

# AFINIDAD

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA

EDITADA POR LA ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

## *Fotodescomposición de benomilo en solución acuosa*

A. Ibarz\*, R. Panadés y J.M. Tejero.  
Departament de Tecnologia d'Aliments, E.T.S.E.A. (Universitat de Lleida)  
Rovira Roure, 177 - 25198 LLEIDA.

# Fotodescomposición de benomilo en solución acuosa

A. Ibarz\*, R. Panadés y J.M. Tejero.  
Departament de Tecnologia d'Aliments, E.T.S.E.A. (Universitat de Lleida)  
Rovira Roure, 177 - 25198 LLEIDA.

*Photodecomposition of benomyl in aqueous solution.*

*Fotodescomposició de benomil en solució aquosa.*

Recibido: 6-IV-1995

## RESUMEN

En este trabajo se estudia la cinética de fotodescomposición de benomilo (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) a diferentes pH (1, 5, 7 y 8). La desaparición del benomilo no sólo ocurre por degradación fotoquímica, sino que existe una etapa de hidrólisis, aunque el proceso degradativo global sigue una cinética de primer orden, aumentando la degradación a medida que aumenta el pH del medio. A medida que disminuye la acidez del medio la etapa fotoquímica aumenta en importancia frente a la de hidrólisis.

## SUMMARY

The photodecomposition of benomyl (methyl-1-[butylcarbamoil]-2-benzimidazole-carbamate) at different pH (1, 5, 7 and 8) has been studied. The disappearance of benomyl is due to a photochemistry and hydrolysis steps. A first order kinetics describes the global process. The benomyl degradation increases with pH increase. The photochemistry step prevails to hydrolysis step when the medium acidity decreases.

## RESUM

Al present treball s'estudia la cinètica de fotodescomposició del benomil (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) a diferents pH (1, 5, 7 y 8). La desaparició del benomil és deguda a una etapa fotoquímica, a més d'una d'hidròlisi. El procés global segueix una cinètica de primer ordre, augmentant la degradació a mesura que augmenta el pH del medi. Una disminució de l'acidesa del medi dona lloc a que la etapa fotoquímica predomini sobre la d'hidròlisi.

## 1. INTRODUCCION

El benomilo (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) es un fungicida de amplio espectro utilizado en muchos cultivos. Desde hace tiempo, existe interés hacia este compuesto, como lo prueba la amplia bibliografía existente. Este interés se concreta en:

1. Si bien el benomilo es estable en ambientes secos, tanto en agua como en disolventes orgánicos se descompone<sup>(1)</sup> produciendo carbendazima (metil-2-benzimidazol-carbamato) (MBC) y n-butilisocianato (BIC). En agua, el isocianato se descompone produciendo ácido n-butilcarbámico, el cual es inestable, produciendo n-butilamina y/o N,N'dibutilurea (DBU)<sup>(2-4)</sup>.
2. Algunos de los productos de degradación del benomilo, particularmente DBU, inhiben la fotosíntesis de determinadas plantas<sup>(5)</sup> y son posiblemente fitotóxicos. Además, tanto DBU como la butilamina son productos tóxicos para animales y hombre.
3. Posibilidad de formación de compuestos N-nitrosos probablemente cancerígenos en presencia de nitritos<sup>(6-7)</sup>. De lo expuesto se deduce que es necesario conocer todas las posibles vías de eliminación del benomilo o de sus productos de degradación para evitar en lo posible la contaminación de alimentos por este pesticida.

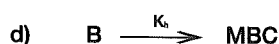
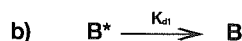
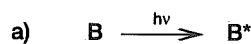
En este trabajo se estudia la cinética de descomposición fotoquímica de benomilo en disolución acuosa bajo irradiación a diferentes pHs.

### Cinética fotoquímica

De todo lo expuesto, cabe suponer que las etapas involucradas en el proceso degradativo son las siguientes:

- a) Una primera en la que el benomilo en estado fundamental (B) absorbe radiación para pasar a un estado excitado (B\*).
- b) Este intermedio puede desactivarse, pasando al estado fundamental, o bien
- c) Dar fotoproductos
- d) Se debe tener en cuenta también la etapa de hidrólisis comentada en la introducción para dar carbendazima.

Por tanto, el mecanismo de reacción propuesto es el siguiente:



Aplicando la hipótesis del estado pseudoestacionario para los intermedios de reacción es posible escribir las variaciones de concentración de las especies involucradas en el proceso.

