

# AFINIDAD

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA  
EDITADA POR LA ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

## *Fotodescomposición de Tiabendazol en solución acuosa*

R. Panadés, J.M. Alonso y A. Ibarz.  
Departament de Tecnologia d'Aliments. Av. Rovira Roure, 177 - 25198 Lleida.

# Fotodescomposició de Tiabendazol en solució acuosa

R. Panadés, J.M. Alonso y A. Ibarz.  
Departament de Tecnologia d'Aliments. Av. Rovira Roure, 177 - 25198 Lleida.

*Thiabendazole photodecomposition in aqueous solution.*

*Descomposició del tiabendazol en solució aquosa.*

*Versió definitiva: 18-III-1997*

## RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la cinética de fotodescomposición del tiabendazol, 2-(4-tiazolil)-benzimidazol bajo un conjunto de factores como son la influencia del pH (1, 5, 5.5, 7, 11 y 13) y el oxígeno disuelto (2 y 6 mg/L) en el proceso degradativo.

El proceso global puede describirse por una cinética de primer orden, siendo más importante el proceso degradativo a pH = 11 y a pHs extremos (1 y 13). El oxígeno disuelto juega un papel poco destacado en el proceso degradativo.

**Palabras clave:** Tiabendazol, fotodescomposición, velocidad cinética, degradación.

## SUMMARY

The kinetics of photodecomposition of 2-(4-Thiazolyl)-1H-Benzimidazole (Thiabendazole) and the effects of pHs (1,5,5.5,7,11 and 13) and solved oxygen (2 and 6 mg/L) in the degradative process has been studied.

The global process follows a first order kinetic, being more important the degradative process at the pH=11 and at the pHs extreme (1 and 13). The solved oxygen has a low important influence in the degradative process.

**Keywords:** Thiabendazole, photodecomposition, kinetic rate, degradation.

## RESUM

En aquest treball s'ha estudiat la cinètica de fotodescomposició del tiabendazol, 2-(4-tiazolil)-benzimidazol sota un conjunt de factors tals com la influència del pH (1,5,5.5,7,11 i 13) i també la influència de l'oxigen dissolt (2 i 6 mg/L) en el procés degradatiu.

El procés global segueix una cinètica de primer ordre. El procés degradatiu més important té lloc a pH=11 i a pH extrems (1 i 13). L'oxigen dissolt té poca importància en la fotodegradació.

**Mots clau:** Tiabendazol, fotodescomposició, velocitat cinètica, degradació.

## 1. INTRODUCCIÓN

El tiabendazol, 2-(4-tiazolil)-benzimidazol, es un fungicida de amplio espectro utilizado en todo tipo de cultivos tanto en tratamientos pre-cosecha como en la post-recolección<sup>(1-6)</sup>. Junto con el benomilo y la carbendazima, actualmente son los fungicidas más utilizados.

Si bien el tiabendazol y sus productos de degradación son poco tóxicos para animales y hombre<sup>(7)</sup>, su empleo masivo hacen que en muchas ocasiones, aguas residuales<sup>(8)</sup> y alimentos tratados con este pesticida presenten contaminación, y esta situación exige conocer todas las posibles vías de eliminación para así mejorar la calidad de los alimentos y del medio ambiente.

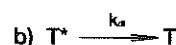
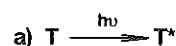
Continuando con la línea iniciada anteriormente de degradación fotoquímica de pesticidas benzimidazólicos<sup>(9)</sup>, en este trabajo se estudia la cinética de descomposición fotoquímica de disoluciones de tiabendazol a diferentes pHs y diferentes concentraciones de oxígeno disuelto.

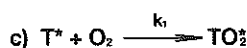
### Cinética fotoquímica

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

- Una primera etapa en la que el tiabendazol en estado fundamental (T) absorbe radiación y pasa a un estado excitado (T\*).
- Este intermedio puede desactivarse, pasando de nuevo al estado fundamental, o bien
- Reaccionar con el oxígeno presente formando el intermedio TO<sub>2</sub>.
- Este intermedio TO<sub>2</sub> puede dar fotoproductos.
- El intermedio T\* puede dar lugar a fotoproductos sin intervención del oxígeno.

