

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIDADE DE DOURADOS
CURSO DE QUÍMICA

Estudo eletroquímico e cromatográfico do fungicida benomyl

DOURADOS-MS
DEZEMBRO/2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIDADE DE DOURADOS
CURSO DE QUÍMICA

Estudo eletroquímico e cromatográfico do fungicida benomyl

Acadêmico: Fábio de Lima

Trabalho de conclusão de curso, apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química, pela Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, sob orientação da Prof^o Dr: Gilberto José de Arruda.

DOURADOS-MS
DEZEMBRO/2007

Dedicatória

As pessoas que vencem neste mundo são as pessoas que procuram as circunstâncias de que precisam e quando não as encontram, as criam.

Bernad Shaw

Dedico este trabalho a minha família, ao meu pai José Maria e a mãe Valdenir que não mediram esforço para a realização deste sonho e ao Prof: Gilberto pela orientação e apoio.

Agradecimentos

Agradeço este trabalho ao meu orientador Gilberto José de Arruda, pela orientação e apoio, amizade e pelas horas de trabalho e a prof: Claudia Cardoso pelo apoio e dicas neste trabalho e pelas análises no HPLC.

Os meus amigos e colegas de sala: Alex, Cristiane, George e Rosangela e principalmente a Claudia pelos quatro anos de convivência, estudos bagunças e tantos outros bons momentos.

Todos os colegas do laboratório CPBIO entre eles: Isac, Camila Mareco, Fernanda, Carlos Henrique, Willian, Fernando, Vanessa Mayumi, Karoline, Emarine, Rita, Daniel, Bruno, Ricardo, Camila Brum, Irlon, Geanderson, Haroldo, Deodato e ao técnico Franksteffen. E a colegas do Cinam, Denise, Persiely e ao técnico Marcelo Texeira.

Agradeço aos n amigos pela amizade e companheirismo Fernando Fortes, Thiago Chimenez , Keurisson, Thiago Diniz , Maithon, Ademir , Marcos Wondracek, Marcinha, e ao Fernando Fernandes, aos novos amigos Evelen, Tamires e muitos outros . . .

Um agradecimento especial aos professores: Prof^a Dra. Marcelina Solaliendres, Prof. Dr. Jonas Mota; Prof Dr. Alex Jeller, Prof: Dr^a Jandira Simonetti, Prof Dr Edemar Benedetti, Prof Dr. Rogério, Prof. Daniel e a todo corpo docente e Eva Cristina secretária do curso de Química.

Acima de tudo a Deus e a minha família que sempre me incentivou e me apoio em todos os momentos, agradeço a eles por tudo.

Resumo

Neste trabalho é apresentado o estudo eletroquímico e cromatográfico do fungicida benomyl [metil 1-(butilcarbomil)-2-benzimidazolcarbamato], pertencente à classe dos fungicidas carbamatos, com funções mistas de éster e amida utilizando eletrodos de pasta de carbono. Foi estudada a influência do pH em tampão Brinton-Robisson (BR) em uma faixa de 2 a 12 utilizando a voltametria cíclica (CV) e a voltametria de onda quadrada (SWV) como método eletroquímico. Foi avaliado a influência da velocidade de varredura (ν), os resultados obtidos mostram que o mecanismo eletroquímico do benomyl é caracterizado por reações químicas acopladas (ECE). Verificou-se que o benomyl degrada-se a carbendazim [metil 2-benzimidazol carbamato], os resultados obtidos mostram que é possível analisar o MBC e benomyl eletroquimicamente. A influência do pH mostrou que os valores de inclinação de E_p vs pH próximos de $0,059\text{V/pH}$ corresponde a equação de Nernst é caracterizado como a transferência de 2 prótons. Os valores de pK_a obtidos foram determinados variam numa faixa de $\text{pH} < 3$ e de $\text{pH} > 7$, para valores em que a variação do coeficiente angular E_p/pH é próximo de $0,0296\text{ V/pH}$ é caracterizado com um mecanismo ECE com a possível formação de dímeros. O estudo eletroquímico em CV mostra que o processo eletroquímico é caracterizado como reversíveis e um processo quase para o benomyl com mecanismos de adsorção e reações químicas acopladas, sistema que depende do pH de estudo, no caso da CV o pH 7,0 apresenta uma maior estabilidade do benomyl em solução e melhor resposta eletroquímica. Na SWV os resultados obtidos mostram que os processos anódicos e catódicos do benomyl são próximos de um sistema quase reversível seguido de adsorção do reagente e produto, isto para o pH 7, o pH 3,0 apresentou uma maior sensibilidade e concordância nos processos eletroquímicos, apresentou sistema reversíveis no sentido de varredura catódico para o benomyl sem adsorção do produto, no sentido de varredura anódico apresentou o mecanismo reversível para o benomyl sem a adsorção do produto. Os resultados obtidos em CV e SWV mostram que o processo eletroquímico é caracterizado para sistema reversível com transporte de massa difusional e um sistema quase-reversível com adsorção. A cromatografia líquida de alta performace teve como objetivo a avaliação da degradação do benomyl em tampão BR, onde os resultados obtidos mostram a modificação do benomyl e a formação de novas espécies no meio, estes verificados pelos cromatogramas e espectros de absorção molecular. Verificou que o carbendazim produto da degradação do benomyl está presente em todos os pHs, em pHs alcalinos existe a possibilidade da formação do (Butil-2,4-dioxo[1,2 a]-s-2-triazinobenzimidazol (STB) e 1-(2-Benzimidazol)-3-n-butilúrea (BBU) resultado obtido para os espectros de absorção molecular em pH 13,0

Palavras-chaves: Benomyl, Cromatografia Líquida de Alta Performace, Voltametria cíclica, Voltametria de Onda Quadrada

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Lista de Símbolos & Abreviaturas	xiii
1 Resultados e Discussões	1
1.1 Voltametria	1
1.1.1 Estudo eletroquímico do benomyl sobre o EPC em CV e SWV	1
1.2 Otimização do pH	5
1.3 Estudo eletroquímico do benomyl em pH 7,0 e 4,0 utilizando CV	13
1.3.1 Estudo em pH 7,0	14
1.3.2 Estudo em pH 4,0	20
1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV	27
1.5 Otimização dos parâmetros da SWV	36
1.5.1 Influência da frequência no sentido de varredura catódico em pH=7,0 (<i>f</i>)	36
1.5.2 Influência do degrau de potencial no sentido de varredura catódico em pH=7,0	39
1.5.3 Influência da amplitude de pulso no sentido de varredura catódico em pH=7,0	40
1.5.4 Influência da frequência no sentido de varredura anódico em pH=7,0	41
1.5.5 Influência do degrau de potencial no sentido de varredura anódico em pH=7,0	44
1.5.6 Influência da amplitude de pulso no sentido de varredura anódico em pH=7,0	45
1.5.7 Influência da frequência no sentido de varredura catódico em pH=3,0	45
1.5.8 Influência do degrau de potencial no sentido de varredura catódico em pH=3,0	49
1.5.9 Influência da amplitude de pulso no sentido de varredura catódico em pH=3,0	50
1.5.10 Influência da frequência no sentido de varredura anódico em pH=3,0	51
1.5.11 Influência do degrau de potencial no sentido de varredura anódico em pH=3,0	55
1.5.12 Influência da amplitude de pulso equilíbrio no sentido de varredura anódico em pH=3,0	56
1.5.13 Influência do tempo de equilíbrio no sentido de varredura anódico em pH=3,0	57
1.6 Parâmetros Otimizados na SWV	58

1.7	Análise Cromatográfica	59
1.7.1	Análise cromatográfica do Benomyl e MBC padrão	59
1.7.2	Influência do pH na cromatografia e no espectro de absorção molecular	63
2	Considerações Finais	80
	Referências Bibliográficas	81

Lista de Tabelas

1	Estimação do coeficiente de transferência de carga ($\alpha_{n,n}$) quando $\log I_p$ vs $\log \nu$ em pH 7,0.	18
2	Estimação do coeficiente de transferência de carga ($\alpha_{n,n}$) quando $\log I_p$ vs $\log \nu$ em pH 4,0.	23
3	Relação entre I_{pa}/I_{pc} entre os picos 1 e 4, e os picos 2 e 3 em pH 7,0.	25
4	Relação entre I_{pa}/I_{pc} entre os picos 1 e 4, e os picos 2 e 3 em pH 4,0.	26
5	Parâmetros otimizados na SWV em pH 7,0 no sentido de varredura catódico.	58
6	Parâmetros otimizados na SWV em pH 7,0 no sentido de varredura anódico.	58
7	Parâmetros otimizados na SWV em pH 3,0 no sentido de varredura catódico.	58
8	Parâmetros otimizados na SWV em pH 3,0 no sentido de varredura anódico.	59
9	Tempos de retenção dos picos relativo aos espectros do benomyl em diferentes pHs em tampão BR.	76

Lista de Figuras

1	A) Tampão BR pH 3,0, 0,2 mol L ⁻¹ . B) Voltamogramas cíclicos obtidos para de benomyl 2ppm. C) Voltamograma cíclico obtido para uma solução de MBC 2,02 ppm ambos tampão BR em pH 3,0.	2
2	A) Voltamogramas cíclicos do benomyl em 2ppm em tampão BR pH 7,0. B) Voltamograma cíclico do MBC 2,02 ppm em pH 7,0. Curva a e a' sentido de varredura catódico e curva b e b' sentido de varredura anódico.	3
3	Voltamograma cíclico do benomyl 26,08ppm em pH 3,0 Curva (a) intervalo de potencial E _i = 0,73V, E _{iv} =1,10V e E _f 0,73V. Curva (b) Intervalo de potencial E _i =1,32V, E _{iv} = 0,25V e E _f = 1,32V.	4
4	Voltamograma de cíclico de pico no benomyl 26 ppm em pH =3.00. Curva (a) intervalo de potencial E _i = 1,12V, E _{iv} = 1,32V, E _f 0,25V. Curva (b) Intervalo de potencial E _i = 1,32V, E _{iv} = 0,25V e E _f = 1,32V.	4
5	Voltamograma cíclico de variação de intervalo de potencial aplicado para uma solução de 26ppm de benomyl.em pH 3,0. Curva (a) intervalo de potencial E _i = 1,32 V, E _{iv} = 0,75V e E _f = 1,32V. Curva (b) intervalo de potencial E _i = 1,32 V, E _{iv} = 0,25V e E _f = 1,32V.	5
6	Potenciais de pico em função do pH para uma solução de benomyl em 2ppm em voltametria cíclica $\nu=1Vs^{-1}$ em tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ , no sentido de varredura catódico. Condições: Intervalo de potencial E _i =1,4 V, E _{iv} =0,0 V E _f =1,4 V.	7
7	Correntes de pico em função do pH solução de benomyl em 2ppm em voltametria cíclica $\nu=1Vs^{-1}$ em tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ , no sentido de varredura catódico. Condições: Intervalo de potencial E _i =1,4 V, E _{iv} =0,0 V E _f =1,4 V.	8
8	Voltamogramas de SWV para altas e baixas concentrações no sentido de varredura anódico em tampão BR pH 3. A) Voltamograma de onda quadrada para uma solução de benomyl 2ppm. Condições t _e =1s, freqüência (f =120Hz), E _i =1,3V E _f =0,0V, D _p =9mV ,A =100mV. B) Voltamograma de onda quadrada para uma solução de benomyl 30,51 ppm. Condições t _e =0s, freqüência (f =120Hz, E _i =1,2V E _f =0,3V, D _p =9mV , A=100mV.	9
9	Potenciais de pico em função do pH em SWV em tampão BR 0.2mol L ⁻¹ em uma solução de 2ppm no sentido de varredura catódico. Condições t _e =1s, freqüência f=120Hz, E _i =1,3V E _f =0,0V, D _p =9mV, A=100mV.	10
10	Corrente de pico em função do pH em voltametria de onda quadrada em tampão BR 0,2mol L ⁻¹ em uma solução de 2ppm no sentido de varredura catódico. Condições t _e =1s, freqüência f=120Hz, E _i =1,3V E _f =0,0V, D _p =9mV, A=100mV.	10
11	Voltamogramas de onda quadrada do picos de oxidação do benomyl 2 ppm em SWV em pH 3. Condições t _e =1s, freqüência f=120Hz, E _i =1,3V E _f =0,0V, D _p =9mV, A=100mV.	11

