

Modelización cinética de la degradación fotoquímica de benomilo

Raquel Ibarz, Alfonso Garvín, Jordi Pagán, Albert Ibarz*
Departament de Tecnologia d'Aliments, XaRTA-UTPV. Agrotecnio Center,
Universitat de Lleida. Av. Rovira Roure, 191. 25198 Lleida (Spain)

Kinetic modeling of photochemical degradation of benomyl

Modelització cinètica de la degradació fotoquímica de benomil

Recibido: 23 de junio de 2014; aceptado: 12 de diciembre de 2014

RESUMEN

En muchos zumos de frutas y soluciones acuosas aparecen restos de plaguicidas que pueden resultar peligrosos para la salud de los consumidores, por lo que es necesario realizar tratamientos de eliminación de estos compuestos tóxicos. En el presente trabajo se presenta la aplicación de un tratamiento fotoquímico con radiación UV para eliminar benomilo (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) en solución acuosa a pH = 4, utilizando una lámpara de mercurio de media presión. Se presenta una modelización cinética de la fotodegradación, obteniendo que los resultados experimentales se ajustan de modo adecuado a una ecuación de primer orden. Se ha observado que la concentración inicial de benomilo en la solución acuosa no influye en la constante global de fotodegradación. A pesar de que el benomilo puede hidrolizarse para formar benzimidazol-2-il carbamato de metilo (MBC), la etapa fotoquímica predomina sobre la de hidrólisis en la desaparición de benomilo del medio acuoso.

Palabras clave: benomilo, fotodegradación, plaguicida, radiación UV.

ABSTRACT

Many fruit juices and aqueous solutions contain pesticide residues that can be hazardous to the health of consumers. In these cases, it is necessary to apply some treatment in order to eliminate these toxic compounds. In the present work a photochemical treatment with UV radiation has been applied to eliminate benomyl (methyl [1-[(butylamino)carbonyl]-1H-benzimidazol-2-yl]carbamate) in aqueous solution at pH = 4 using a mercury lamp medium pressure. A Photo-degradation kinetics model is presented, obtaining that the experimental data fit a first order

equation. It has been observed that the initial concentration of benomyl in the aqueous solution does not affect the overall photodegradation constant. Although benomyl can be hydrolyzed to methyl benzimidazol-2-ylcarbamate (MBC), the photochemical step predominates over hydrolysis benomyl disappearance.

Keywords: benomyl, photo-degradation, pesticide, UV radiation.

RESUM

En molts sucs de fruita i solucions aquoses apareixen pesticides que poden afectar la salut del consumidor, i això fa que sigui necessari realitzar tractaments d'eliminació d'aquests components tòxics. En aquest treball es presenta l'aplicació d'un tractament fotoquímica amb radiació UV per eliminar benomil (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) en una solució acosa a pH = 4., utilitzant una làmpada de mercuri de mitja pressió. Es presenta una modelització cinètica de la fotodegradació, obtenint que les dades experimentals s'ajusten de forma adequada a una equació de primer ordre. S'ha observat que la concentració inicial de benomil en la solució aquosa no influeix en la constant global de fotodegradació. Malgrat que el benomil pot hidrolitzar-se per formar bencimidazol-2-il carbamat (MBC), l'etapa de degradació fotoquímica predomina per sobre de la d'hidròlisi en la desaparició de benomil en medi aquós.

Paraules clau: benomil, fotodegradació, plaguicida, radiació UV.

*Autor para correspondencia: aibarz@tecal.udl.cat; Tel.: (34) 973 702555

INTRODUCCIÓN

El benomilo (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) es un fungicida sistémico utilizado para controlar diversas plagas previo a la cosecha de una amplia variedad de frutas y hortalizas. Es un plaguicida estable en medios secos; sin embargo, en medio acuoso se descompone dando lugar a carbendazima y n-butilisocianato (Calmon y Sayag, 1976).

El benomilo es persistente en el medio ambiente, pudiéndose fijar en el suelo y en las superficies de las frutas y hortalizas. A modo de ejemplo, cuando este plaguicida se aplica sobre césped su vida media es de tres a seis meses, mientras que en suelo desnudo perdura de seis a doce meses (www.rap-al.org).