Por tanto, el mecanismo de reacción 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 de tiabendazol,  $r_T$  ( $\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ) puede expresarse como:

$$r_T = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} q_{\lambda} C_T k_T \quad (1)$$

en la que el  $\epsilon_{\lambda}$  el coeficiente de extinción molar del tiabendazol a la longitud de onda  $\lambda$ ,  $q_{\lambda}$  es la densidad de radiación a la longitud de onda  $\lambda$ ,  $C_T$  es la concentración de tiabendazol, mientras que  $k_T$  es una constante cinética, que es una medida del rendimiento cuántico de este proceso. Dicha constante está definida por la ecuación:

$$k_T = 1 - \frac{1}{1 + \frac{C_{O_2} k_1}{k_{di}} + \frac{k_3}{k_{di}}} \quad (2)$$

en donde  $C_{O_2}$  es la concentración de oxígeno disuelto. Realizando un balance de materia en discontinuo para un reactor fotoquímico plano<sup>(10)</sup> y considerando que la lámpara emite según un modelo de emisión esférico, se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{dC_T}{dt} = - \frac{1}{V} \int \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} q_{\lambda} C_T k_T dV \quad (3)$$

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

$$W_{abs} = \int \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} q_{\lambda} C_T dV \quad (4)$$

Se puede definir una función de radiación  $K_e$  de la forma:

$$K_e = \frac{W_{abs}}{C_T} = \frac{1}{C_T} \int \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} q_{\lambda} C_T dV \quad (5)$$

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

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k_T K_e}{V} C_T \quad (6)$$

Esta ecuación diferencial es difícil de integrar, ya que  $K_e$  depende de la concentración y esta varía continuamente en el transcurso de la irradiación. No obstante, si esta variación es pequeña, se puede tomar un valor medio  $\bar{K}_e$  con lo cual resulta fácilmente integrable. En el caso que se tra-

te de un reactor de mezcla perfecta, con concentración uniforme en todos los puntos del mismo, se obtiene:

$$C_T = C_T^0 \exp(-m_T t) \quad (7)$$

en la que  $C_T^0$  es la concentración inicial de tiabendazol y  $m_T$  es la constante global de fotodescomposición dada por la expresión:

$$m_T = \frac{k_T \bar{K}_e}{V} \quad (8)$$

Puede observarse que el mecanismo de degradación propuesto y su desarrollo, han permitido obtener una sencilla ecuación que describe la degradación fotoquímica de tiabendazol según una cinética de primer orden. Asimismo, el ajuste de los datos experimentales a la ecuación 7, de la evolución de la concentración con el tiempo de irradiación, permite obtener una constante global de fotodescomposición, a partir de la cual es fácil obtener el valor global  $k_T$  del rendimiento cuántico de este proceso.

## 2. MATERIAL Y METODOS

### 2.1. Instalación experimental

El tipo de lámpara emisora de radiación UV así como la instalación experimental utilizada están descritas en un trabajo anterior<sup>(10)</sup>, constando básicamente de una cámara oscura en donde se colocaba una cubeta de 2 litros con la disolución a irradiar. En el presente trabajo se ha utilizado una nueva cubeta cuyas dimensiones son 22,9 x 11,9 x 10 cm. El reactor llevaba acoplados dos agitadores de paletas, con lo que se conseguía que el reactor fuera de mezcla perfecta. La distancia entre la lámpara y la disolución a irradiar era de 22.3 cm. La potencia nominal de la lámpara (Philips HPM-12) es de 400W.

La potencia real emitida por la lámpara fue determinada por actinometría, obteniéndose un valor de  $W_i = 1,23 \cdot 10^3$  einst/s. En el intervalo de longitudes de onda de 255 a 335 nm, que se corresponde al de absorción del tiabendazol, el caudal de fotones que llega a la superficie del reactor es  $1,53 \cdot 10^4$  einst/s.

