de los picos 2 y 3 indicaron que cada pico correspondía a un proceso bi-electrónico elemental distinto; al mismo tiempo, el aumento del área del pico 2 y el descenso paralelo de la del pico 3 al aumentar el pH del medio, indicaban que la especie reducida al potencial del pico 3 involucraba una reacción química.

Todo lo anterior, además de otros parámetros e informaciones electro-

químicas obtenidas en nuestro estudio demostraban que el mecanismo de reducción de los tres herbicidas a valores de pH inferiores al pK de protonación del anillo triazínico ($\approx 4,0$) se producía en varios pasos:

1) una primera reducción bi-electrónica del herbicida protonado con captura de 2 iones H^+ para formar un intermedio activo no aromático del tipo, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_2(\text{SCH}_3)(\text{NHR}_1)(\text{NHR}_2)\text{H}^+$, que podría evolucionar a su vez de dos formas posibles y simultáneas, 2) bien perdiendo el grupo metiltio ($-\text{SCH}_3$) y experimentando una nueva reducción bi-electrónica, y una nueva captura de otros dos iones H^+ para dar lugar al compuesto del tipo, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3(\text{NHR}_1)(\text{NHR}_2)\text{H}^+$, 3) bien experimentando la reducción bi-electrónica, con la captura de 2 iones H^+ y la pérdida del grupo metiltio para generar el mismo compuesto anterior.

Por otro lado, para valores de $\text{pH} > \text{pK}$ de protonación del anillo triazínico, la evolución tanto de iL de la onda global en polarografía dc, como la de IP del pico global en polarografía DP para valores de $\text{pH} > 4,0$ en forma de curva de disociación ácido-base, indicaban cla-

ramente que en esta zona de pH otra nueva reacción de protonación intervenía en el mecanismo de reducción. De esta forma, del valor del orden electroquímico de reacción con respecto al ion H^+ que era de 2, así como de la dependencia de EP con el pH y de otros parámetros polarográficos, se puede deducir que el esquema reaccionante para los picos polarográficos 2 y 3 correspondería a:

- Pico 2: 1) protonación del herbicida; 2) reducción mono-electrónica y entrada de otro ion H^+ para generar un catión radical inestable; (c) nueva reducción mono-electrónica seguida de una nueva captura de otro ion H^+ para generar finalmente un compuesto del tipo, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{HSCH}_3)(\text{NHR}_1)(\text{NHR}_2)\text{H}^+$
- Pico 3: Partiendo del compuesto anterior se produciría una nueva reducción mono-electrónica con la captura de dos iones H^+ , para generar un catión radical que pierde el grupo metiltio y que después de otra reducción mono-electrónica.

Resumiendo, la reducción electroquímica de tiometil s-triazinas, en disolución diluida (alrededor de 10^{-4} M) puede llevarse a cabo operando con electrodo de mercurio, a potenciales de -1.100 mV y a valores de pH de 3,0 o más bajos. En función de los sustituyentes presentes en los grupos amino los potenciales de reducción y las intensidades de los procesos reductivos varían en cierta medida pero sin una clara relación con el volumen del sustituyente, puesto que también intervienen en la facilidad con que se dé el proceso reductivo, el propio impedimento estérico de la molécula y su simetría.

3.2. Consideraciones toxicológicas

En descontaminación industrial de aguas, cualquier proceso que se evalúe, bien sea biológico, químico o electroquímico ha de cumplir ne-

cesariamente como premisas básicas las de conseguir transformar las sustancias de partida en productos con un menor potencial contaminante (bien para el ambiente, bien para el ser humano) y a un coste técnico-económico admisible. En este sentido, los productos obtenidos en la electroreducción de disoluciones diluidas de herbicidas y precursores s-triazínicos, como antes se demostró, tienen una menor aromaticidad y además, no contienen el átomo de cloro o del grupo químico tiometilo (-SCH₃) presente en los compuestos de partida. Habría que establecer si esta circunstancia los convierte en menos tóxicos para el ser humano y, por extensión, menos nocivos ambientalmente que los compuestos iniciales.