12	Potenciais de pico em função do pH em voltametria de onda quadrada em tampão BR $0,2\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de 2ppm no sentido de varredura anódico. Condições $t_e=1\text{s}$, frequência $f=120\text{Hz}$, $E_i = 1,3\text{V}$ $E_f=0,0\text{V}$, $D_p=9\text{mV}$, $A=100\text{mV}$.	12
13	Corrente em função do pH em SWV em tampão BR $0,2\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de 2ppm no sentido de varredura anódico. Condições $t_e=1\text{s}$, frequência $f=120\text{Hz}$, $E_i = 1,3\text{V}$ $E_f=0,0\text{V}$, $D_p=9\text{mV}$, $A=100\text{mV}$.	13
14	Voltamograma cíclico para uma solução de benomyl 6,7ppm em pH 4 e 7 com v de $1,25\text{Vs}^{-1}$. Intervalo de potencial em pH 4,0 $E_i=1,55\text{V}$, $E_{iv}=0,5\text{V}$, $E_f=1,55\text{V}$ e $t_e=2\text{s}$. Intervalo de potencial em pH 7,0 $E_i=1,5\text{V}$, $E_{iv}=0,2\text{V}$, $E_f=1,5\text{V}$ e $t_e=2\text{s}$ ambos no sentido de varredura catódico.	14
15	Influência da velocidade de varredura e raiz quadrada sobre a corrente de pico em tampão BR pH 7,0.	16
16	Variação da função corrente ($I_p \cdot \nu^{-1/2}$) em relação a variação de ν em tampão BR pH 7,0.	17
17	Influência do logaritmo de I_p vs $\log \nu$ para uma solução de benomyl em tampão BR em pH 7,0.	18
18	Influência do E_p sobre a logaritmo de ν para a solução de benomyl 6,7ppm em tampão BR em pH 7,0.	19
19	Variação da constante de velocidade (ks^{-1}) sobre a velocidade de varredura em pH 7,0.	20
20	Influência da ν e raiz da velocidade sobre a I_p para o benomyl 6,7 ppm em tampão BR pH 4,0.	21
21	Variação da função corrente ($I_p \cdot \nu^{-1/2}$) em relação a variação de ν em tampão BR pH 4,0.	22
22	Influência do logaritmo I_p sobre a logaritmo de ν para a solução de benomyl 6,7ppm em tampão BR em pH 4,0.	22
23	Influência do E_p sobre a logaritmo de ν para a solução de benomyl 6,7ppm em tampão BR em pH 4,0.	24
24	Variação da constante de velocidade (ks^{-1}) sobre a velocidade de varredura em pH 4,0.	25
25	Voltamogramas cíclicos de uma solução de MBC(22,18ppm) e benomyl (18,18ppm) obtidos após preparo de ambas em ACN e analisadas em tampão BR pH 7,0.	27
26	Voltamograma cíclico de solução de benomyl (22,18ppm) e MBC (18,18ppm) analisadas após três dias de preparo em ACN em pH=7,0. Condições $t_e=2\text{s}$, $E_i=1,1\text{V}$, $E_{iv}= 0,25\text{V}$, $E_f= 1,1\text{V}$, e $\nu=1\text{V s}^{-1}$, ambos no sentido de varredura catódico.	28
27	Voltamograma cíclico de uma solução de MBC (18,18ppm) em tampão BR em pH =7,0. Condições $t_e=2\text{s}$, $E_i=1,1\text{V}$, $E_{iv}= 0,25\text{V}$, $E_f= 1,1\text{V}$, e $\nu=1\text{V s}^{-1}$, ambos no sentido de varredura catódico.	28

28	Voltamograma de onda quadrada para o estudo de decomposição da redução do benomyl(22,18ppm) em tampão Br 0,2 mol L ⁻¹ em pH =7,00.	29
29	Voltamograma de onda quadrada para o estudo de decomposição da oxidação do benomyl(22,18ppm) em tampão Br 0,2 mol L ⁻¹ em pH =7,00.	30
30	Voltamograma da adição de benomyl na solução de MBC. Em pH=3,00. A) MBC (9,95ppm) + Benomyl (9,09ppm).B) MBC (9,95ppm). Condições t _e =2s, E _i =1,32 V, E _{iv} =0,2 V, E _f =1,32V e ν =1Vs ⁻¹	31
31	Picos de oxidação do benomyl 2ppm em SWV em pH 3. Condições t _e =1s, frequência (f=120Hz), E _i =0,0V, E _f =1,3V, D _p =9mV , A=100mV	31
32	Picos de oxidação do benomyl 2ppm em SWV em pH 3. Condições t _e =1s, frequência(f=120Hz), E _i =0,0V, E _f =1,3V, D _p =9mV ,A=100mV	32
33	Picos de oxidação do benomyl 2ppm em SWV em pH 3. Condições t _e =1s, frequência (f=50Hz), E _i =1,2V, E _f =0,3V, D _p =9mV , A=100mV	32
34	Voltamograma de onda quadrada de uma solução benomyl de 2,43ppm .A) 1º Dia B) 2º Dia C). Solução tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ pH=3,00.	33
35	Voltamograma de decomposição do benomyl(2,43ppm) em relação ao MBC (2ppm) em tampão .A) Solução tampão BR 0,2mol L ⁻¹ pH=3,00 B) Solução de MBC analisada recentemente em tampão C) Solução de benomyl após 24 horas em tampão BR pH=3,00.	34
36	Voltamograma de uma solução de benomyl (2,43ppm) A) Solução analisada recentemente B) Após 24 horas em solução tampão BR 0,2mol L ⁻¹ pH=3,00.	34
37	Voltamograma de oxidação entre o MBC (2ppm) e benomyl (2,43ppm) .A) MBC analisado recentemente. B) Benomyl analisado após 24 horas em solução tampão pH=3,00.	35
38	Voltamograma de onda quadrada de uma solução de MBC(2ppm) em tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ A) Solução analisada recentemente B) Solução analisada após 24 horas em tampão BR pH 3,0.	36
39	Voltamograma de onda quadrada solução 2ppm de benomyl relação ao intervalo de potencial aplicado. A)Intervalo de potencial E _i = 1,3V, E _f =0,0V B)Intervalo de potencial E _i = 0,75V a E _f =0,0V em pH=3,0.	37
40	Voltamograma de onda quadrada indicando os picos de redução do benomyl 30,51ppm em pH 7,0. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, f=240(Hz), E _i =1,6 V, E _f = 0,0 V, D _p =9mV e A=100mV. A) Componente reversa. B) Sentido catódico.	38
41	Influência da variação da frequência f (Hz) sobre a I _p e E _p para o benomyl em pH 7,0 no sentido de varredura catódico.	39
42	Efeito da variação raiz quadrada da frequência em função I _p em tampão BR pH 7,0 para ambos o picos no sentido de varredura catódico.	40

43	Efeito da variação do logaritmo de f em função E_p em tampão BR pH 7,0 no sentido de varredura catódico.	41
44	Influência da variação do degrau de potencial sobre I_p e E_p em tampão BR pH 7,0. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=250(\text{Hz})$, $E_i=1,6 \text{ V}$, $E_f= 0 \text{ V}$, e $A=100\text{mV}$	41
45	Influência da da amplitude de pulso sobre I_p e E_p em tampão BR pH 7,0. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=250(\text{Hz})$, $E_i=1,6 \text{ V}$, $E_f= 0 \text{ V}$, e $D_p=10\text{mV}$	42
46	Voltamograma de SWV no sentido de varredura anódico em tampão BR em pH 7,0. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=260\text{Hz}$, $E_i=0 \text{ V}$, $E_f= 1,6 \text{ V}$, $D_p=9\text{mV}$ e $A=100\text{mV}$. A) Sentido anódico. B) Componente reversa.	42
47	Influência da variação da f (Hz) sobre a I_p e E_p para o benomyl em pH 7,0 no sentido de varredura anódico.	43
48	Efeito da variação raiz quadrada da freqüência em função I_p em tampão BR pH 7,0 para ambos o picos no sentido de varredura anódico.	43
49	Efeito da variação do logaritmo de f em função E_p em tampão BR pH 7,0 no sentido de varredura anódico.	44
50	Influência da variação do degrau de potencial sobre I_p e E_p em tampão BR pH 7,0 no sentido de varredura anódico. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f(\text{Hz})=260$, $E_i= 0,0 \text{ V}$, $E_f= 1,6 \text{ V}$ e $A=100\text{mV}$	44
51	Influência da amplitude de pulso sobre sobre I_p e E_p em tampão BR pH 7,0 no sentido de varredura anódico. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f(\text{Hz})=260$, $E_i= 0,0 \text{ V}$, $E_f= 1,6 \text{ V}$, e $D_p=10\text{mV}$	45
52	Influência da freqüência voltamograma de onda e na formação dos picos para benomyl em tampão BR pH 3,0.A) Freqüência de 10Hz. B) Freqüência de 110Hz. Condições utilizadas, sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $E_i= 1,2 \text{ V}$, $E_f= 0,3 \text{ V}$ $D_p=9\text{mV}$	46
53	Influência da freqüência sobre I_p e E_p em tampão BR em pH 3,0. Condições, utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $E_i=1,2 \text{ V}$, $E_f= 0,3\text{V}$ e $D_p=9\text{mV}$	47
54	Efeito da variação raiz quadrada da freqüência em função I_p em tampão BR pH 3,0 para ambos o picos no sentido de varredura catódico.	48
55	Efeito da variação do logaritmo de f em função E_p em tampão BR pH 3,0 no sentido de varredura catódico.	49
56	Influência do degrau de potencial sobre a I_p e E_p para os picos 1 e em tampão BR em pH 3,0 no sentido de varredura anódico. Condições utilizadas, sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=70\text{Hz}$, $E_i= 1,2\text{V}$, $E_f= 0,3\text{V}$ e $A=100\text{mV}$	50