### 2.2. Reactivos

El tiabendazol utilizado en el presente trabajo fue suministrado por Merck con una pureza > 98%.

El agua utilizada fue bidestilada y desgasificada en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. El metanol utilizado como co-disolvente fue de calidad para espectroscopia UV (Fluka), siendo desgasificado también en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos.

Todos los reactivos utilizados en la preparación de disoluciones tampón (pHs 1,5,7,11 y 13) fueron de calidad para análisis de la firma Panreac Química.

El pH de las disoluciones tampón preparadas fue determinado en todos los casos con un pH-metro Crison a 20 °C, previamente calibrado.

En las disoluciones en las que se trabajó con una concentración de oxígeno disuelto de 2 mg/L, esta concentración se consiguió borboteando una corriente continua de  $N_2$  en el reactor. Debido a que el nitrógeno utilizado poseía una concentración de 2 ppm de oxígeno, resultó imposible el trabajar con disoluciones con un contenido

en oxígeno inferior a este valor. En todos los casos, la concentración de oxígeno disuelto se controló con un aparato Oxygen Meter Oxy-91, previamente calibrado.

Las disoluciones a irradiar se prepararon disolviendo el tiabendazol en metanol y aforando hasta un litro con la disolución tampón correspondiente, consiguiéndose así disoluciones hidroalcohólicas de tiabendazol con una concentración inicial aproximada de 9 mg/L. En todos los casos, el volumen de disolución irradiada fue de un litro. Se creyó conveniente también el irradiar disoluciones hidroalcohólicas de tiabendazol sin la presencia de disoluciones tampón, con lo cual se obtuvieron disoluciones de pH 5.5. Al final de la irradiación el pH de las disoluciones descendió hasta un valor de 3,5, posiblemente debido a la formación de fotoproductos.

### 2.3. Métodos de análisis

El seguimiento del proceso degradativo fue realizado por espectrofotometría UV, utilizando un espectrofotómetro PHILIPS PU 8700 VIS/UV con cubetas de cuarzo de 1 cm. Para conocer la relación entre absorbancia y concentración, se prepararon disoluciones de concentración conocida y determinando su absorbancia. Ello permite cono-

cer el coeficiente de extinción molar,  $\epsilon_\lambda$  a las diferentes longitudes de onda y a cada pH.

Una vez comenzada la irradiación, cada 20 minutos se sacaba una muestra y determinando su absorbancia. El tiempo de irradiación para las diferentes disoluciones fue en todos los casos de 200 minutos.

Cabe destacar que los fotoproductos formados<sup>(11-13)</sup> no interfieren en la determinación analítica del tiabendazol. Esto se ha comprobado haciendo la segunda derivada del espectro de absorción del tiabendazol<sup>(14)</sup>.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores del coeficiente de extinción molar del tiabendazol a las diferentes longitudes de onda y a los diferentes pHs se encuentran en la Tabla I.

### 3.1. Irradiación de disoluciones de tiabendazol a 6 mg/L de oxígeno disuelto

La evolución de la concentración de tiabendazol con el tiempo de irradiación se presenta en forma gráfica en la Figura 1.

TABLA I  
Valores de  $\epsilon_\lambda$  para TBZ a diferentes longitudes de onda y pHs.