Este tipo de estudios pueden abordarse mediante los denominados ensayos de patogenicidad-biotoxicidad. Los más utilizados son los que emplean bacterias fluorescentes, bacterias aerobias, el conocido Test de Ames (*Salmonella typhimurium*), o ensayos que utilizan organismos más desarrollados, como la *Daphnia Magna* o incluso peces [2,30]. El fundamento es simple: observar y cuantificar la respuesta ante compuestos concretos o mezclas de ellos de poblaciones de organismos sometidos a estos potenciales contaminantes. Con estos ensayos se obtienen parámetros como la CL₅₀-24 horas (o DL₅₀) que sería la concentración de compuesto que inactiva o mata al cabo de 24 horas al 50 % de una población biológica original. Variando el tiempo de respuesta, las dosis aplicadas y tipología de organismos empleados, se obtienen completas secuencias "toxicológicas" de compuestos de interés. Extrapolando estos datos al ser humano, se consigue evaluar la toxicidad de estos compuestos para las personas.

Como se comentó anteriormente, una Comisión de Expertos de la Unión Europea [27] recogió en 1998 un completo informe sobre un centenar de sustancias ordenadas

por dos criterios de potencialidad tóxica: toxicidad e índice de prioridad, que se expresan como dos números opuestos. A un valor más bajo de toxicidad, corresponde un valor más alto de índice de prioridad, indicándose que las sustancias más tóxicas serían aquellas con más bajos valores de toxicidad y más altos de índices de prioridad. La **Tabla 3** presenta algunas sustancias recogidas en el informe referido.

Compuesto	Toxicidad	Índice prioridad
Propazina	51	12,56
1,3-diclorobenceno	35	16,32
1,3,5-triclorobenceno	11	24,23
Simazina	6	29,51
Atrazina	5	34,15

Tabla 3. Potencial tóxico para algunas sustancias [6,8].

Se observa que propazina es menos tóxica que simazina y atrazina, y que si incrementa el número de átomos de cloro de una molécula lo hace su toxicidad

Se observa que propazina es menos tóxica que simazina y atrazina, y que a medida que se incrementa el número de átomos de cloro de una molécula lo hace su toxicidad (caso de triclorobencenos con respecto a diclorobencenos). Además, en el informe se establece que los derivados no aromáticos de s-triazinas, como la des-etil y des-isopropil atrazi-

na son menos tóxicos que la atrazina de partida.

Dado que no se dispone de datos de toxicidad de productos de electroreducción de s-triazinas, pero que siempre son compuestos menos aromáticos que los de partida y sin átomos de cloro (o grupos tiometilo), es razonable postular que su toxicidad será más baja. Por lo tanto, la vía reductiva, efectivamente, es un método capaz para la destoxificación de s-triazinas.

Otra cuestión de interés es la de la minimización en la cantidad de mercurio a emplear en el proceso electroquímico, o mejor, su supresión total la cual, en principio, podría ser drásticamente reducida empleando un electrodo de carbón (vitrificado o amorfo) con una lámina electro-depuesta sobre él de pocos átomos de metal de espesor. Así, el electrodo de carbón actuaría sólo como conductor eléctrico y la reducción se daría en la delgada lámina de mercurio depositada sobre su superficie [18,28] lo cual reduciría fuertemente la peligrosidad ecoambiental del proceso. En este sentido, se está investigando en nuestro Departamento la utilización de recubrimientos con metales respetuosos con el medio ambiente (como por ejemplo, bismuto) que reducirían a cero la incidencia ambiental del proceso. Además, también serían válidos electrodos de trabajo de otros metales nobles como platino y oro, opción sin duda más recomendable para este tipo de tratamientos depuradores, si bien más desfavorable económicamente.