57	Influência da amplitude de pulso sobre I_p e E_p para os picos 1 e 2 em tampão BR pH 3,0 no sentido de varredura catódico. Condições utilizadas, sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=70\text{Hz}$, $E_i=1.2\text{ V}$, $E_f=0,3\text{ V}$, $D_p=4\text{mV}$	51
58	Voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura anódico em tampão BR pH 3,0 .Condições preliminares sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=100\text{Hz}$, $E_i=0.3\text{ V}$, $E_f=1.2\text{ V}$, $D_p=10\text{mV}$, $A=100\text{mV}$	52
59	Influência da frequência sobre I_p e E_p em tampão BR em pH 3,0. Condições, utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $E_i=1,2\text{ V}$, $E_f=0,3\text{V}$, $D_p=9\text{mV}$, no sentido de varredura anódico.	53
60	Efeito da variação raiz quadrada da frequência em função I_p em tampão BR pH 3,0 para o pico 1 no sentido de varredura anódico.	54
61	Efeito da variação do logaritmo de f em função E_p em tampão BR pH 3,0 no sentido de varredura anódico.	55
62	Influência do degrau de potencial sobre a I_p e E_p em tampão BR em pH 3,0 Condições preliminares utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $E_i=0,3\text{ V}$, $E_f=1,2\text{ V}$, $A=100\text{mV}$ no sentido de varredura catódico	56
63	Efeito da variação da amplitude dos pulsos de potencial aplicado a SWV sobre a corrente de pico e sobre o potencial de pico no sentido de varredura anódico. Condições: sem potencial e tempo de tratamento, sem deposição, $f=100\text{Hz}$, $E_i=0,3\text{V}$ e $E_f=1,2\text{ V}$ e $D_p=1,0\text{mV}$	57
64	Efeito da variação da amplitude dos pulsos de potencial aplicado a SWV sobre a corrente de pico e sobre o potencial de pico no sentido de varredura anódico. Condições: sem potencial e tempo de tratamento, sem deposição, $f=100\text{Hz}$, $E_i=0,3\text{V}$ e $E_f=1,2\text{ V}$, $D_p=1,0\text{mV}$ e $A=100\text{mV}$	57
65	Cromatograma do benomyl em ACN concentração de 0,2440 ppm injeção de $10\mu\text{L}$	60
66	Cromatograma do MBC em ACN concentração de 0,2044 ppm injeção de $10\mu\text{L}$	61
67	Espectros de UV do benomyl e MBC em ACN. A) benomyl 0,244 ppm. B) MBC proveniente do benomyl 0,244 ppm C) MBC padrão (0,2044 ppm). Ambos dissolvidos em ACN com injeção de $10\mu\text{L}$	62
68	Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=3,0 concentração de 0,244 ppm injeção de $10\mu\text{L}$	63
69	Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 3,0 referentes ao cromatograma em pH 3,0.	64
70	Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=5,0 concentração de 0,244 ppm injeção de $10\mu\text{L}$	65
71	Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 5,0 referentes ao cromatograma em pH 5,0.	66
72	Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=7,0 concentração de 0,244 ppm injeção de $10\mu\text{L}$	67

73	Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 7,0 referentes ao cromatograma em pH 7,0.	68
74	Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=9,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10 μ L.	69
75	Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 9,0 referentes ao cromatograma em pH 9,0.	70
76	Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=11,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10 μ L.	71
77	Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 11,0 referentes ao cromatograma em pH 11,0.	73
78	Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=13,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10 μ L.	74
79	Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 13,0 referentes ao cromatograma em pH 13,0.	75
80	Reação de conversão do benomyl a MBC.	77
81	Esquema de decomposição do benomyl e MBC em diferentes meios.	79

Lista de Símbolos & Abreviaturas

- A - Amplitude (mV)
- ν - Velocidade de varredura
- ACN - Acetonitrila
- BBU -1-(2-Benzimidazol)-3-n- butilúreia
- CV -Voltametria cíclica
- Dp -Degrau de potencial (mV)
- EPC -Eletrodo de pasta de carbono
- E_f - Intervalo de potencial final
- E_i - Potencial inicial
- E_{iv} - Potencial de inversão
- E_{pa} - Potencial de pico anódico (oxidação)
- E_{pc} - Potencial de pico catódico (redução)
- E_t - Potencial de tratamento
- f - frequência(Hz)
- I_{pa} - Corrente de pico anódica(oxidação)
- I_{pc} - Corrente de pico catódica (redução)
- MBC -Carbendazim
- n - número de elétrons
- SWV - Voltametria de Onda Quadrada
- Tampão BR -Tampão Brintton Robisson
- t_e - tempo de equilibração
- t_r -tempo de retenção
- t_t -tempo de tratamento
- S_d - sem deposição
- STB - Butil-2,4-dioxo[1,2 a]-s-2-triazinobenzimidazol

1 Resultados e Discussões

1.1 Voltametria

1.1.1 Estudo eletroquímico do benomyl sobre o EPC em CV e SWV

A figura 1(a) apresenta o voltamograma cíclico obtido para a solução tampão BR 0,2 mol L⁻¹, no sentido de varredura catódico, nas seguintes condições tempo de equilíbrio ($t_e = 2s$), potencial inicial ($E_i = 0,25 V$), potencial de inversão ($E_{iv} = 1,35 V$), potencial final ($E_f = 0,10V$) e velocidade de varredura ($\nu = 1Vs^{-1}$), a não existência de pico no voltamograma conclui-se que o tampão BR não é eletroativo.

A figura 1(b) apresenta o voltamograma cíclico de uma solução de benomyl 2ppm em tampão BR pH 3,0 realizadas nas seguintes condições: ($t_e = 2s$), ($E_i = 1,3V$), ($E_{iv} = 0,25V$), ($E_f = 1,3V$) e ($\nu = 1Vs^{-1}$), observa-se a presença de 5 picos, sendo dois picos de redução, o pico 1 ($E_p = 0,96 V$) e pico 2 ($E_p = 0,56V$), os demais picos de oxidação, o pico 3 ($E_p = 0,63 V$), o pico 4 ($E_p = 1,04 V$) e o pico 5 ($E_p = 1,20 V$), envolvido no processo eletroquímico do benomyl.

A figura 1(c) representa o voltamograma cíclico uma solução de MBC 2,02 ppm em tampão BR 0,2 mol L⁻¹ em pH 3,0 nas condições $t_e(s) = 2$, $E_i = 0,25 V$, $E_{iv} = 1,35 V$, $E_f = 0,25V$ e $\nu = 1Vs^{-1}$, no sentido de varredura catódico mostra a presença de um pico de redução (pico 1 $E_p = 1,02 V$) e o pico de redução o (pico 4, $E_p = 1,04 V$). Os resultados mostraram que a redução (pico 1) e a oxidação (pico 4) do benomyl, figura 1(b)) sobre o EPC em solução há a presença do MBC em conjunto na qual pode-se atribuir a existência do MBC através do pico 1 e 2 figura 1(c) apresenta o mesmo potenciais redox, que podem se atribuídos a mesma substância. A degradação do benomyl em solventes orgânicos foi investigada por Chiba, onde se verificou a rápida degradação do benomyl em MBC em vários solventes e em meio aquoso⁽³⁸⁾.

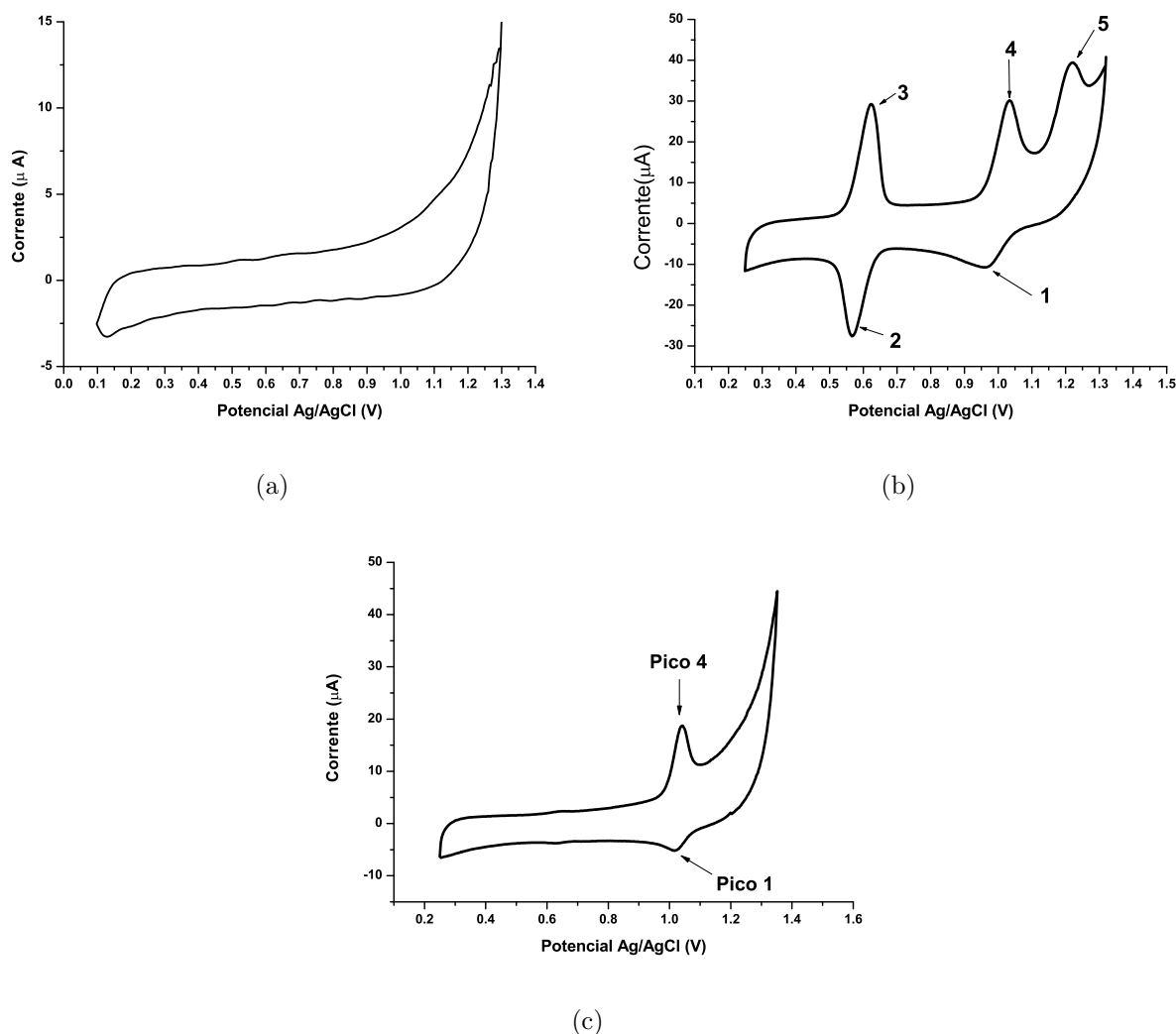


Figura 1: A) Tampão BR pH 3,0, 0,2 mol L⁻¹. B) Voltamogramas cíclicos obtidos para de benomyl 2ppm. C) Voltamograma cíclico obtido para uma solução de MBC 2,02 ppm ambos tampão BR em pH 3,0.