| $\lambda$<br>(nm) | $\epsilon_\lambda \cdot 10^{-5}$ (m <sup>2</sup> /kmol) |        |          |        |         |         |
|-------------------|---|--------|----------|--------|---------|---------|
|                   | pH = 1  | pH = 5 | pH = 5.5 | pH = 7 | pH = 11 | pH = 13 |
| 255               | 1.01  | 1.57   | 2.26     | 1.24   | 1.48    | 1.08    |
| 265               | 1.24  | 1.83   | 2.28     | 1.55   | 1.78    | 1.12    |
| 275               | 2.35  | 2.54   | 2.87     | 2.19   | 2.40    | 1.88    |
| 285               | 4.09  | 3.95   | 4.30     | 3.58   | 3.62    | 3.06    |
| 295               | 5.56  | 5.15   | 5.53     | 4.66   | 4.53    | 4.19    |
| 305               | 5.15  | 4.38   | 4.38     | 3.41   | 3.81    | 4.52    |
| 315               | 3.48  | 2.30   | 2.06     | 1.45   | 2.16    | 3.30    |
| 325               | 0.47  | 0.33   | 0.17     | 0.09   | 0.42    | 0.94    |
| 335               | 0.03  | 0.16   | 0.11     | 0.00   | 0.18    | 0.16    |

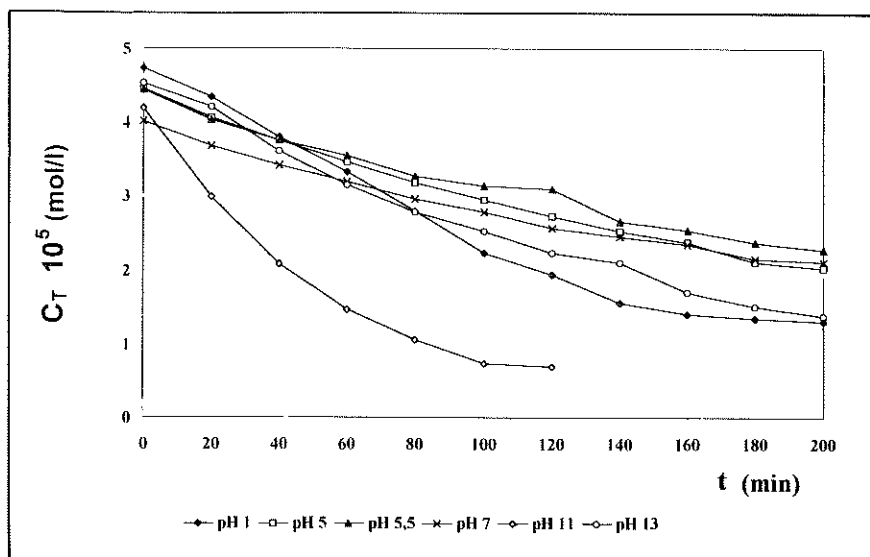


Figura 1. Evolución de la concentración de tiabendazol con el tiempo de irradiación ( $C_{0_2} = 6$  mg/l).

A fin de conocer los valores de la función de radiación  $K_r$  y de su evolución a lo largo del proceso degradativo se ha utilizado un programa de cálculo por ordenador. Se ha obtenido que para todos los pH estudiados, y en el rango de concentraciones utilizadas en el presente trabajo, el inverso de la función de radiación ( $1/K_r$ ) varía linealmente con la concentración de tiabendazol (Figura 2). En esta figura se observa que la variación de  $K_r$  con la concentración es muy pequeña, y que prácticamente es constante, con lo que se puede considerar que la relación  $W_{abs}/C_T$  es también constante, y por tanto coincide con el valor de esta relación al tiempo inicial  $\bar{K}_r = W_{abs}/C_T = W_{abs}^0/C_T^0$ . A partir de la ecuación 8, es posible obtener el valor de  $K_r$ :

$$k_T = \frac{m_T V}{\frac{W_{abs}^0}{C_T^0}} \quad (9)$$

Los resultados experimentales de la Figura 1 se han ajustado a una cinética de primer orden, utilizando un programa de cálculo por ordenador (Statgraphics,7.0) con un nivel de confianza del 95%. Los resultados del ajuste se dan en la Tabla II.

### 3.2. Irradiación de disoluciones de tiabendazol a 2 mg/L de oxígeno disuelto

La evolución de las concentraciones de tiabendazol con el tiempo de irradiación, para esta concentración de oxígeno disuelto, se dan en forma gráfica en la Figura 3. Procediendo de idéntica forma que en el apartado anterior, los resultados del ajuste a una cinética de primer orden se encuentran reunidos en la Tabla III.