Tanto el benomilo como la carbendazima, formada en la hidrólisis del primero, son tóxicos, pudiendo producir toxicidad hepática, toxicidad en el desarrollo (como malformaciones en los ojos del feto y en el cerebro), efectos en la reproducción al disminuir la fertilidad, habiéndose encontrado una disminución del tamaño de los testículos y de glándulas adicionales de los machos de ratas tratadas con benomilo a una dosis de 1 mg/kg/día durante 4 meses. Además, tanto el benomilo como la carbendazima son considerados posibles cancerígenos para las personas (EPA, 2002).

Muchas frutas, previo a su almacenamiento bajo frigoconservación, son tratadas con benomilo para evitar problemas de crecimiento de hongos. Debido a ello y a los tratamientos previos en los campos de cultivo, las frutas están impregnadas de este plaguicida, y como su persistencia suele ser levada, si estas frutas se utilizan en la elaboración de zumos y derivados, muy probablemente el benomilo pasará al producto final. De hecho, en 655 muestras de zumos de naranjas, de diferentes puntos de Estados Unidos, se encontraron 21 plaguicidas diferentes, siendo los más frecuentes benomilo y carbendazima, seguidos de imazalil y tiabendazol (EFSA, 2011). Se ha encontrado que la presencia de plaguicidas en zumos de frutas con pulpa es significativamente más elevada que en los zumos frescos naturales, lo que se atribuye a la preconcentración de la pulpa durante el proceso de producción, que posteriormente es añadida a los zumos (Bedendo et al., 2012). Debido a que una gran cantidad de zumos presentan valores de pH comprendidos entre 3,5 y 4,2, en el presente trabajo se pretende estudiar la degradación de benomilo en soluciones acuosas con un pH de 4. En este estudio se presenta el posible mecanismo de fotodegradación, lo que permite obtener una ecuación cinética de primer orden, en la que se tiene en cuenta el efecto de la hidrólisis que experimenta el benomilo.

Modelo de Irradiación

Cuando se irradia una solución con una radiación electromagnética, una parte de la radiación incidente es absorbida por la solución. La capacidad de absorber la radiación se puede conocer definiendo la absorbancia como el logaritmo de la relación entre la potencia de radiación incidente (P_0) y la transmitida (P). Según se tome la base de logaritmos se obtiene dos tipos de definiciones de absorbancia:

$$A_{10} = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{y} \quad A_e = \ln \frac{P_0}{P} \quad (1)$$

Generalmente, la absorbancia que puede medirse con los espectrofotómetros es A_{10} ; sin embargo, en las ecuaciones que rigen los modelos de absorción se utiliza A_e . La relación entre ambas absorbancias es:

$$A_e = \ln 10 \cdot A_{10}$$

Lambert-Beer propusieron una relación lineal entre la absorbancia a una determinada longitud de onda y la concentración de la sustancia que absorbe la radiación, de modo que se cumple:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot d_s \quad (2)$$

donde A_λ es la absorbancia a la longitud de onda λ , ε_λ es el coeficiente de extinción molar a la misma longitud de onda, C es la concentración de la sustancia absorbente de la radiación y d_s es la longitud de paso (camino óptico) de la luz a través de la solución.

Considerando la ley de Lambert-Beer y A_e , para cada longitud de onda, la energía radiante (P_λ) que alcanza un determinado punto (x, y, z) en el interior de la solución que procede de una fuente de radiación (lámpara) a la misma longitud de onda ($P_{0,\lambda}$) para un punto específico de la fuente, se puede expresar como:

$$P_\lambda(x, y, z) = P_{0,\lambda} \exp(-\varepsilon_\lambda C d_s) \quad (3)$$

donde $P_{0,\lambda}$ es la energía radiante emitida a la longitud de onda λ por un punto específico de la lámpara radiante, estando definida por:

$$P_{0,\lambda} = \frac{P_\lambda / L}{4\pi d^2} \quad (4)$$

en la que P_λ es la potencia de radiación total emitida por la lámpara a la longitud de onda λ , L es la longitud de la lámpara y d es el radio de la esfera definida por el punto emisor de la lámpara como centro de la esfera y el punto irradiado de la solución (x, y, z).