La velocidad de desaparición del benomilo,  $r_B$  ( $\text{kmol/m}^3 \cdot \text{s}$ ) puede expresarse como:

$$r_B = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} q_{\lambda} C_B K_B + K_n C_B \quad (1)$$

en donde:

$\epsilon_{\lambda}$  = coeficiente de extinción molar del benomilo a la longitud de onda  $\lambda$  ( $\text{m}^2/\text{kmol}$ ).

$q_{\lambda}$  = Densidad de radiación a la longitud de onda  $\lambda$  ( $\text{einst/m}^2 \cdot \text{s}$ ).

$C_B$  = Concentración de benomilo ( $\text{kmol/m}^3$ ).

$K_B$  = Constante cinética ( $\text{kmol/einst}$ ), definida por:

$$K_B = 1 - \frac{K_{d1}}{K_1 + K_{d1}} = \frac{K_1}{K_1 + K_{d1}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{d1}}{K_1}} \quad (2)$$

Realizando un balance de materia en discontinuo para un reactor fotoquímico plano<sup>(6)</sup> y considerando que la lámpara emite según un modelo de emisión esférico, se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{dC_B}{dt} = -K_n C_B - \frac{1}{V} \int_V \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} q_{\lambda} C_B K_B dV \quad (3)$$

La energía total absorbida por el compuesto viene definida por la expresión:

$$W_{\text{abs}} = \int_V \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} q_{\lambda} C_B dV \quad (4)$$

Se puede definir una función de radiación  $K_{e(B)}$  según la expresión:

$$K_{e(B)} = \frac{W_{\text{abs}}}{C_B} = \frac{1}{C_B} \int_V \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} q_{\lambda} C_B dV \quad (5)$$

al introducir esta expresión en la ecuación (3), se obtiene:

$$\frac{dC_B}{dt} = - \frac{K_B K_{e(B)} + K_n V}{V} C_B \quad (6)$$

Esta ecuación diferencial es difícil de integrar, ya que  $K_{e(B)}$  depende de la concentración y ésta va variando en el transcurso de la irradiación. No obstante, si esta variación es pequeña, se puede tomar un valor medio  $\bar{K}_{e(B)}$  con lo cual la ecuación anterior es de fácil integración, obteniéndose:

$$C_B = C_B^0 \exp(-m_B t) \quad (7)$$

en la que  $C_B^0$  es la concentración inicial de benomilo y  $m_B$

es la constante global de fotodescomposición dada por la expresión:

$$m_B = \frac{\bar{K}_{e(B)} K_B + K_n V}{V} \quad (8)$$

## 2. MATERIAL Y METODOS

### 2.1. Instalación experimental

El tipo de lámpara emisora de radiación UV y la instalación experimental utilizada en el presente trabajo están descritas en un artículo anterior<sup>(6)</sup>, constando básicamente de una cámara oscura en donde se colocaba una cubeta de cuatro litros, conteniendo la disolución a irradiar, y la lámpara emisora de radiación UV era una lámpara Philips HPM-12 de 400 W de potencia nominal. La distancia entre la lámpara y la disolución a irradiar era de 22,3 cm.

La potencia real emitida por la lámpara fue determinada por actinometría, obteniéndose un valor de  $W_L = 1,23 \times 10^3$  einst/s.

### 2.2. Reactivos

El benomilo utilizado en el presente trabajo fue suministrado por DuPont Ibérica con una pureza de >99%. El agua utilizada fue bidestilada y desgasificada en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Todos los disolventes utilizados fueron de calidad espectroscópica y/o cromatográfica, siendo desgasificados y pasados por un filtro Millipore antes de su uso.

Todos los reactivos utilizados en la preparación de las disoluciones tampón (pHs 1, 5, 7 y 8) fueron de calidad para análisis de la firma Panreac.

El pH de las disoluciones tampón preparadas fue comprobado con un pH-metro Crison a 20 °C, previamente calibrado.

El control del oxígeno disuelto fue realizado en todo momento con un aparato Oxygen-Meter Oxy-91, previamente calibrado. Se trabajó con una concentración de oxígeno disuelto de 6 mg/l.

La preparación de las disoluciones a irradiar se hizo disolviendo el benomilo en metanol y aforando hasta 4 litros con la disolución tampón correspondiente, resultando disoluciones con una concentración aproximada de benomilo de 5 mg/l. El proceso de disolución y las lecturas se realizaron de la forma más rápida posible y haciendo las oportunas correcciones de concentración, ya que según se ha comentado en la introducción, el benomilo es inestable en medios húmedos.

### 2.3. Métodos de análisis

El seguimiento del proceso degradativo fue realizado por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) utilizando un cromatógrafo Waters 490 con columna Spherisorb C-18.