Una vez conocidos los valores medios de la función de radiación  $\bar{K}_r = W_{abs}^0/C_T^0$  (Tablas II y III) se calculan (ecuación 8) los valores de la constante cinética  $k_T$ . En estas tablas aparecen también los valores de dicha constante. A partir de los valores de la constante  $k_T$  es posible obtener las relaciones entre las constantes cinéticas de las diferentes etapas del mecanismo propuesto. Las constantes cinéticas  $k_{d1}$ ,  $k_1$  y  $k_3$  poseen dimensiones distintas, por lo que para comparar la importancia de cada una de las etapas sería necesario relacionar  $(k_1 C_{O_2}/k_{d1})$ ,  $(k_3/k_{d1})$  y  $(k_1 C_{O_2}/k_3)$ . Sin embargo, como los valores de estas relaciones dependen de la concentración de oxígeno, parece más interesante buscar una relación entre las constantes que sea independiente de dicha concentración. Por todo ello, en la Tabla IV se presentan las relaciones entre las diferentes constantes.

TABLA II  
Valores de  $m_T$ ,  $W_{abs}^0/C_T^0$  y  $k_T$  a diferentes pHs para tiabendazol ( $C_{O_2} = 6$  mg/l).

| pH  | $m_T \cdot 10^5$<br>( $s^{-1}$ ) | Coefficiente<br>correlación | $W_{abs}^0/C_T^0$<br>( $\frac{einst.m^3}{kmol \cdot s}$ ) | $k_T \cdot 10^5$<br>( $\frac{kmol}{einst}$ ) |
|-----|----------------------------------|-----------------------------|---|--|
| 1   | $12.1 \pm 1.4$                   | 0.989                       | 10.22   | 1.188  |
| 5   | $6.6 \pm 0.2$                    | 0.999                       | 10.52   | 0.630  |
| 5.5 | $5.5 \pm 0.4$                    | 0.994                       | 10.54   | 0.523  |
| 7   | $5.4 \pm 0.4$                    | 0.996                       | 9.55  | 0.569  |
| 11  | $27.0 \pm 4.0$                   | 0.992                       | 10.48   | 2.536  |
| 13  | $10.1 \pm 0.5$                   | 0.998                       | 10.46   | 0.965  |

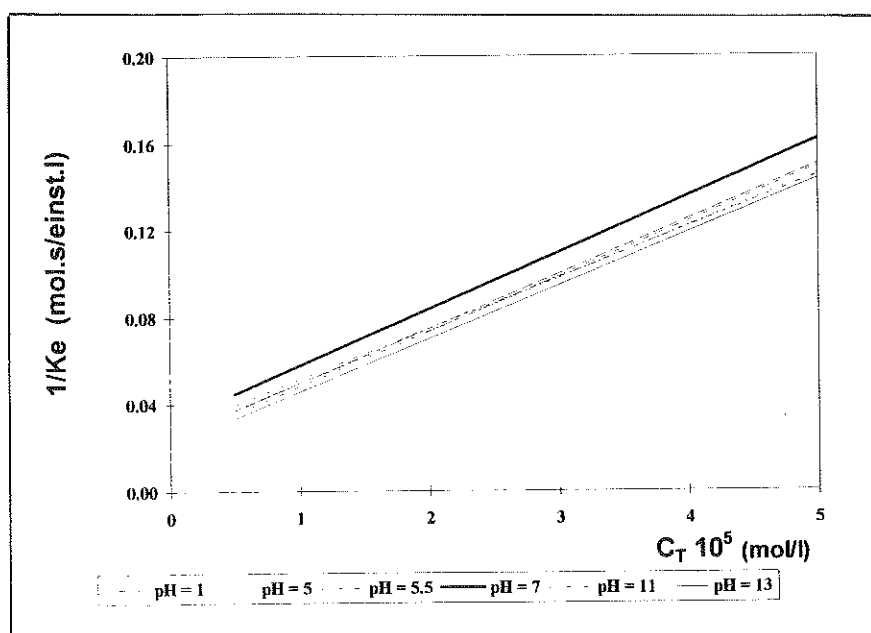


Figura 2. Variación del inverso de la función de radiación ( $1/K_r$ ) con la concentración de tiabendazol a diferentes pH.