En el caso de un fotorreactor plano con una lámpara cilíndrica, si se considera el modelo de emisión esférico (Falgout et al., 2011b), la energía radiante que alcanza un determinado punto en el interior de la solución a partir de la energía emitida por la lámpara entera es (Figura 1):

$$I_{\lambda,L}(x, y, z) = \int_{y_L=y_0}^{y_L=y_0+L} \frac{P_\lambda / L}{4\pi d^2} \exp(-\varepsilon_\lambda C d_s) dy_L \quad (5)$$

donde d_s es el camino óptico que debe atravesar la luz en el interior de la solución e y_L es la coordenada que define cada punto específico de la lámpara.

La potencia radiante absorbida por cada uno de los puntos del interior de la solución es:

$$P_{abs,\lambda}(x, y, z) = P_{\lambda,L}(x, y, z) \cdot \varepsilon_\lambda \cdot C \quad (6)$$

La potencia radiante total absorbida por el volumen total de la solución a una longitud de onda λ es:

$$P_{abs,\lambda} = \int_{x=0}^{x=A} \int_{y=0}^{y=B} \int_{z=0}^{z=C} \varepsilon_\lambda C \frac{P_\lambda}{4\pi L} \int_{y_L=y_0}^{y_L=y_0+L} \frac{\exp(-\varepsilon_\lambda C d_s)}{d^2} dy_L dx dy dz \quad (7)$$

donde

$$d^2 = (x_0 - x)^2 + (y_L - y)^2 + (z_0 + z)^2; \quad d_s = \frac{z}{\sin \beta}; \quad \sin \beta = \frac{z_0 + z}{d} \quad (8)$$

ecuación que se debe calcular mediante métodos numéricos. La potencia de radiación total absorbida es la suma de $P_{abs,\lambda}$ para todas las longitudes de onda en las que la emisión de la lámpara coincide con la absorción de la solución.

$$P_{abs}(V) = \sum_{\lambda} P_{abs,\lambda} \quad (9)$$

Dividiendo por el volumen, la energía radiante total absorbida por unidad de volumen se obtiene dividiendo por el volumen de reacción:

$$P_{abs} = \frac{P_{abs}(V)}{V} \quad (10)$$

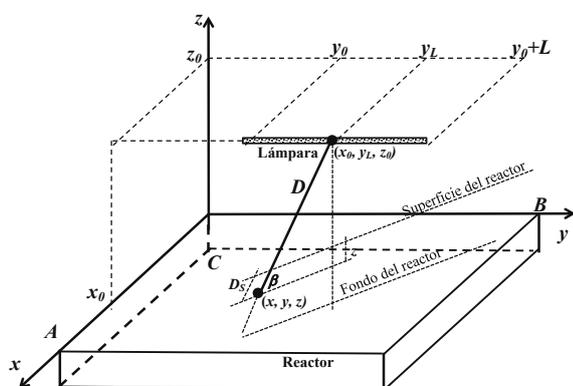
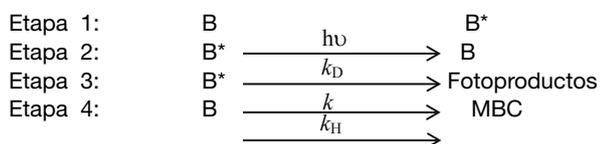


Figura 1. Esquema de un fotoreactor plano

Cinética de fotodegradación de benomilo

El mecanismo cinético de degradación fotoquímica de benomilo es el propuesto en un trabajo anterior (Ibarz et al., 1996). Se supone un mecanismo en cuatro etapas, en una primera etapa la molécula de benomilo (B) absorbe la radiación incidente para pasar a un estado excitado (B^*). Esta molécula excitada puede volver a su estado fundamental, o bien degradarse para dar fotoproductos. A estas tres etapas se añade una de hidrólisis del benomilo, que en medio ácido conduce a la formación de carbendazima (MBC – bencimidazol-2-il carbamato de metilo).



La energía absorbida por unidad de volumen por el benomilo en la primera etapa del mecanismo propuesto (P_{abs}) posee unidades de einsteins (mol de fotones) por unidad de volumen y unidad de tiempo, y se puede calcular de acuerdo con el modelo de radiación descrito anteriormente:

$$P_{abs} = \sum_{\lambda} P_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} C_B \quad (11)$$

Suponiendo estado pseudo-estacionario para el intermedio excitado (B^*), se obtiene que la velocidad intensiva de reacción para el benomilo se puede expresar como:

$$r_B = -K_B P_{abs} - k_H C_B \quad (12)$$

En la que K_B es una constante adimensional que depende de k , k_D y k_H de modo que:

$$K_B = 1 - \frac{k_D}{k + k_D} = \frac{1}{1 + \frac{k_D}{k}} \quad (13)$$

De acuerdo con el mecanismo propuesto, la constante K_B representa el rendimiento cuántico de la fotodegradación global, es decir los moles de benomilo degradados por mol de fotones (einstein) absorbidos.