A figura 2 apresenta os voltamograma cíclicos obtidos no sentido de varredura catódico (curva (a) figura 2(a)) e anódico (curva (b) figura 2(a)) para uma solução de benomyl, 2ppm, concentração 2,02ppm. A figura 2(b) apresenta o voltamograma para uma solução de MBC no sentido de varredura catódico e anódico em tampão BR pH 7,0. A curva (a) observa-se a presença de 4 picos no sentido de varredura anódico, dois picos de oxidação, o pico 4 ($E_p = 0,775$ V) e o pico 5 ($E_p = 0,981$ V), e dois picos de redução, o pico 1 ($E_p = 0,741$ V) e o pico 2 ($E_p = 0,374$ V), observa-se a ausência o pico 3 no sentido de varredura de varredura catódico, isto é, é necessário que uma espécie formada pela redução do pico 2 seja formada no seio da solução para a formação de uma espécie oxidada no pico 3. Na figura 2(b), a curva (a') para o MBC apresenta no sentido de varredura anódico apresenta a presença de dois picos constituintes, um pico de oxidação, pico 4 ($E_p = 0,783$ V) e outro pico de redução, o pico1 ($E_p = 0,695$ V), o sentido de varredura não afetou a formação dos picos referentes ao MBC, como

demonstrado na figura 2(b) para as curvas (a') e (b'). Em relação às curvas (a) e (a') os picos 1 e 4 de ambas apresentam potenciais redox próximos, sugerindo trata-se do MBC presente no benomyl resultante para a curva (a) nos picos 1 e 4.

Na figura 2(a) a curva (a) apresenta voltamograma cíclico obtido no sentido de varredura catódico para uma solução de benomyl mostra a presença de 5 picos, dois picos de redução o pico 1 ($E_p = 0,751$ V) e o pico 2 ($E_p = 0,374$ V) e três picos de oxidação, o pico 3 ($E_p = 0,383$ V), o pico 4 ($E_p = 0,775$ V) e o pico 5 ($E_p = 1,010$ V). A figura 2(b), a curva b' apresenta o voltamograma cíclico para o MBC no sentido de varredura catódico, apresenta a presença de dois picos, um pico de redução, o pico 1 ($E_p = 0,713$ V) e outro pico de oxidação, o pico 4 ($E_p = 0,783$ V). Os picos 1 e 4 referente a curva (a), na Figura 3A para o benomyl possuem potenciais redox próximos do MBC, figura 2(b) curva b' atribui-se aos picos 1 e 4 da curva a' do benomyl ao MBC proveniente da degradação do benomyl.

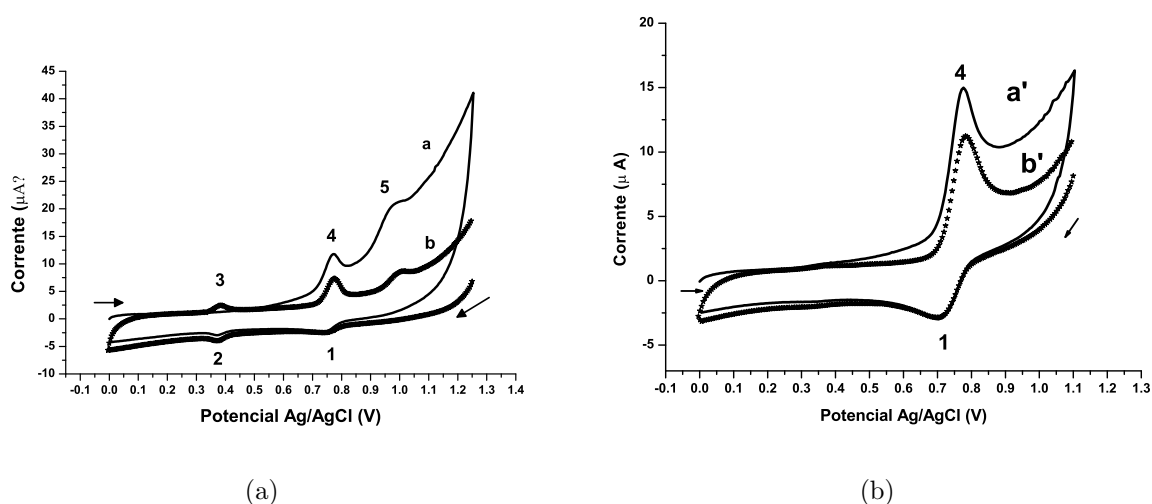


Figura 2: A) Voltamogramas cíclicos do benomyl em 2ppm em tampão BR pH 7,0. B) Voltamograma cíclico do MBC 2,02 ppm em pH 7,0. Curva a e a' sentido de varredura catódico e curva b e b' sentido de varredura anódico.

A figura 3 apresenta o voltamograma cíclico obtido para uma solução de benomyl no sentido de varredura anódico no intervalo de potencial $E_i = 0,73$ V, $E_{iv} = 1,10$ V e $E_f = 0,73$ V. A curva (a), figura 3 apresenta a formação de um ombro para o pico porém observa-se a ausência do pico 1 no sentido de varredura catódico, o pico 2 e pico 3 apresentaram um decréscimo na corrente de pico (I_p). A curva (b), figura 3, apresenta o voltamograma cíclico para o benomyl no sentido de varredura catódico no intervalo de potencial $E_i = 1,32$ V, $E_{iv} = 0,25$ V e $E_f = 1,32$ V, mostra a presença de 5 picos, dois picos de redução e três picos de oxidação característicos do benomyl, indicando situação semelhante aos obtidos anteriormente.

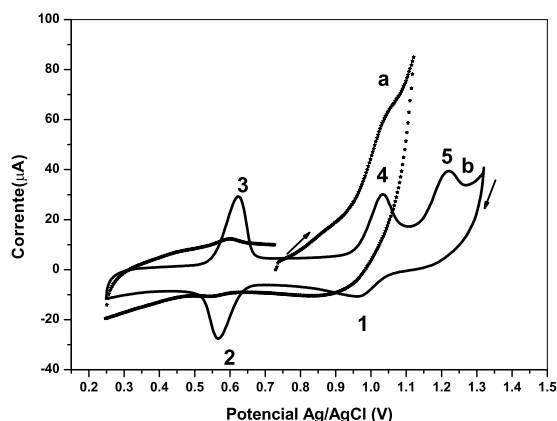


Figura 3: Voltamograma cíclico do benomyl 26,08ppm em pH 3,0 Curva (a) intervalo de potencial $E_i=0,73V$, $E_{iv}=1,10V$ e $E_f=0,73V$. Curva (b) Intervalo de potencial $E_i=1,32V$, $E_{iv}=0,25V$ e $E_f=1,32V$.

A figura 4 apresenta o voltamograma cíclico para uma solução de benomyl em tampão BR no sentido de varredura catódico no intervalo de potencial $E_i=1,12V$, $E_{iv}=1,32V$, $E_f=0,25V$, os resultados obtidos mostram que para a formação do pico 5 não é necessário que ocorra a oxidação do pico 4, também conclui-se que para a formação do pico 3 é necessário a formação da espécie redutora o pico 2 seja formada na superfície do eletrodo em relação a figura 1(b)).

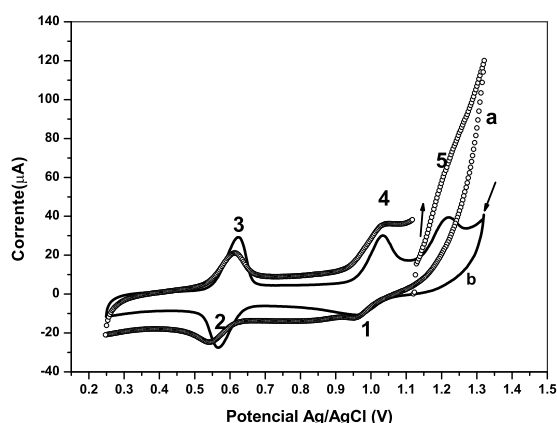


Figura 4: Voltamograma de cíclico de pico no benomyl 26 ppm em pH =3.00. Curva (a) intervalo de potencial $E_i=1,12V$, $E_{iv}=1,32V$, $E_f=0,25V$. Curva (b) Intervalo de potencial $E_i=1,32V$, $E_{iv}=0,25V$ e $E_f=1,32V$.

A figura 5 apresenta o voltamograma cíclico para uma solução de benomyl no sentido de anódico no intervalo de potencial $E_i=1,32V$, $E_{iv}=0,75V$ e $E_f=1,32V$, apresentou 3 picos, o pico 1 de redução e dois picos de oxidação, o pico 4 e 5. Os resultados obtidos mostram que para a formação do pico 4 é necessário que se forme a espécie reduzida, o pico atribuída ao

MBC para a formação da espécie oxidada do MBC, o pico 4, para a formação do pico 5 não é necessário que se forme a espécie oxidada do pico 4, porém ela contribui para um aumento de I_p no pico 5 na superfície do eletrodo.

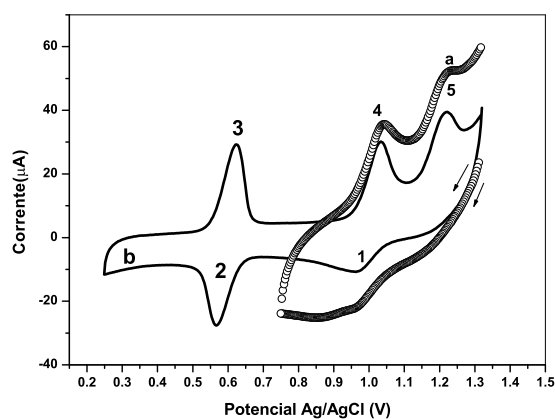


Figura 5: Voltamograma cíclico de variação de intervalo de potencial aplicado para uma solução de 26ppm de benomyl em pH 3,0. Curva (a) intervalo de potencial $E_i = 1,32$ V, $E_{iv} = 0,75$ V e $E_f = 1,32$ V. Curva (b) intervalo de potencial $E_i = 1,32$ V, $E_{iv} = 0,25$ V e $E_f = 1,32$ V.

1.2 Otimização do pH

A figura 6 ilustra o E_p em função do pH em tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em voltametria cíclica, os resultados mostram comportamentos diferentes para ambos os picos, com o aumento do pH a corrente de pico sofre um decréscimo e a resolução do voltamograma se torna ruim a resolução do voltamograma, o que inviabiliza a medida da área referente a cada pico, o que justifica o aumento no erro experimental, já que as medidas de corrente direta. O pico 1 na região (a) apresentou uma correlação de E_p em função do pH de acordo com a equação: $E_{p_a}(\text{V}) = 1,272 - 0,097 \text{ V/pH} \times \text{pH}^\dagger$ $r = -1,000$ na região (b) a correlação de E_p em função do pH foi obtido de acordo com a equação: $E_{p_b}(\text{V}) = 1,163 - 0,061 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -0,998$, para a região (c) obteve-se a correlação de E_{p_c} de acordo a equação: $E_{p_c}(\text{V}) = 0,988 - 0,036 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -1,000$. Os resultados obtidos mostram que para o pH 3 onde ocorre a interseções das retas, pico 1 apresenta um pK_a de 3,03, para valores de pH < 2 , para valores de pH > 7 o pico 1 apresenta o pK_a de 7,08. Os picos 1 e 4 que foram atribuídos ao MBC, segundo a literatura o MBC tem um pK_a em meio ácido de 10,8 e em meio básico de 4,48, estudo realizado em HCl⁽³⁹⁾.