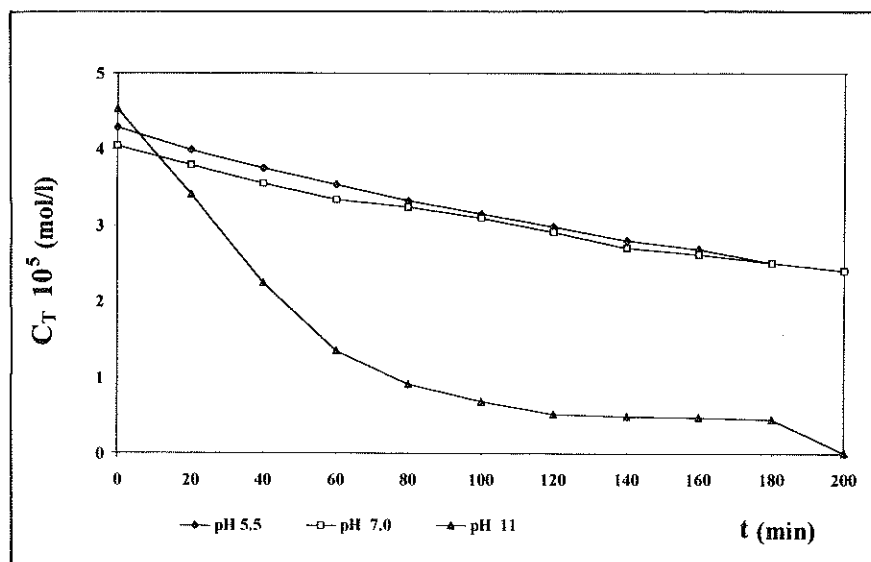


Figura 3. Evolución de la concentración de tiabendazol con el tiempo de irradiación ( $C_{O_2} = 2 \text{ mg/l}$ ).

TABLA III  
Valores de  $m_T$ ,  $W_{\text{abs}}^0/C_T^0$  y  $k_T$  a diferentes pHs para tiabendazol ( $C_{O_2} = 2 \text{ mg/l}$ ).

| pH  | $m_T \cdot 10^5$<br>( $s^{-1}$ ) | Coefficiente<br>correlación | $W_{\text{abs}}^0/C_T^0$<br>( $\frac{\text{einst.m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}}$ ) | $k_T \cdot 10^5$<br>( $\frac{\text{kmol}}{\text{einst}}$ ) |
|-----|----------------------------------|-----------------------------|---|--|
| 5.5 | $4.80 \pm 0.14$                  | 0.999                       | 10.54   | 0.456  |
| 7   | $4.36 \pm 0.25$                  | 0.997                       | 9.55  | 0.456  |
| 11  | $23.0 \pm 6.0$                   | 0.959                       | 10.48   | 2.208  |

TABLA IV  
Valores para las relaciones de las constantes  $k_i/k_{d1}$ ,  $k_3/k_{d1}$  y  $k_i/k_3$ .

| pH  | $\left(\frac{k_i}{k_{d1}}\right)$<br>( $\text{m}^3/\text{kmol } C_{O_2}$ ) | $\left(\frac{k_3}{k_{d1}}\right) \cdot 10^5$ | $\frac{k_i}{k_3}$<br>( $\text{m}^3/\text{Kmol } C_{O_2}$ ) |
|-----|--|--|--|
| 5.5 | $0.0054 \pm 0.0023$  | $0.423 \pm 0.003$                            | $1200 \pm 400$   |
| 7   | $0.0090 \pm 0.0009$  | $0.40 \pm 0.13$                              | $2250 \pm 400$   |
| 11  | $0.026 \pm 0.013$  | $2.0 \pm 0.5$                                | $1300 \pm 300$   |

### 3.3. Discusión

En primer lugar, a la vista de los datos de las Tablas II y III, la suposición hecha en el proceso de ajuste es correcta, es decir que el proceso degradativo sigue una cinética de primer orden. Cabe destacar que el mecanismo propuesto tiene la ventaja de ser sencillo, y explica de forma adecuada el comportamiento cinético de primer orden para la degradación fotoquímica de tiabendazol.