Si el tratamiento fotoquímico se lleva a cabo en un reactor perfectamente agitado de volumen V , trabajando en discontinuo, al realizar un balance de benomilo se obtiene:

$$\frac{dC_B}{dt} = -K_B P_{abs} - k_H C_B \quad (14)$$

La potencia de radiación absorbida (P_{abs}) depende de la concentración de benomilo (C_B) en la solución reactante. Se puede definir una función de radiación (k_R), que sea la relación entre la potencia de radiación absorbida y la concentración:

$$k_R = \frac{P_{Abs}}{C_B} \quad (15)$$

Al introducir la ecuación 15 en la 14 se obtiene:

$$\frac{dC_B}{dt} = -(K_B k_R + k_H) C_B \quad (16)$$

La función radiación puede variar a lo largo del proceso de radiación. Sin embargo, si k_R no presenta una variación muy grande, se puede tomar un valor medio aproximadamente constante y la ecuación 16 se puede integrar, obteniendo:

$$C_B = C_B^0 \exp(-m_B t) \quad (17)$$

donde:

$$m_B = K_B k_R + k_H \quad (18)$$

Como se observa en la ecuación 17, a partir del mecanismo cinético propuesto, la degradación fotoquímica del benomilo se puede ajustar a un modelo cinético de primer orden, con una constante global de fotodegradación m_B .

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las muestras a irradiar. Se prepararon dos soluciones acuosas de benomilo a pH 4, con un contenido en pesticida de 25 y 40 mg/L. Para ello, se pesó la cantidad adecuada de benomilo y se disolvió en 25 mL de metanol, esta solución se llevó a un matraz aforado de 1 L y se enrasó con la solución tampón. Para la preparación de las soluciones tamponadas se utilizaron mezclas de ácido cítrico 0,1 M y Na_2HPO_4 0,2M.

Tratamiento con radiación UV. El tratamiento fotoquímico con radiación UV es similar al descrito por Falguera et al. (2011), que esencialmente consiste en una cámara oscura que contiene el tanque de reacción y la lámpara UV. La muestra a irradiar, consistente en 800 mL de solu-

ción de benomilo, se coloca en un tanque de metacrilato de 22x15x10 cm, donde alcanza una altura aproximada de 2,42 cm. Con el fin de controlar la temperatura de las muestras se dispone de un sistema de refrigeración consistente en un serpentín metálico alimentado con agua fría, lo que permite mantener la temperatura de la muestra a un valor determinado con una diferencia máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$. Se trabajó a una temperatura de 25°C . Para asegurar que el tanque está perfectamente agitado se utilizó un agitador magnético. La fuente de irradiación es una lámpara de mercurio de media presión Philips HPM 12 (Philips, Eindhoven, The Netherlands) de 460 W de potencia nominal que emite en el intervalo de 250 a 740 nm, con una potencia real de $1,38 \cdot 10^{-3}$ einstein/s. En la Figura 2b se muestra el espectro de emisión de esta lámpara, en la que P_λ es la potencia de la misma para las diferentes longitudes de onda de emisión. La distancia entre la lámpara y la superficie de la disolución fue de 22,5 cm. Una vez encendida la lámpara, se esperó 10 minutos antes de introducir la muestra a irradiar en el interior de la cámara. Las soluciones que contenían benomilo se irradiaron, tomando muestras a intervalos de tiempo definidos. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado.

Cuantificación de benomilo. Con el fin de cuantificar el benomilo, se utilizó un equipo HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity. Se utilizó una columna utilizada de fase reversa C-18 (apolar hidrófoba) ZORBAX Eclipse Plus, de 100 mm de longitud, con un diámetro de 4,6 mm y el tamaño de partícula de la fase estacionaria es 3.5 micras. Se utilizó un detector UV a 286 nm. Como fase móvil se utilizó agua/acetonitrilo (40/60), con un caudal de 1.5 mL/min. Se inyectaron 100 μL de muestra.