En este sentido, recientes referencias bibliográficas hablan del empleo de electrodos de acero o diamante dopado con boro, de indudable utilidad en el campo de la depuración industrial de aguas. Además, los electrodos de acero generarían por su propia corrosión electroquímica sales de Fe²⁺ con alto poder coagulante, ampliamente usadas convencionalmente en coagulación-floculación industrial de aguas [2,30].

Por otro lado, el cálculo del coste económico del proceso electroreductivo requeriría de las consiguientes investigaciones a escala de laboratorio, semi-industrial después e industrial por último. Como ejemplo ilustrativo, la depuración electroquímica de aguas contaminadas con materia orgánica (que puede ser utilizable para caudales de hasta unos 50 m³/h) [29], supondría, para caudales del orden de 100 m³/d y dependiendo de la corriente aplicada al sistema, un coste total comprendido entre 30 y 45 / m³ (algo más bajo para electrodos de acero al carbono que para electrodos de diamante dopado con boro) [29], lo que nos indica el orden de magnitud en el que estaría un tratamiento electroquímico de descontaminación de aguas residuales contaminadas con s-triazinas.

En este tipo de técnicas, el tipo de electrodos a emplear, superficie y geometría de los mismos, densidad de corriente empleada y potenciales, caudales a depurar y tipo de contaminante específico (si bien esto importaría menos por ser la corriente eléctrica un "reactivo" poco selectivo) así como la adsorción específica de los contaminantes sobre cada tipo de electrodo estudiado serían los parámetros clave a considerar.

Para finalizar este apartado, ha de indicarse a tenor de nuestras investigaciones con s-triazinas, que a medida que la molécula de herbicida se hace más voluminosa, y por tanto, más compleja químicamente, las condiciones de la electroreducción se hacen más severas requiriendo potenciales de reducción más negativos. Así, la dificultad en la reducción seguiría la secuencia práctica aproximada siguiente (los potenciales de reducción son muy próximos):

DT < CDT < atrazina < simazina < propazina < ametrina < simetrina < prometrina < desmetrina < dimetametrina < terbutrina.

Como conclusión, en las condiciones experimentales ya reseñadas

genéricamente en el apartado anterior, la vía reductiva puede ser una opción posible de destoxificación de aguas contaminadas con s-triazinas antes del vertido de éstas a cauces públicos, bien continentales bien marítimos.

3.3. Consideraciones ambientales

Si consideramos ahora el aspecto estrictamente natural, la destoxificación de los herbicidas y precursores s-triazínicos estudiados se produce habitualmente, según numerosas referencias bibliográficas, mediante un mecanismo oxidativo fotoquímico en aguas bien iluminadas y oxigenadas (aguas superficiales y

La vía reductiva puede ser una opción posible de destoxificación de aguas contaminadas con s-triazinas antes del vertido de éstas a cauces públicos

someras) para producir alquil-derivados de baja incidencia toxicológica. También existe la posibilidad de que estos contaminantes abandonasen el medio acuático libre mediante su metabolización por algunos microorganismos heterótrofos aerobios (cepas de pseudomonas), o por ciertas bacterias corinneformes aerobias (*corynebacterium*). Además, en estas aguas bien oxigenadas, los compuestos triazínicos incluso podrían servir de sustrato alimentario para ciertos hongos acuáticos de procedencia terrestre como los *fomicetos aspergillus* y *penicilium*, y *fusarium* [1,2].

Con respecto al proceso fotooxidativo vía irradiación solar, es previsible que esta oxidación fotoquímica pudiera darse, bien fotocatalíticamente en fase heterogénea (como ocurre con el 4-clorofenol [31]), bien mediante reacciones fotoquímicas indirectas provocadas por los numerosos radicales libres generados en aguas bien iluminadas por irradiación solar, como el radical hidroxilo o los más frecuentes radicales peróxido y carbonato [31]. Tanto el proceso fotoquímico como el metabólico microbiano conducen a la rotura parcial o total (el segundo internamente en el propio microorganismo) de las triazinas, mediante la oxidación de estos compuestos. Sin duda la opción siempre más favorable será la microbiana puesto que representa la desaparición total de los contaminantes del medio.