Del examen de las mencionadas tablas, se deduce que el proceso degradativo es más importante a  $\text{pH} = 11$  y a pHs extremos (1 y 13). Este comportamiento se explica teniendo en cuenta las propiedades ácido-base del tiabendazol. A pHs ácidos ( $\text{pH} = 1$ ), el tiabendazol se protona en los nitrógenos del anillo del benzimidazol o bien del tiazol, formándose el correspondiente ácido conjugado ( $\text{TH}^+$ ) el cual es mucho más degradable que la molécula neutra. A los pHs 5.5 y 7 predomina la molécula neutra (T) con lo cual

su fotodegradabilidad es más pequeña. En medios alcalinos (pHs 11 y 13), la molécula neutra de tiabendazol pierde un protón formándose el correspondiente anión (T) el cual es mucho más lábil frente a la radiación. Esta situación se puede resumir en el siguiente esquema:



Por lo que respecta a la influencia del oxígeno disuelto en el proceso degradativo, un examen de los valores de  $k_T$  (Tablas II y III), demuestra que dicha influencia es poco importante, dada la similitud de valores a las dos concentraciones de oxígeno trabajadas.

Del examen de los valores de  $k_1/k_{d1}$ ,  $k_2/k_{d1}$  y  $k_3/k_3$  (Tabla IV) se puede deducir qué etapas predominan sobre otras (etapas a-e de la introducción). Para la relación  $k_1/k_{d1}$ , los valores son siempre inferiores a la unidad, aumentando cuando lo hace el pH del medio. En realidad, para obtener una relación adimensional, se debería comparar ( $k_1 \text{CO}_2/k_{d1}$ ); sin embargo, si la relación anterior  $k_1/k_{d1}$  se multiplica por la concentración de oxígeno, que es menor que la unidad, se continuará obteniendo una relación inferior a uno. Ello indica que predomina la etapa b) del mecanismo propuesto, sobre la c); es decir, predomina la desactivación de T' sobre la reacción con oxígeno.

La relación  $k_2/k_{d1}$  aumenta también con el pH del medio, presentando un valor superior a la unidad a pH = 11, lo cual indica que a este pH predomina el paso directo a foto-productos (etapa e) que la desactivación.

Finalmente, aunque la relación  $k_3/k_3$  es siempre superior a la unidad, para obtener una comparación entre las etapas c y e del mecanismo propuesto, es necesario comparar la relación adimensional ( $k_1 \text{CO}_2/k_3$ ). Como las concentraciones de oxígeno disuelto utilizadas en el presente trabajo son 1,875 · 10<sup>-4</sup> M y 0,625 · 10<sup>-4</sup> M, la relación ( $k_1 \text{CO}_2/k_3$ ) siempre resultará inferior a la unidad. Además, cuanto menor es la concentración de oxígeno disuelto menor es la relación de estas constantes, indicando con ello que el camino mayoritario de la degradación fotoquímica de tiabendazol se producirá a través de la etapa e del mecanismo propuesto.