Para o pico 2 a correlação entre E_p em função do pH, os resultados obtidos mostram dois comportamentos distintos em diferentes regiões. Na região (d) para o pico 2 obteve-se a seguinte equação: $E_{p_d}(\text{V}) = 0,776 - 0,059 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -0,999$, para valores de pH até 7, na região (e) obteve-se a seguinte correlação de acordo com a equação: $E_{p_e}(\text{V}) = 0,936 - 0,075 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -1,000$ para valores de pH > 7 .

[†] E_{p_a} se refere a região indicada no gráfico para cada pico.

A correlação entre E_p em função da variação do pH para o pico 3 obteve-se dois comportamentos em diferentes regiões, na região (f) apresentou a seguinte correlação com o pH de acordo com a equação: $E_{p_f}(V) = 0,796 - 0,059 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -0,999$, na região (g) obteve-se a seguinte correlação com o pH de acordo com a equação $E_{p_g}(V) = 0,681 - 0,043 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -1,000$, a intersecção entre as retas obtém um pK_a de 7,09 para $\text{pH} > 7,0$.

Os resultados obtidos para valores de E_p em função do pH obedece uma correlação do pico 4 para região (h) conforme a equação: $E_{p_h}(V) = 1,227 - 0,065 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = 0,998$, para a região (i) obteve-se a seguinte correlação conforme a equação: $E_{p_i}(V) = 1,413 - 0,085 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -1,000$, para a região (j) a correlação obtida obedece a seguinte equação: $E_{p_j}(V) = 0,986 - 0,03516 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -1,000$, a intersecção entre ambas as retas obtidas nas regiões (i) e (j) mostram um pK_a de 9,14 para valores de $\text{pH} > 8,0$.

Para o pico 5 a influência de E_p sobre o pH mostrou duas regiões distintas, para a região (j) obteve-se uma correlação conforme a equação: $E_{p_k}(V) = 1,378 - 0,055 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = 0,999$, para a região (k) obteve uma relação de linearidade conforme a equação: $E_{p_l}(V) = 1,888 - 0,114 \text{ V/pH} \times \text{pH}$ $r = -1,000$, a intersecção entre as regiões (k) e (l) obtém um pK_a 5,91 para valores de $\text{pH} > 8$.

Para valores onde a inclinação onde os valores são próximos ao valor da equação de Nernst ($0,059 \text{ V/pH}$), sugere que o processo de oxirredução para o benomyl envolve a transferência de dois prótons⁽⁴⁰⁾. Para valores em que a correlação entre E_p sobre a influência do pH onde o coeficiente angular for próximo de $0,0269 \text{ V/pH}$ é caracterizado como um mecanismo ECE, onde a reação química consiste na formação de um radical ou íons e na possível formação de dímeros⁽⁴¹⁾.

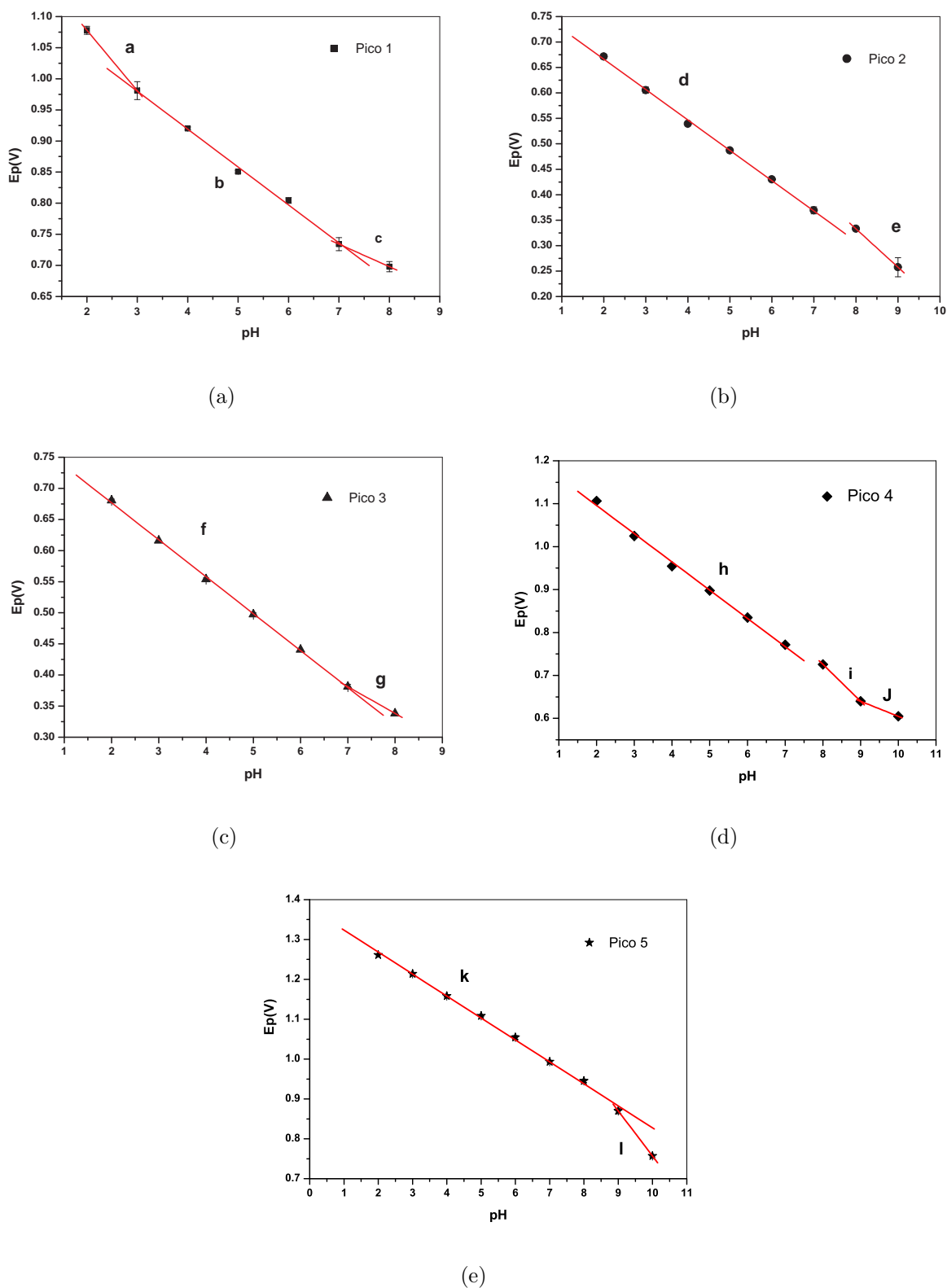


Figura 6: Potenciais de pico em função do pH para uma solução de benomyl em 2ppm em voltametria cíclica $\nu=1\text{Vs}^{-1}$ em tampão BR 0,2 mol L⁻¹, no sentido de varredura catódico. Condições: Intervalo de potencial $E_i=1,4$ V, $E_{iv}=0,0$ V $E_f=1,4$ V.

A figura 7 apresenta a influência da variação do pH sobre a corrente de pico (I_p). Estes resultados mostraram um máximo de I_p , no sentido de varredura catódico para o pico 1 e 2 para o pH 4,0, já no sentido de varredura anódico para os picos 3 e 4 houve um máximo de I_p para o pH 4,0, já o pico 5 apresentou um máximo de I_p no pH 2,0.

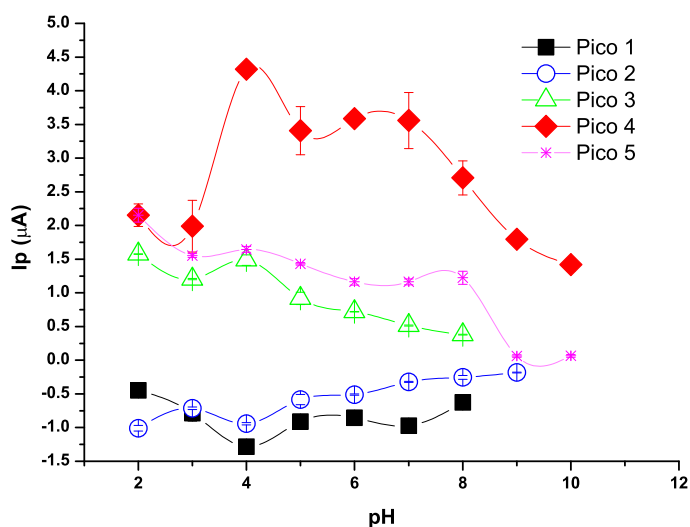


Figura 7: Correntes de pico em função do pH solução de benomyl em 2ppm em voltametria cíclica $\nu=1\text{Vs}^{-1}$ em tampão BR $0,2\text{ mol L}^{-1}$, no sentido de varredura catódico. Condições: Intervalo de potencial $E_i=1,4\text{ V}$, $E_{iv}=0,0\text{ V}$ $E_f=1,4\text{ V}$.

A figura 8(a) representa o voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura catódico para uma observa-se a presença de 4 picos, o pico 1 ($E_p=0,526\text{ V}$), o pico 2 ($E_p=0,697\text{ V}$) o pico 3 ($E_p=0,930\text{ V}$) e o pico 4 ($E_p=1,084\text{ V}$), a figura 8(b) representa o voltamograma de SWV para uma solução de benomyl numa concentração de 30,51ppm observa-se a presença de dois picos, o pico 1 ($E_p=0,984\text{ V}$) e o pico 2 ($E_p=0,579\text{ V}$), observa-se uma sobreposição que ocorre entre os picos 1 e 2 e entre os picos 3 e 4.

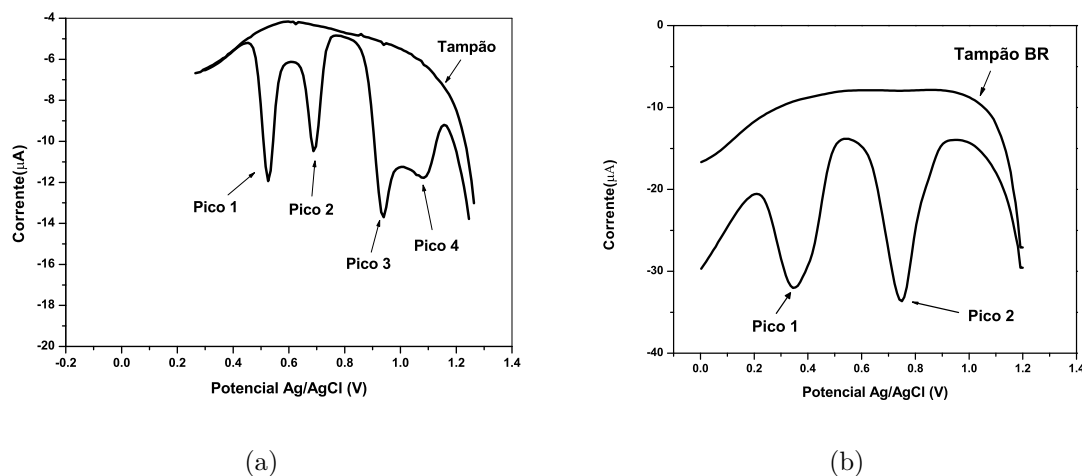


Figura 8: Voltamogramas de SWV para altas e baixas concentrações no sentido de varredura anódico em tampão BR pH 3. A) Voltamograma de onda quadrada para uma solução de benomyl 2ppm. Condições $t_e=1s$, frequência ($f=120Hz$), $E_i=1,3V$ $E_f=0,0V$, $D_p=9mV$, $A=100mV$. B) Voltamograma de onda quadrada para uma solução de benomyl 30,51 ppm. Condições $t_e=0s$, frequência ($f=120Hz$), $E_i=1,2V$ $E_f=0,3V$, $D_p=9mV$, $A=100mV$.