El flujo (isocrático) fue de 1.5 ml/min., con una composición acetonitrilo: solución tampón 60:40. El detector operó a una longitud de onda de 286 nm.

Las cantidades de muestra inyectadas en el cromatógrafo fueron en todos los casos de 100  $\mu$ l.

Una vez comenzada la irradiación, se sacaba una muestra cada 10 minutos inyectándola en el cromatógrafo, siendo el tiempo total de irradiación de 60 minutos.

Para conocer la relación entre absorbancia y concentración, se prepararon una serie de disoluciones de concentración conocida y determinando su absorbancia con un espectrofotómetro Philips PU8700 VIS/UV, utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm. Ello permite conocer el coeficiente de extinción molar  $\epsilon_{\lambda}$  a las diferentes longitudes de onda y a cada pH.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores del coeficiente de extinción molar del benomilo a las diferentes longitudes de onda y a los diferentes pHs vienen reunidos en la Tabla I.

#### 3.1. Irradiación de disoluciones de benomilo

La evolución gráfica de concentraciones de benomilo con el tiempo de irradiación a los diferentes pHs se presentan en la Figura 1.

Para poder conocer los valores de la función de radiación  $K_{e(B)}$  (ecuación 5) y de su evolución a lo largo del proceso degradativo se ha utilizado un programa de cálculo por ordenador<sup>(10)</sup>. Se ha observado que al representar los valores de  $1/K_{e(B)}$  frente a la concentración se obtienen rectas, que se muestran en la Figura 2, para los distintos pH de trabajo.

Del examen de la Figura 2, se deduce que la variación de  $K_{e(B)}$  es mínima a lo largo de la irradiación, estando pues justificado el tomar un valor medio,  $\bar{K}_{e(B)}$ .

Los resultados experimentales de la Figura 1 se han ajustado a una cinética de primer orden, utilizando un programa de cálculo por ordenador (Statgraphics, 2.0) con un nivel de confianza del 95%. Los resultados del ajuste se encuentran en la Tabla II.

Los valores de la constante de hidrólisis,  $K_h^{(1)}$ , así como los valores del rendimiento cuántico,  $K_B$ , calculados a partir de la ecuación 8 se dan en la Tabla III.

#### 3.2. Discusión

En primer lugar, se ha comprobado que la suposición de que el proceso sigue una cinética de primer orden es correcto, tal y como se pone de manifiesto al observar los resultados de la Tabla II.

Por lo que respecta a la influencia del pH, Calmon y Sayag (1973) estudiaron la influencia del pH sobre la cinética de hidrólisis del benomilo. En sus resultados observaron que para  $pH < 2.5$ , existe una inhibición de la hidrólisis por

TABLA I

Coefficientes de extinción molar de benomilo a distintas longitudes de onda

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_\lambda \cdot 10^5$ ( $m^2 \cdot kmol^{-1}$ )			
	pH = 1	pH = 5	pH = 7	pH = 8
250-260	4.02	4.62	6.90	6.27
260-270	4.88	4.24	7.37	6.65
270-280	7.78	5.06	7.97	8.11
280-290	9.98	7.40	8.87	14.16
290-300	1.76	5.41	7.37	12.32
300-310	-	1.91	3.21	4.48
310-320	-	-	-	0.36

TABLA II

Influencia del pH en los parámetros cinéticos de la fotodescomposición de benomilo.

pH	$\bar{K}_{e(B)}$ ( $einst \cdot m^2 / kmol \cdot s$ )	$m_B \cdot 10^5$ ( $s^{-1}$ )	Ordenada origen	Coefficiente correlación
1	0.197	$6.16 \pm 2.12$	$0.14 \pm 0.05$	0.9580
5	0.330	$12.15 \pm 4.50$	$0.03 \pm 0.10$	0.9441
7	0.464	$20.08 \pm 1.97$	$0.01 \pm 0.04$	0.9963
8	0.637	$43.35 \pm 7.85$	$0.03 \pm 0.17$	0.9878