## NOMENCLATURA

$C_{O_2}$  = concentración oxígeno (kmol/m<sup>3</sup>)  
 $C_T$  = concentración tiabendazol (kmol/m<sup>3</sup>)  
 $K_e$  = función de radiación (einst.m<sup>3</sup>/kmol.s)  
 $k_T$  = constante cinética ec. 2 (kmol/einst)  
 $m_T$  = constante global de fotodescomposición (s<sup>-1</sup>)  
 $q_\lambda$  = densidad de radiación a la longitud de onda  $\lambda$  (einst/m<sup>2</sup>.s)  
 $V$  = volumen reactor (m<sup>3</sup>)

$W_{abs}$  = energía absorbida (einst/s)

$\epsilon_\lambda$  = coeficiente de extinción molar del tiabendazol a la longitud de onda  $\lambda$  (m<sup>2</sup>/kmol).

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>(1)</sup>. Mónico-Pifarré, A.; Xirau-Vayreda, M. y Mariné-Font, A.: Nota. «Determinación de residuos de benomilo y tiabendazol en manzanas». *Rev. Agroq. y Teconol. Alim.* 1984, 24(4), 551-556.
- <sup>(2)</sup>. Norman, S.M.; Fouse, D.C. and Craft, C.C.: «Thiabendazole residues on and in citrus». *J. Agric. Food Chem.* 1972, 20(6), 1227-1230.
- <sup>(3)</sup>. Mestres, R.; Tourte, J. y Campo, M.: «Residus de Pesticides. XXIII. Recherche et dosage du thiabendazole dans les agrumes et les bananes». *Ann. Fals. Exp. Chim.* 1972, 703, 315-321.
- <sup>(4)</sup>. Tafuri, F.; Marucchini, C.; Patumi, M. and Businelli, M.: «Determination of Thiabendazole residues in fruits by HPLC and their confirmation after p-nitrobenzyl derivate formation». *J. Agric. Food Chem.* 1980, 28(6), 1150-1153.
- <sup>(5)</sup>. Aharanson, N.; Lebotay, S.J. and Ibrahim, M.A.: «Supercritical fluid extraction and HPLC analysis of benzimidazole fungicides in potato, apple and banana». *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42, 2817-2823.
- <sup>(6)</sup>. Farrow, J.E.; Hoodless, R.A.; Sargent, M. and Sidwell, J.A.: «Fungicides residues. Part VI. Determination of residues of post-harvest fungicides in citrus fruit by HPLC». *Analyst*, 1977, 102, 752-758.
- <sup>(7)</sup>. Zbozinek, J.V.: «Environmental transformations of DPA, SOOP, benomyl and thiabendazole». *Residue Rev.* 1984, 92, 113-155.
- <sup>(8)</sup>. Victor, D.M.; Hall, R.E.; Shamis, J.D. and Whitlock, S.A.: «Methods for the determination of maleic hidrazide, ethoxyquin and thiabendazole in wastewaters». *Journal of Chromatography*, 1984, 283, 383-389.
- <sup>(9)</sup>. Ibarz, A.; Panadés, R. y Tejero, J.M.: «Fotodescomposición de benomilo en solución acuosa». *Afinidad*, 1996, LIII, 53-56
- <sup>(10)</sup>. Ibarz, A. y Pagán, J.: «Calibrado de una lámpara para el tratamiento de contaminantes de alimentos líquidos». *Alimentaria*, 1986, 174, 53-58.
- <sup>(11)</sup>. Jacob, T.A.; Carlin, J.R.; Walker, R.W.; Wolf, F.J. and Vandenheuvel, W.J.A.: «Photolysis of Thiabendazole». *J. Agric. Food Chem.* 1975, 33(4), 704-709
- <sup>(12)</sup>. Mahran, M.R.; Sidky, M.M. and Wamhoff, M.: «Photoreactions of Thiabendazole in presence of singlet oxygen». *Chemosphere*, 1983, 12(11/12), 1611-1618.
- <sup>(13)</sup>. Watkins, D.A.M.: «Photolysis of Thiabendazole». *Chemosphere*, 1976, 2, 77-78
- <sup>(14)</sup>. Pavoni, G.: «Uso della spettrofotometria derivata UV per la determinazione di benomyl e tiabendazol in frutta e ortaggi». *Boll. Chim. Union Ital. Lab. Prov. Parte Sci*, 1979, 5(4), 601-610.