A figura 9 apresenta a influência da variação do pH para uma solução E_p sobre o pH em SWV no sentido de varredura catódico. O pico 1 apresenta uma linearidade de E_p em função da variação do pH de acordo com a equação: $E_p(V) = 0,695 - 0,0562 V/pH \times pH$ $r = 0,999$, o pico 2 apresentou uma correlação de E_p em função do pH de acordo com a equação: $E_p(V) = 0,873 - 0,0588 V/pH \times pH$ $r = -0,999$.

O pico 3 apresentou duas regiões de E_p em função do pH, a região (a) do pico 3 conforme a equação: $E_{p_a}(V) = 1,126 - 0,063 V/pH \times pH$ $r = 0,998$, a região (b) apresentou uma variação de E_p em função do pH de acordo com a equação: $E_p(V) = 0,799 - 0,027 V/pH \times pH$ $r = -1,000$, a intersecção entre as regiões (a) e (b) prevê um pK_a para o pico 3 de 9,08 para valores de $pH > 9$. A correlação obtida para a região (b) do pico 3, o coeficiente angular obtido para valores de $0,029V/pH$ o mecanismo eletroquímico é caracterizado como ECE, com a formação de dímeros⁽⁴¹⁾.

O pico 4 apresentou uma correlação de E_p em função do pH de acordo com equação: $E_p(V) = 1,298 - 0,066 V/pH \times pH$ $r = 0,998$.

De acordo com a equação Nernst para ângulos de inclinação forem próximos de $(0,059 V/pH)$ indica que o processo pode ser descrito pela transferência de dois prótons⁽⁴⁰⁾.

Em comparação para a CV em relação aos 5 picos com os 4 picos da SWV no sentido de varredura catódico ambos apresentam no sistema a transferência de dois prótons e mecanismo ECE com a possível formação de dímeros^(40, 41).

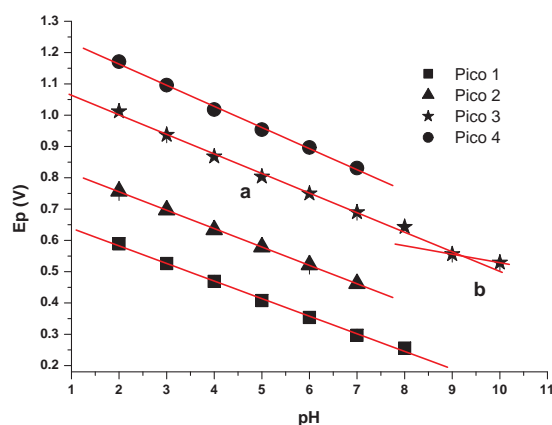


Figura 9: Potenciais de pico em função do pH em SWV em tampão BR $0,2\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de 2ppm no sentido de varredura catódico. Condições $t_e=1\text{s}$, frequência $f=120\text{Hz}$, $E_i=1,3\text{V}$ $E_f=0,0\text{V}$, $D_p=9\text{mV}$, $A=100\text{mV}$.

A figura 10 apresenta a influência da variação do pH sobre a corrente de pico (I_p). Estes resultados mostraram um máximo de I_p , no sentido de varredura anódico na SWV apresentaram os máximos de I_p o pico 1 e 2 em pH 3,0, o pico 3 em pH 7,0 e o pico 4 em pH 4.

Em relação ao estudo da influência do pH em CV para o benomyl em comparação com a SWV apresentam concordância para valores de pH 4,0 e 3,0.

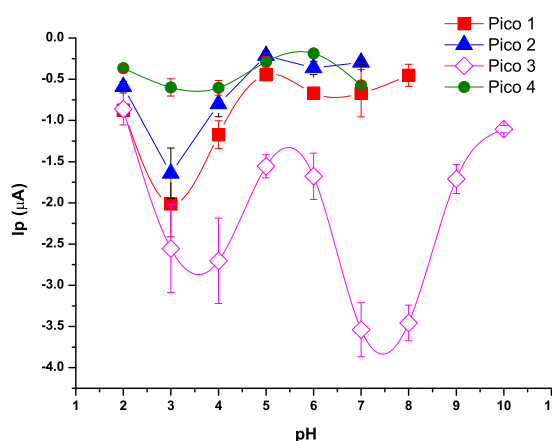


Figura 10: Corrente de pico em função do pH em voltametria de onda quadrada em tampão BR $0,2\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de 2ppm no sentido de varredura catódico. Condições $t_e=1\text{s}$, frequência $f=120\text{Hz}$, $E_i=1,3\text{V}$ $E_f=0,0\text{V}$, $D_p=9\text{mV}$, $A=100\text{mV}$.

A figura 11 apresenta o voltamograma de onda quadrada obtido para uma solução de benomyl em tampão BR pH 3,0 observa-se a presença de dois picos catódicos, o pico 1 ($E_p=0,9363\text{V}$) e o pico 2 ($E_p=1,116\text{V}$), envolvidos no processo oxidativo do benomyl.

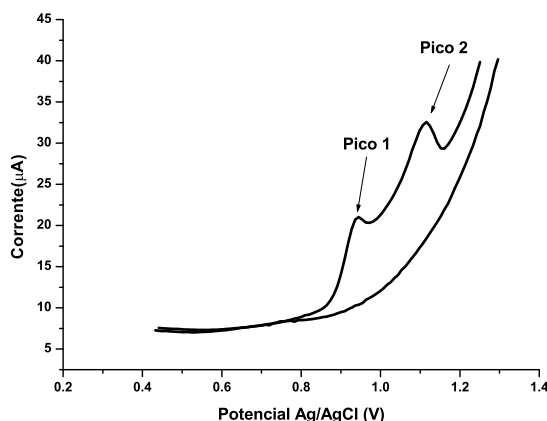


Figura 11: Voltamogramas de onda quadrada do picos de oxidação do benomyl 2 ppm em SWV em pH 3. Condições $t_e=1s$, frequência $f=120Hz$, $E_i=1,3V$ $E_f=0,0V$, $D_p=9mV$, $A=100mV$.

A figura 12 apresenta a variação do pH sobre o E_p no sentido de varredura anódico, para uma solução de benomyl de 2ppm. Os resultados obtidos para o pico 1 de E_p em função da variação do pH apresentou 3 regiões distintas. A região (d) para o pico 1 $E_{p_a}(V)=1,157 - 0,071 V/pH \times pH$ $r = 0,999$, na região (e) obteve-se a seguinte correlação de acordo com a equação: $E_{p_b}(V)=1,218 - 0,076V/pH \times pH$ $r = -0,999$, para a região (f) tem-se a seguinte relação: $E_{p_c}(V)=1,278 - 0,081 V/pH \times pH$ $r = -1,000$, a região (g) tem-se a seguinte relação: $E_p(V)=0,873 - 0,036 V/pH \times pH$ $r = -1,000$, as intersecção entre as regiões (f) e (g) obtém-se um pKa de 6,17 para valores de pH >9 .

Para o pico 2 a relação entre E_p sobre a influência do pH apresentou distintas regiões, para o pico 2 a região (a) mostra uma correlação de acordo com a equação: $E_{p_a}(V)= 1,293 - 0,063 V/pH \times pH$ $r = -0,997$, para a região (b) obteve-se a seguinte correlação de acordo com a equação: $E_{p_b}(V)=1,359 - 0,071 V/pH \times pH$ $r = 0,998$, para a região (c) obteve-se a seguinte correlação de acordo com a equação: $E_{p_c}(V)=1,06 - 0,042 V/pH \times pH$ $r = -1,00$, o ângulo de inclinação para a relação de Nernst for próximo de (0,059 V/pH) indica que o processo pode ser descrito pela transferência de dois prótons⁽⁴⁰⁾.

Em relação ao processo oxidativo do benomyl em CV a presença do pico 2 em SWV pode ser atribuído ao pico 5 da CV, pelos potenciais redox próximos pode ser atribuído a mesma substância, apresenta valores próximos da equação de Nersnt para a transferência de dois prótons⁽⁴⁰⁾.

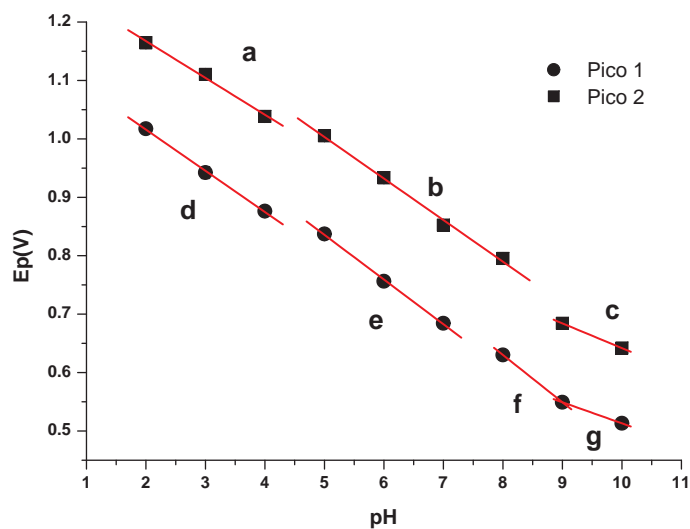


Figura 12: Potenciais de pico em função do pH em voltametria de onda quadrada em tampão BR $0,2\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de 2ppm no sentido de varredura anódico. Condições $t_e=1\text{s}$, frequência $f=120\text{Hz}$, $E_i = 1,3\text{V}$ $E_f=0,0\text{V}$, $D_p=9\text{mV}$, $A=100\text{mV}$.

A figura 13 apresenta a influência da variação do pH sobre a corrente de pico (I_p). Estes resultados mostraram um máximo de I_p , no sentido de varredura catódica na SWV apresentaram os máximos de I_p o pico 1 em pH 7 e o pico 2 em pH 2. Em comparação com a CV para o processo oxidativo do benomyl apresentam concordância para valores de pH em CV para os pico 5 e pico 3 para os respectivos valores de pH.