No obstante, un mecanismo alternativo a los convencionales, y en este caso de carácter reductivo, podría ser considerado como herramienta eficaz en otros ambientes acuáticos menos comunes, pero no por ello infrecuentes, que cumplen las siguientes condiciones:

- Aguas sometidas a ambientes muy reductores, es decir, aguas con un fuerte déficit de oxígeno disuelto, anóxicas (<1,0 mg/l de O₂ disuelto) o incluso en anaerobiosis y con potenciales redox suficientemente negativos.
- Aguas con valores altos de acidez. Dado que el mecanismo reductivo, como se vio en el apartado anterior, se complica para valores de pH superiores al pK de protonación del anillo triazínico (entre 1,2 y 4,3, según compuesto concreto) puesto que la especie electroactiva es la protonada, las aguas naturales con valores de pH inferiores a los respectivos pK de cada compuesto serían las idóneas para que se diese óptimamente el proceso reductivo.
- En ambos casos, la posibilidad de que los compuestos s-triazínicos fuesen adsorbidos sobre las materias en suspensión presentes en

las aguas, tanto inorgánicas (arcillas, silicatos en general, oxihidróxidos de hierro y manganeso, compuestos fosforados) como especialmente carbonáceas (restos de materias biológicas más o menos degradadas) indudablemente favorecería el proceso reductivo, al darse simultáneamente la reducción de los compuestos tanto en fase disuelta como en fase adsorbida.

En la práctica, los entornos acuáticos naturales propicios para que se diese la vía alternativa reductiva para la destoxificación de compuestos s-triazínicos, podrían ser las aguas profundas de los lagos durante el período de estratificación térmica (latitudes templadas) y las aguas oceánicas profundas, ambas fuertemente deficitarias en oxígeno y por tanto con un notable ambiente reductor, y valores de pH usualmente en el entorno de 6, o incluso inferior. En estos ambientes, ricos en materiales en suspensión (más de 10 mg/l de materias en suspensión) o lodos y fangos depositados en el fondo de los cauces, y potenciales redox de -400 mV o más bajos [2], se daría en cierta extensión la reducción de las s-triazinas acumuladas en el agua y en los sedimentos de estos cauces acuáticos durante los períodos de mezcla térmica de estas masas de agua [2,30].

También serían ambientes propicios para la destoxificación reductiva natural de s-triazinas las aguas muy ácidas existentes, por ejemplo, en lagos de origen volcánico, como los de Japón y Filipinas, los cuáles presentan normalmente valores de pH inferiores a 2, o incluso las aguas profundas de lagos y ríos sometidos a procesos severos de lluvia ácida (especialmente en Escandinavia y América del Norte, donde se pueden medir valores de pH del orden de 4 o incluso de 3,5 u. pH).

En todos estos ambientes acuáticos caracterizados por la carencia o ausencia de oxígeno disuelto, pHs ácidos y presencia abundante de materiales orgánicos o inorgánicos

*La eficiencia
destoxificadora
de los procesos
oxidativos debe ser
superior a la
del proceso reductivo*

en suspensión, el mecanismo de la desactivación reductiva de s-triazinas, cuyas concentraciones serían en estos casos varios órdenes de magnitud inferiores a las empleadas en nuestros estudios de laboratorio, podría ayudar de forma no forzada a la regeneración natural de estos ambientes contaminados (casual o causalmente) por la acción del hombre, incluso como una fase previa al posterior proceso fotooxidativo, que entonces podría afectar a los subproductos formados vía reductiva, previsiblemente más fácilmente oxidables (o metabolizables vía microbiana) que los compuestos triazínicos de partida.