Espectro de absorción. Para la obtención del espectro de absorción de benomilo se preparó una solución de 11 mg/L, realizándose un barrido de longitudes de onda entre 200 y 600 nm con un espectrofotómetro Helios Gamma (Termo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA), utilizando una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso.

pH. El pH de las muestras se midió con un pHmetro Crison micropH 2000 (Crison Instruments, S.A., Alella, España).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cálculo de la función de radiación k_R

En la Figura 2a se muestra el espectro de absorción de una solución de benomilo (11 mg/L). Se observa que entre las longitudes de onda de 250 a 310 nm, este compuesto presenta valores apreciables de absorción, existiendo dos picos con máximos para las longitudes de onda de 274,5 y 281,5 nm. Si se observa el espectro de emisión de la lámpara, existen picos que se encuentran en este intervalo de longitudes de onda, lo que indica que el benomilo quedará afectado por la emisión de esta lámpara. A partir de la Figura 2 es posible llegar a obtener los valores del coeficiente de extinción molar a aquellas longitudes de onda coincidentes del espectro de absorción de benomilo y las de emisión de la lámpara. Asimismo, es posible obtener los coeficientes de absorción a las mismas longitudes de onda, para una concentración en benomilo de 11 mg/L (Tabla 1). Los valores del coeficiente de absorción son ba-

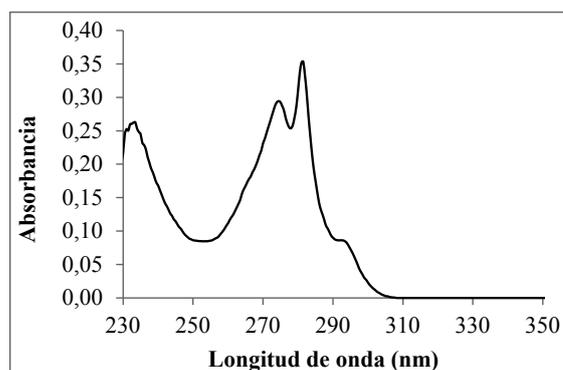
jos, lo que indica que la radiación incidente puede penetrar a través de la solución de benomilo.

Para obtener el valor de la radiación absorbida para una determinada concentración de benomilo y para cada longitud de onda es necesario resolver la ecuación 7. Para ello, se utiliza una hoja de cálculo, llevando a cabo la integración de la ecuación utilizando el método de Simpson. También es posible obtener el valor de radiación que llega a la superficie de la solución reactante, así como la que llega al fondo del reactor para una determinada concentración de benomilo. Por integración de la ecuación 7 se obtiene que a la superficie del reactor llegaba una energía radiante de 1,179 W. La cantidad de energía radiante que llega al fondo del reactor depende de la concentración de benomilo de la disolución; así, para cuando la solución contenía 50 mg/L, al fondo del reactor llegaba 0,266 W, lo que representa un 22,6% de la radiación en la superficie. La energía total que absorbía una solución de benomilo de 50 $\mu\text{g/L}$, en todo el volumen de reacción y para todas las longitudes de onda a las que absorbe el benomilo, fue de 10,226 W.

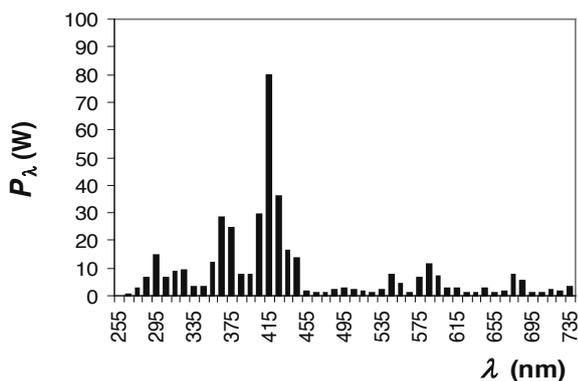
A partir de la ecuación 15, con los valores de la radiación absorbida por la solución de benomilo ($P_{\text{abs,B}}$) en el intervalo de concentraciones desde el inicio al final del experimento, es posible obtener el correspondiente valor medio de la función de radiación (k_R). El valor medio obtenido ha sido $k_R = 0,0311$ einsteins/(mol·s).

Tabla 1.- Energía emitida por la lámpara, coeficiente de extinción molar y coeficiente de absorción (benomilo 11 mg/L), para longitudes de onda seleccionadas.