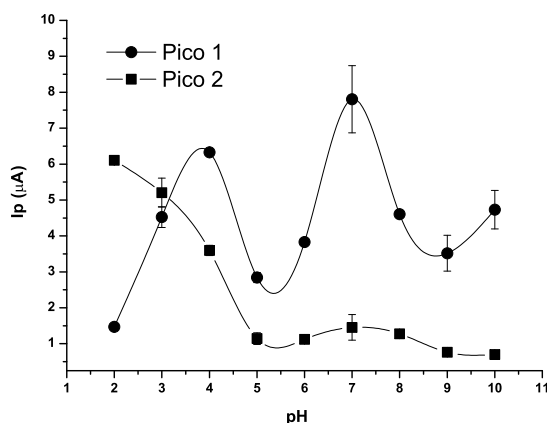


Figura 13: Corrente em função do pH em SWV em tampão BR $0,2\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de 2ppm no sentido de varredura anódico. Condições $t_e=1\text{s}$, frequência $f=120\text{Hz}$, $E_i =1,3\text{V}$ $E_f=0,0\text{V}$, $D_p=9\text{mV}$, $A=100\text{mV}$.

1.3 Estudo eletroquímico do benomyl em pH 7,0 e 4,0 utilizando CV

A figura 14 apresenta o voltamograma cíclico para uma solução de benomyl 6,7ppm em tampão BR em pH 4 e 7 com v de $1,25\text{Vs}^{-1}$, o pH apresentou um deslocamento para potenciais mais negativos e uma menor intensidade na I_p , o pH 4,0 observa-se um deslocamento para potenciais mais positivos e um aumento significativo na I_p em relação ao pH 4,0, estes que foram empregados para investigar o estudo eletroquímico do benomyl em EPC na CV.

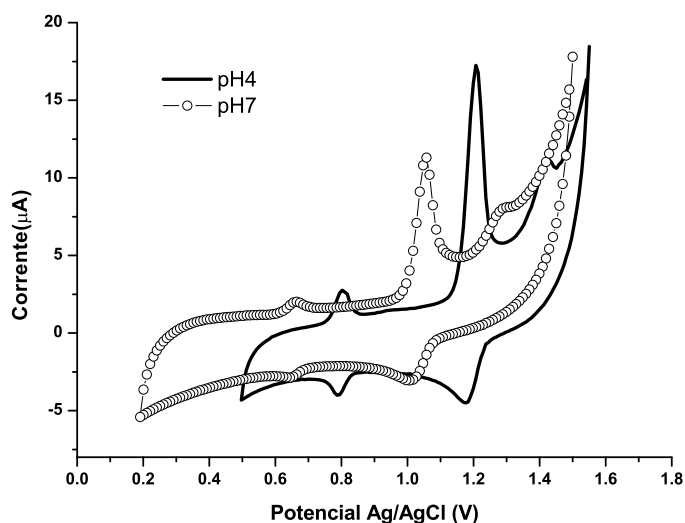


Figura 14: Voltamograma cíclico para uma solução de benomyl 6,7ppm em pH 4 e 7 com ν de $1,25 \text{ Vs}^{-1}$. Intervalo de potencial em pH 4,0 $E_i=1,55\text{V}$, $E_{iv}=0,5\text{V}$, $E_f=1,55\text{V}$ e $t_e=2\text{s}$. Intervalo de potencial em pH 7,0 $E_i=1,5\text{V}$, $E_{iv}=0,2\text{V}$, $E_f=1,5\text{V}$ e $t_e=2\text{s}$ ambos no sentido de varredura catódico.

1.3.1 Estudo em pH 7,0

O processo eletroquímico do benomyl sobre o EPC foi realizado através da CV em pHs 4,0 e 7,0 numa concentração de 6,70ppm.

Estudou-se a influência da variação da velocidade de varredura (ν) em relação a variação da corrente de pico (I_p) e em relação do potencial de pico (E_p) em pH 7,0, e os resultados obtidos estão apresentados na figura 15. A figura 15(a) apresenta a variação de I_p em relação a variação de (ν), obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos, em um intervalo de ν 5 a 175 mVs^{-1} , para os picos 1 e 4. Esses resultados indicam uma variação linear de I_p em relação ν de acordo com a equação, este comportamento indica que o produto da redução é suscetível a adsorção. A figura 15(b) que apresenta a influência da raiz da velocidade sobre a I_p para os picos 1 e 4 apresenta uma relação linear sugerindo que o processo redox é controlado por difusão. Para velocidades de varreduras superiores a 200 mVs^{-1} , a influência da ν a figura 15(c), apresenta um comportamento não linear com a ν , indicando que comportamento redox não ocorre adsorção sobre o EPC. A figura 15(d), apresenta a influência da raiz da velocidade sobre I_p mostra um comportamento linear, indicando que processo redox é controlado por difusão⁽⁴²⁾. Para velocidades de varreduras superiores a 200 mVs^{-1} , a influência da ν a figura 15(c), apresenta um comportamento não linear com a ν . A figura 15(d), apresenta a influência da raiz da velocidade sobre I_p mostra um comportamento linear, indicando que processo redox é controlado por difusão.

Para os picos 2 e 3 os resultados obtidos para a influência da velocidade e raiz de ν sobre I_p , as figura 15(e) e 15(f) para velocidades baixas apresentou um comportamento não linear indicando que o processo redox não é difusional e nem controlado por adsorção. Para velocidades altas

figura 15(g) e 15(h), apresentou o mesmo comportamento eletroquímico. Os resultados obtidos para baixas velocidades para o pico 5, figura 15(i) e 15(j) apresenta um comportamento linear com a velocidade sugerindo que o produto eletroativo da oxidação é suscetível à adsorção na superfície do EPC. A figura 15(k) apresenta um comportamento não linear com ν , já a figura 15(l) apresenta sobre a raiz de ν indicam o processo não difusional para altas velocidades.

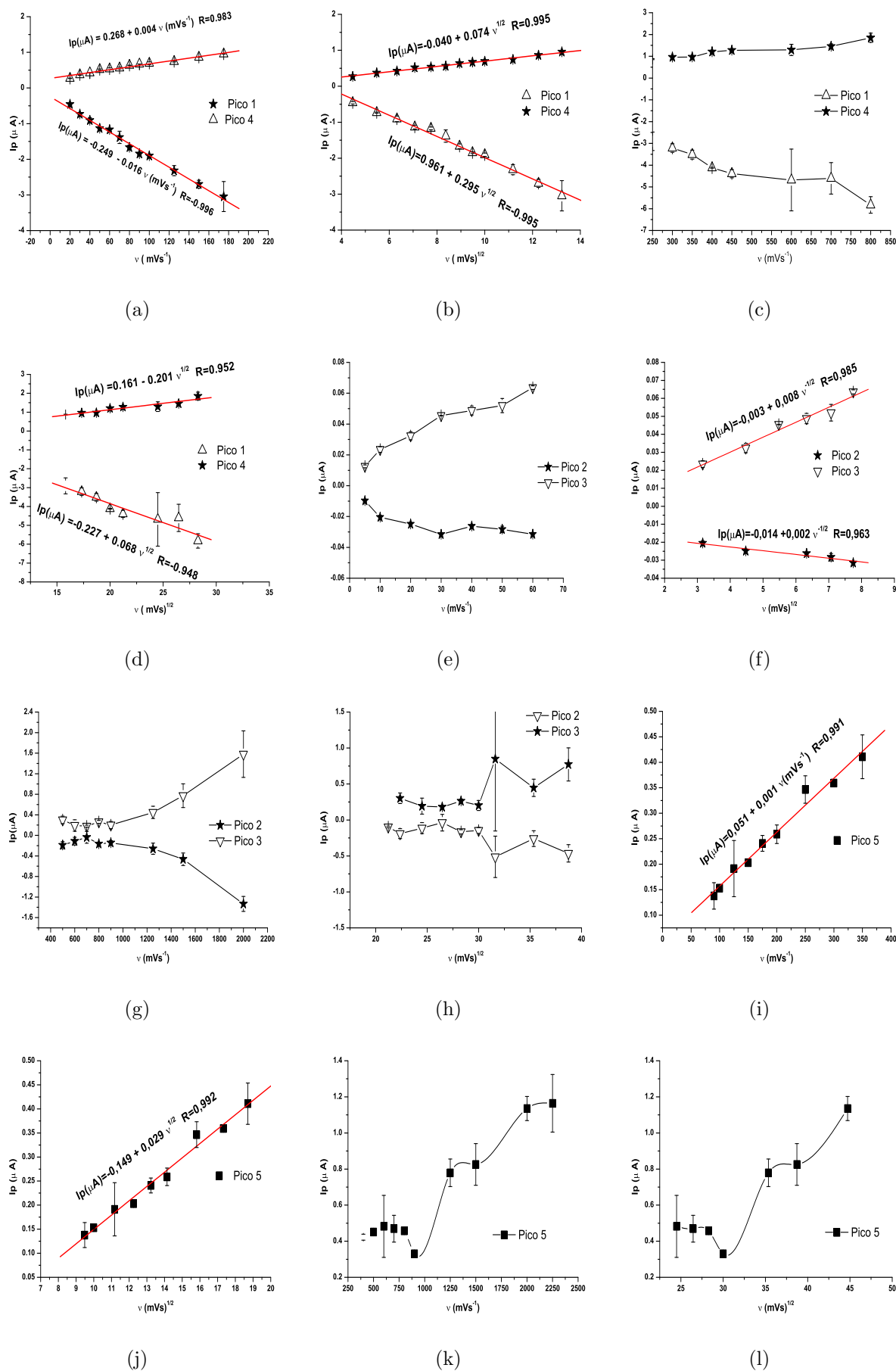


Figura 15: Influência da velocidade de varredura e raiz quadrada sobre a corrente de pico em tampão BR pH 7,0.

A figura 16 apresenta a variação da função corrente ($I_p \cdot \nu^{-1/2}$) em relação a variação de ν em tampão BR pH 7,0. A figura 16(a) para o pico 1, os resultados obtidos apresenta um aumento na função corrente com o aumento da ν em até 200mV indicando que o processo de transferência de carga envolve reações químicas precedentes, acima de 200mV a função corrente se permanece constante. Tal processo semelhante ocorre para o pico 4 (figura 16(b)). A variação da função corrente ($I_p \cdot \nu^{-1/2}$) em relação a variação de ν para o pico 5 uma aumento da função corrente com a ν em até 200mV, acima de 200mV a função corrente permanece constante. A influência da função corrente sobre a velocidade de varredura apresentou para os picos 2, 3, figura 16(b) um comportamento constante, sugerindo que o tipo de reação para o sistema é constituído do mecanismo ECE (43).