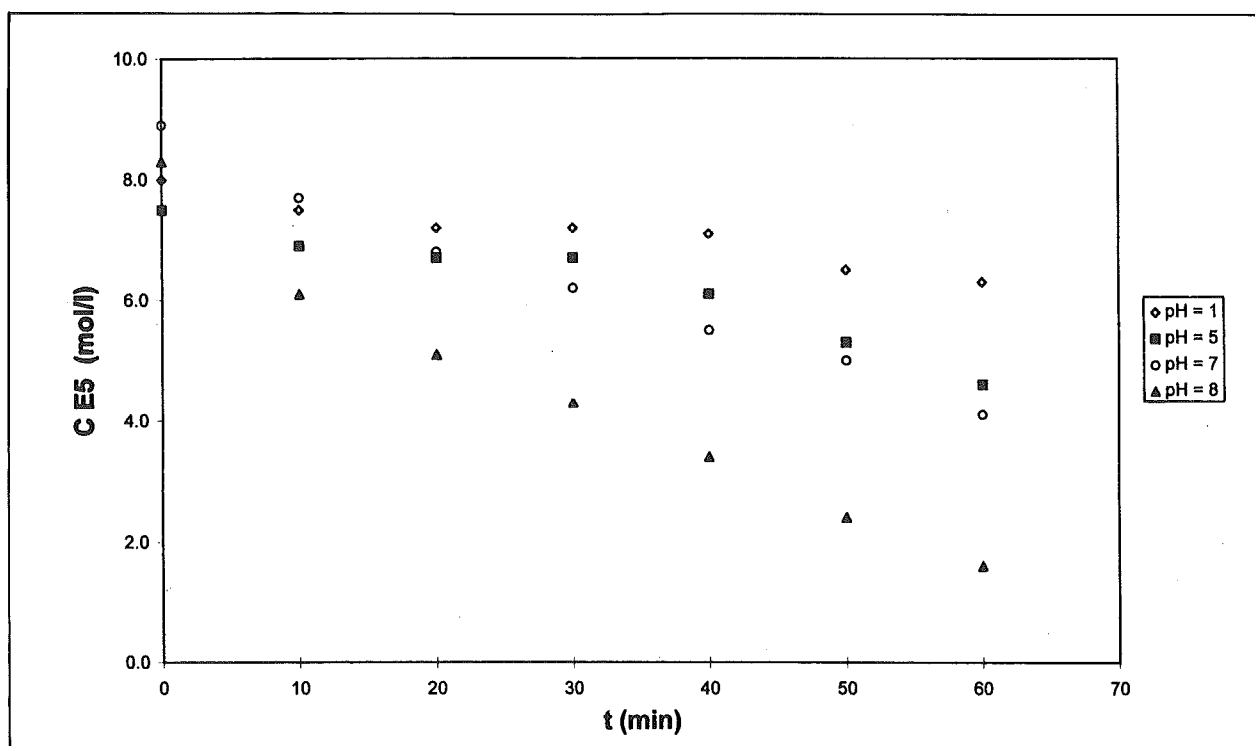


Figura 1. Evolución de la concentración de benomilo con el tiempo de irradiación, para diferentes pH.

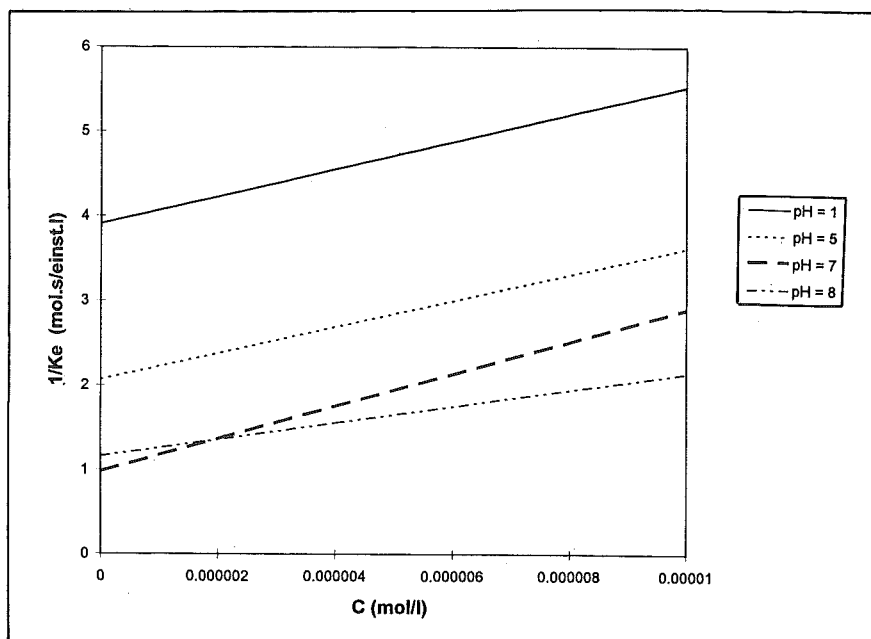


Figura 2. Variación del inverso de la función de radiación ( $1/K_{e(pH)}$ ) con la concentración de benomilo a distintos pH de trabajo.