Como resumen de los resultados presentados podríamos suponer el esquema global del comportamiento de las s-triazinas que acceden a un medio acuático, como el siguiente:

- Entrada de s-triazinas vía escurrimientos de terrenos agrícolas (más raramente como vertidos directos) a un medio acuático.
- Oxidación fotolítica mediante la irradiación solar de las s-triazinas, o
- Metabolización microbiana de s-triazinas en medios aerobios (bacteriana y fúngica).
- Acumulación adsorptiva de s-triazinas no fotooxidadas o metabolizadas en sedimentos y materias en suspensión del fondo del medio natural.

- Reducción electroquímica en fase disuelta o adsorbida de las s-triazinas en la zona profunda, desoxigenada y con pHs ácidos de estos medios acuáticos.

Téngase en cuenta que los productos químicos formados en los procesos degradativos fotoquímicos, microbianos y reductivos no son los mismos, y que sin duda, la eficiencia destoxificadora de los procesos oxidativos debe ser superior a la del proceso reductivo. Todo esto hace que la comprensión de la evolución y destino final de cualquier sustancia contaminante que llegue a los medios acuáticos, deba seguir siendo investigada dada la multitud de factores que concurren en estas dinámicas.

4. Conclusiones

La reducción electroquímica de disoluciones diluidas de herbicidas y precursores s-triazínicos (once compuestos) es posible a potenciales del orden de -900 a -1.200 mV, a pHs ácidos (entre 2 y 4 dependiendo del compuesto), y a concentraciones varios órdenes de magnitud más altas que las usualmente encontradas en las aguas naturales.

Los productos de reducción obtenidos en los once casos estudiados pierden aromaticidad y, bien el átomo de cloro o bien el grupo metilto (-SCH₃) asociado a la molécula, presentando así una más baja toxicidad que las s-triazinas de partida, con lo que la vía reductiva puede ser una opción eficaz de destoxificación de aguas contaminadas por estos compuestos, si bien debe investigarse previamente el uso de electrodos alternativos al de mercurio.

La desactivación natural de s-triazinas presentes en aguas naturales, además de la ruta fotooxidativa convencional en aguas bien iluminadas y oxigenadas, podría cursar según el proceso reductivo antes referido, siempre cuando se trate de aguas deficitarias en oxígeno, con pHs ácidos y ricas en materias (inorgánicas o carbonadas) en suspensión.

Por último, la reducción electroquímica de s-triazinas, tanto la forzada (depuración de aguas) como la no forzada en un medio acuático natural, requerirá potenciales más negativos y, de este modo, ambientes más reductores (potenciales redox más bajos) a medida que la molécula se haga más compleja.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de la Junta de Andalucía (Grupo de Investigación FQM-0198) y la DGICYT (Proyecto BQU-2000-0904-C02-01).