λ (nm)	ϵ_λ (L·mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\mu_\lambda = \alpha_\lambda$ (cm ⁻¹)	$W_{L,\lambda}$ (W)
250	5241,1	0,199	
255	5198,7	0,197	0,1792
260	6769,8	0,257	0,2685
265	10148,6	0,385	0,3577
270	14006,7	0,532	1,2079
275	17749,5	0,674	2,0580
280	18726,1	0,711	3,6240
285	10664,2	0,405	5,1899
290	5471,6	0,208	8,6800
295	4434,3	0,168	12,1699
300	1407,3	0,053	8,7700
305	169,9	0,006	5,3692



(a)



(b)

Figura 2 a) Espectro de absorción de una solución acuosa de benomilo de 11 mg/L

(b) Espectro de emisión de la lámpara HPM 12.

Fotodegradación de benomilo en solución acuosa

En la Figura 4 se muestra la evolución de la concentración de benomilo con el tiempo de irradiación, a pH = 4, para dos concentraciones iniciales diferentes de benomilo (40 y 25 mg/L). La evolución de la concentración de benomilo con el tiempo de irradiación muestra una disminución que podría ajustarse a una caída exponencial. Es por ello que se ha supuesto un modelo cinético de primer orden, de modo que la variación del contenido de benomilo con el tiempo de irradiación se puede ajustar a la ecuación 17. Cabe mencionar que en esta constante global de degradación (m_B) se incluye la energía absorbida por la disolución. En la Tabla 2 se muestran los parámetros del ajuste para los dos experimentos, con distinto contenido inicial de benomilo. Tanto los estimados de los parámetros como el ajuste han resultado significativos a un nivel de confianza del 95%. Los valores de la constante de fotodegradación son $2,47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $2,54 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para las concentraciones de 50 y 25 mg/L, respectivamente. Se observa que los valores de la constante de degradación son similares, con una desviación de aproximadamente un 2,8%. Debido a ello, se puede concluir que la concentración inicial de benomilo en la solución no influye en el valor de la constante cinética global de fotodegradación. Para el valor de la constante global de fotodegradación se toma un valor medio $m_B = 2,505 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Tabla 2.- Parámetros de los ajustes a una ecuación cinética de primer orden para la fotodegradación de benomilo a pH = 4.

C_{Inicial} (mg/L)	C_0 (mg/L)	m_B (min^{-1})	R^2
40	36.8	0.0247	0.9902
25	22.0	0.0254	0.9877

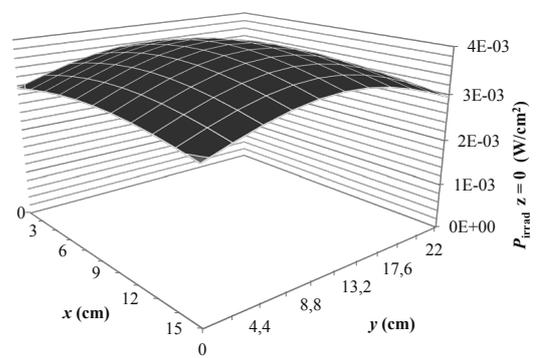
La degradación fotoquímica se ha llevado a cabo en medio acuoso ácido (pH = 4), por lo que el benomilo experimentará hidrólisis para formar MBC. Calmon y Sayag (1976) estudiaron el efecto del pH sobre la cinética de hidrólisis del benomilo. Observaron que cuando el medio del pH era inferior a 2,5 existía una inhibición de la hidrólisis por acción del ácido. Sin embargo, para valores de pH comprendidos entre 2,5 y 7 la hidrólisis no depende de la acidez del medio. En este intervalo de valores del pH obtuvieron que la constante de hidrólisis del benomilo presenta un valor de $k_H = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

A partir de los valores de m_B , k_H y k_R , utilizando la ecuación

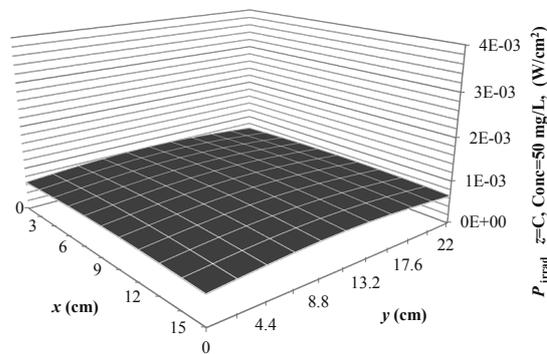
18 es posible obtener el valor de la constante $K_B = 0,0118 \text{ mol/einstein}$. El valor de esta constante representa el rendimiento cuántico del proceso de degradación fotoquímica del benomilo, es decir, los moles degradados por cada mol de fotones absorbidos.