TABLA III

Influencia del pH en el rendimiento cuántico, y relación de constantes de las diferentes etapas del mecanismo de fotodescomposición de benomilo.

pH	$K_h \times 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	$K_B \times 10^3$ (kmol/einst)	$K_1 / K_{d1}$	$\frac{\bar{K}_{e(pH)} \cdot K_B}{k_h \cdot V}$
1	2.75	0.692	1445	1.24
5	4.76	0.897	1114	1.55
7	4.79	1.318	757	3.21
8	6.92	2.288	436	5.21

acción del ácido. Para valores de pH comprendidos entre 2.5 y 7 la hidrólisis se produce independientemente del pH. Del examen de las tablas y figuras anteriores, también está clara dicha influencia, en el sentido que a pHs ácidos el proceso degradativo es poco importante y en cambio a pHs alcalinos el proceso es mucho más rápido, tanto, que a pH = 11 ha sido imposible el cuantificarlo. A medida que aumenta el pH del medio aumenta la constante fotoquímica  $K_B$ . De la definición de la misma (ecuación 2) es posible calcular los valores de la relación  $K_{d1}/K_1$  a los diferentes pHs de trabajo (Tabla III). Se observa que este cociente es siempre superior a la unidad, lo que indica que la etapa b) del mecanismo de fotodescomposición propuesto (ver introducción) predomina sobre la c) de formación de fotoproductos. Asimismo, se observa que este valor disminuye al aumentar el pH del medio, lo que indica que la etapa c) va siendo más importante con la disminución de la acidez del medio.

Como se ha comentado, la desaparición del benomilo puede darse por efecto fotoquímico o bien por hidrólisis. Para evaluar cual de estos mecanismos es el predominante, se comparan los valores  $\bar{K}_{e(pH)} \cdot K_B$  con  $k_h \cdot V$  (Tabla III). Esta relación es siempre superior a la unidad, indicando con ello que la etapa fotoquímica es más importante que la de hidrólisis. Para pH = 1, la relación es próxima a la unidad, por lo que las dos etapas contribuyen de forma análoga a la descomposición del benomilo. A medida que aumenta el

pH esta relación va aumentando, lo que indica que una disminución de la acidez favorece la etapa fotoquímica de descomposición frente a la de hidrólisis.

## BIBLIOGRAFIA

- Calmon, J.P.; Sayag, D.R.: «Kinetics and Mechanisms of conversion of Methyl 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazole-carbamate (Benomyl) to 2-Benzimidazolecarbamate (MBC)». *J. Agric. Food Chem.* 1976, 24, 311-314.
- Chiba, M.; Cherniak, E.A.: «Kinetic study of reversible conversion of Methyl 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazole-carbamate (Benomyl) to Methyl-2-benzimidazole-carbamate (MBC) and n-butyl isocyanate (BIC) in organic solvents». *J. Agric. Food Chem.* 1978, 26, 573-576.
- Arnold, R.G.; Nelson, J.A.; Verbanc, J.J.: «Recent Advances in Isocyanate Chemistry». *Chem Rev.* 1957, 57, 47-76.
- Axness, M.E.; Fleeker, J.R.: «Metabolism of the butylcarbamoyl moiety of Benomyl in rat». *Pestic. Biochem. Physiol.* 1979, 11, 1-12.
- Shilling, D.G.; Moye, H.A.; Aldrich, H.C.; Gander, J.E.; Buszko, M.; Toth, J.P.; Brey, W.S.; Bechtel, B. y Tolson, J.K.: «N'-N-Dibutylurea from n-Butylisocyanate, a Degradation Product of Benomyl. Formation in Benlate formulations and on Plants». *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42, 1204-1208.
- Environmental Protection Agency (USA): «Tolerances for pesticide chemicals in or on raw agricultural commodities: Benomyl». 1982. Fed. regist. 47(218), 50872-3.
- Environmental Protection Agency (USA): «Pesticide chemicals category effluent limitations guidelines, pretreatment standards and new source performance standards» 1985. Fed. regist. 50(193), 40672-77.
- Clapés, P.: «Estudi de la fotodescomposició del MCP». Tesina llicenciatura. Universitat de Barcelona, 1985.
- Ibarz, A.; Pagán, J.: «Calibrado de una lámpara para el tratamiento de contaminantes en alimentos líquidos». *Alimentaria*, 1986, 174, 53-58.
- Programas de ordenador para fotoquímica. Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia. Universitat de Barcelona. 1988.