6. Bibliografía

- [1] R. Pérez Morales. Caracterización electroquímica y espectroscópica de compuestos s-triazínicos: precursores de herbicidas de la familia de la atrazina. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba (2002).
- [2] R. Marín Galvín. Físicoquímica y Microbiología de los Medios Acuáticos. Tratamiento y Control de Calidad de Aguas. Ed. Díaz de Santos, Madrid, (2003).
- [3] RD 140/2003 de 7-2-2003, BOE 45, de 21-2-2003, aprobando los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- [4] RD 995/2000, de 2-6-2000, BOE 147, de 20-6-2000, fijando objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y modificando el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.
- [5] RD 927/1988, de 29-7-1988, BOE 209, de 31-8-1988, aprobando el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica.
- [6] R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, y M.J. Higuera. Tecnología del Agua, 199 (2000) 25.
- [7] R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado y M. Angulo Lucena. Actas de las XV Jornadas Técnicas de la Asociación Andaluza de Abastecimientos de Aguas y Saneamiento, <http://www.asociacion-asa.es/ModuloIV/Jornadas/56/MARIN> (2001).
- [8] R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, M.J. Higuera and M. Ruiz Montoya. Bulletin of electrochemistry, 17 (2) (2001) 49.
- [9] J.M. Rodríguez Mellado, R. Marín Galvín, M.J. Higuera and M. Ruiz Montoya. Electrochemical reduction of triazine herbicides and parent compounds, in Trends in Heterocyclic Chemistry, vol. 8, Ed. Council of Scientific Research Integration, Trivadrurum (INDIA) (2002).
- [10] R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, y Matilde Angulo Lucena. Tecnología del Agua, 221 (2002) 49.
- [11] M^{ra}. José Higuera Camacho. Contaminantes antropogénicos del medio ambiente: comportamiento electroquímico de herbicidas s-triazínicos. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba (2003).
- [12] J. Rivera, D. Fraisse, F. Ventura, J. Caixach, A. Figueras and J. Guardiola. Fresenius A. Anal. Chem., 328 (1987) 577.
- [13] E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Parmauro, O. Zerbini and M. Tosato. Environ. Sci. Technol., 24 (1990) 1559.
- [14] F.J. Beltrán, M. González y P. Álvarez. Ingeniería Química, 330 (1997) 161.
- [15] R.A. Larson, M.B. Schlauch and K.A. Marley. Food Chem., 39 (1991) 2057.
- [16] M.A. Scott, W.J. Hickey and R.F. Harris. Environ. Sci. Technol., 29 (1995) 2083.
- [17] M.J. Higuera, M. Ruiz Montoya, R. Marín Galvín and J.M. Rodríguez Mellado. J. Electroanal. Chem. 474(2) (1999) 174.
- [18] R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, M.J. Higuera and M. Ruiz Montoya. Bull. of Electrochem., 17 (2) (2001) 49.
- [19] M.J. Higuera, M. Ruiz Montoya and J.M. Rodríguez Mellado. Electrochem. Commun., 1 (1999) 184.
- [20] R. Pérez, R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, y M. Ruiz Montoya. J. of the Electrochemical Society, 149 (8) (2002) E306.
- [21] R. Pérez, R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, y M. Ruiz Montoya. J. of the Electrochemical Society, 150 (8) (2003) E389.
- [22] M. Higuera, M. Ruiz Montoya, R. Marín Galvín y J.M. Rodríguez Mellado. Some aspects on the electrochemical behaviour atrazine and propazine on mercury electrodes. Bulletin of Electrochemistry, 19 (11) (2003) 513.
- [23] R. Marín Galvín, M. Angulo and J.M. Rodríguez Mellado. Europ. Water Pollut. Control, 5 (1995) 27.
- [24] R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado and M. Ruiz Montoya. Europ. Water Management, 51 (4) (1998) 61.
- [25] R.G. Bates. Determination of pH. Theory and practice. Ed. John Wiley, New York (1973).
- [26] J.M. Rodríguez Mellado. Electrochem. Commun., 2 (2000) 612 y referencias citadas allí.
- [27] Comisión de Expertos de la Comisión Europea. Dirección general XI: Medioambiente, Seguridad Nuclear y Protección Civil. Priorización de sustancias peligrosas para el medioambiente hídrico. Reunión de Expertos. Bruselas. Documento de trabajo M0207WD3, (1998).
- [28] E. Sahlin, D. Jagner y R. Ratanaohpas. Anal. Chim. Acta, 346 (1997) 157.
- [29] P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato y M.A. Rodrigo. Química e Industria, 50 (9) (2003) 574.
- [30] R. Marín Galvín. Análisis de Aguas y Ensayos de Tratamiento: Principios y Aplicaciones. Ed. GPESA, Barcelona, (1995).
- [31] J.M. Rodríguez Mellado y R. Marín Galvín. Físicoquímica de Aguas, Ed. Díaz de Santos, Madrid (1999).