A partir de la ecuación 13 y con el valor del rendimiento cuántico es posible obtener el valor de la relación $\frac{k_D}{k} = 84$. Esto indica que, en el mecanismo cinético propuesto, la etapa b) de retorno al estado fundamental predomina sobre la etapa c) de formación de fotoproductos. Asimismo, con el fin de evaluar el efecto de la etapa d) de hidrólisis se comparan las etapas de formación de fotoproductos y de hidrólisis mediante la relación: $\frac{K_B k_R}{k_H} = 7,34$.

Lo que indica que en la desaparición de benomilo el mecanismo de degradación fotoquímica predomina sobre la etapa de desaparición por hidrólisis.



(a)



(b)

Figura 3.- Potencia de radiación en la superficie (a) y en el fondo (b) de un fotorreactor. La Figura b se ha obtenido para una solución de benomilo de 50 mg/L

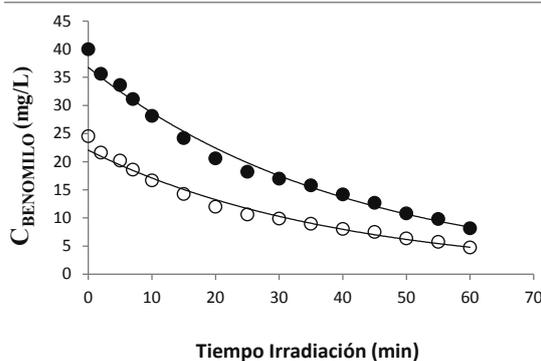


Figura 4.- Evolución de la concentración relativa de benomilo con el tiempo de irradiación a pH=4

CONCLUSIONES

El tratamiento con radiación UV provoca la degradación de benomilo en solución acuosa, pudiéndose describir dicha fotodegradación mediante un mecanismo cinético de primer orden. Se ha observado que la concentración inicial de benomilo en la solución acuosa no influye en la constante global de fotodegradación. Se ha obtenido que la etapa de desactivación del benomilo, activado por la absorción de la radiación, es superior a la etapa de formación de fotoproductos. Asimismo, en la desaparición de benomilo predomina la degradación fotoquímica sobre la etapa de hidrólisis.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bedendo, G.C.; Jardim, I.C.; Carasek, E. (2012). Multiresidue determination of pesticides in industrial and fresh orange juice by hollow fiber microporous membrane liquid-liquid extraction and detection by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 88, 573-580
2. Calmon, J.P.; Sayag, D.R. (1976). Kinetics and mechanisms of conversion of methyl 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate (benomyl) to methyl 2-benzimidazolecarbamate (MBC). *J. Agric. Food Chem.*, 24(2), 311-314.
3. EFSA (European Food Safety Authority) (2011). The 2009 European Union report on pesticides residues in foods. *EFSA Journal*, 9(11), 2430
4. EPA (2002). United States Prevention, Pesticides EPA-738-R-02-011. Environmental Protection and Toxic Substances. July 31, 2002. Agency (7508C). Reregistration Eligibility Decision (RED) Benomyl.
5. Falguera, V.; Pagán, J.; and Ibarz, A. (2011). Effect of UV radiation on enzymatic activities and physicochemical properties of apple juices from different varieties. *LWT-Food Science and Technology*, 44: 115-119.
6. Falguera, V.; Esplugas, S.; Vicente, M.; Ibarz, A. (2011b). Modeling of absorbed radiation profiles in a system composed by a plane photoreactor and a single lamp. *Food Research International*, 44, 3111-3114.
7. Ibarz, A.; Panadés, R.; Tejero, J.M. (1996). Fotodescomposición de benomilo en solución acuosa. *Afinidad*, 53(461), 53-56

Recursos electrónicos:

http://www.rap-al.org/articulos_files/Benomil_Enlace_81.pdf (conectado mayo 2014)