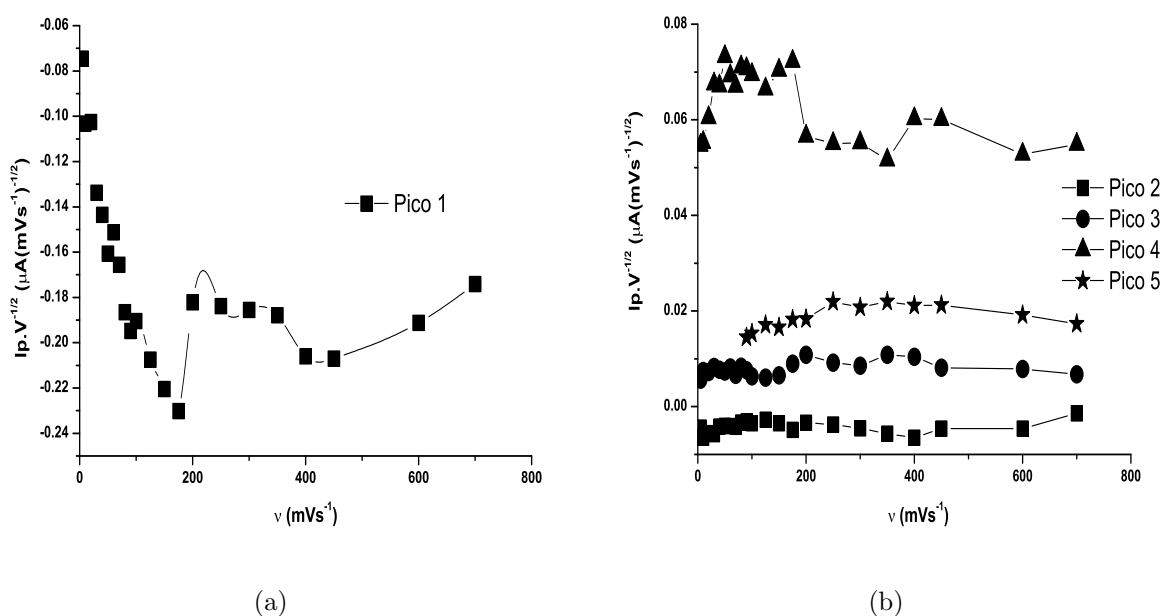


Figura 16: Variação da função corrente ($I_p \cdot \nu^{-1/2}$) em relação a variação de ν em tampão BR pH 7,0.

A figura 17 apresenta a relação entre o logaritmo de I_p em função do logaritmo de ν descreve um comportamento linear para os picos referente ao benomyl apresentaram 5 equações que descrevem o valores dos coeficientes de transferência de carga para a processo eletroquímico do benomyl.

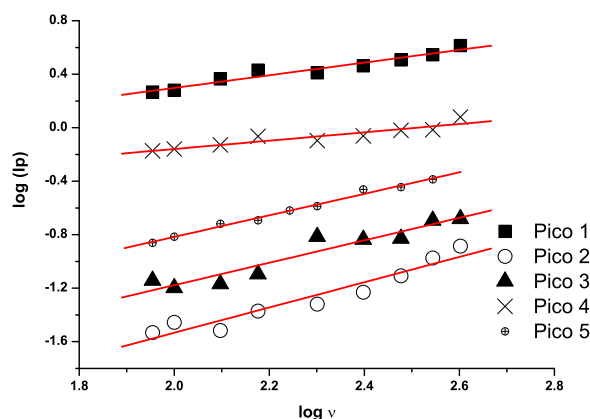


Figura 17: Influência do logaritmo de I_p vs $\log \nu$ para uma solução de benomyl em tampão BR em pH 7,0.

Os valores obtidos para a equação $\text{Log } I_p$ versus $\log \nu$ descritos na tabela 1, os coeficiente angulares obtidos no pH 7,0 para o picos 1 e 4 são próximos de 0,5. indica que a transferência de elétrons é controlada por difusão seguido de adsorção⁽⁴²⁾. Para o picos 2, 3 e 5 os valores dos coeficientes angulares são próximos de 1 indicado que ocorre adsorção da espécie⁽⁴⁴⁾.

Tabela 1: Estimação do coeficiente de transferência de carga ($\alpha_n n$) quando $\log I_p$ vs $\log \nu$ em pH 7,0.

Picos	$\text{Log } I_p = a + b \cdot \log \nu$	Coeficiente de correlação (r)
Pico 1	$-0,650 + 0,476$	0,988
Pico 2	$-3,423 + 0,945$	0,962
Pico 3	$-2,854 + 0,839$	0,955
Pico 4	$-0,784 + 0,312$	0,934
Pico 5	$-2,424 + 0,804$	0,994

A figura 18 apresenta a influência do logaritmo da velocidade de varredura dois comportamentos distintos apresentou um comportamento linear, em diferentes regiões esta figura está relacionada com a estimativa da constantes de velocidade e coeficientes de transferência de carga pelo método de Laviron^(45, 46, 47), a partir dos dados da figura 18, usando a equação 1 descrita para um processo anódico e para um processo catódico utiliza-se a relação descrita na equação 2.

$$\text{Coeficiente angular da reta} = B = \frac{2,3RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (1)$$

$$\text{Coeficiente angular da reta} = B = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad (2)$$

$$K_s = \frac{(1 - \alpha)nF\nu}{RT} \quad (3)$$

Substituindo o termo $(1 - \alpha)n$ da equação 1 na equação 3 obtém-se a equação 4, o mesmo é utilizado para a equação 2 para determinar a constante heterogênea de reação (K_s).

$$K_s = \frac{2,3}{B} \cdot \nu \quad (4)$$

onde α é o coeficiente de transferência de elétrons (carga); n é o número de elétrons; F é a constante de Faraday; R é a constante de gás, T é a temperatura absoluta e ν a velocidade de varredura.

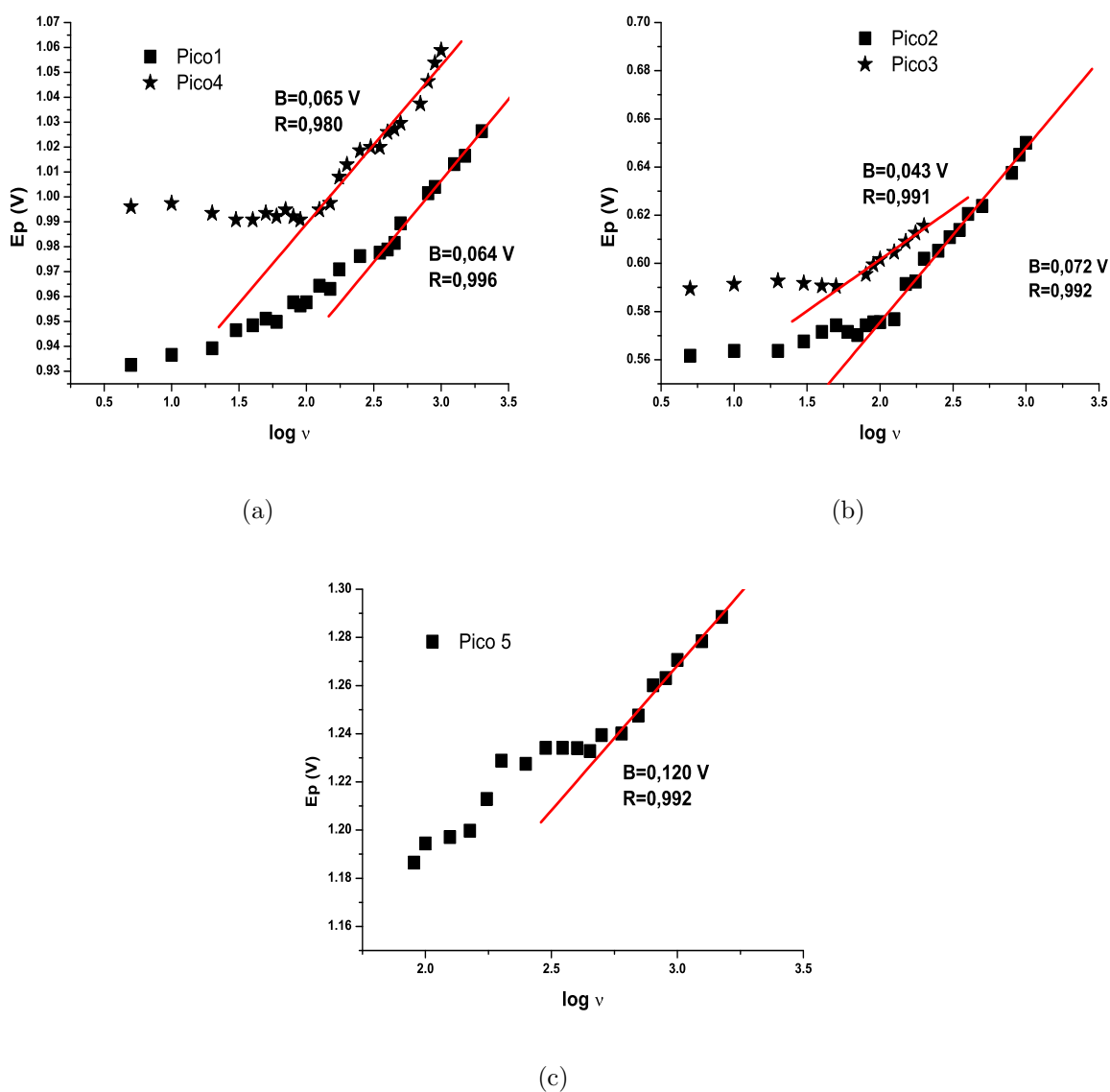


Figura 18: Influência do E_p sobre a logaritmo de ν para a solução de benomyl 6,7ppm em tampão BR em pH 7,0.

Os valores obtidos para os picos anódicos, pico 3 [$(1 - \alpha)n = 1,37$], pico 4 [$(1 - \alpha)n = 0,91$]

e o pico 5 $[(1 - \alpha)n = 0,50]$ e para os picos catódicos os valores de αn obtidos foram: para o pico 1 ($\alpha n = 0,92$) e o pico 2 ($\alpha n = 0,82$).

A figura 19 apresenta a relação entre a constante heterogênea de reação determinada pelo método de Laviron a estimava de (αn) para um processo catódico e $(1 - \alpha)n$ para um processo anódico⁽⁴⁸⁾ (equação 4), mostra um comportamento linear para ambos os picos com o aumento da velocidade de varredura.

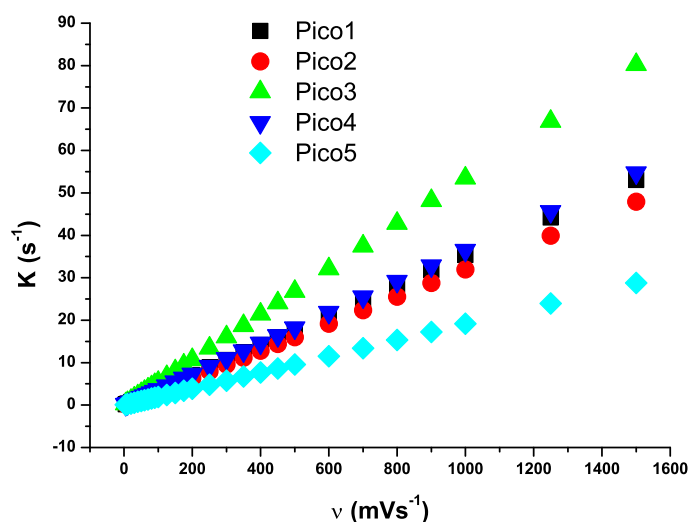


Figura 19: Variação da constante de velocidade (ks^{-1}) sobre a velocidade de varredura em pH 7,0.

1.3.2 Estudo em pH 4,0

A figura 20 apresenta a variação da ν e da raiz quadrada da velocidade sobre I_p em tampão BR em pH 4,0. A figura 20(a) e 20(b), ilustra o resultado da influência da velocidades baixas para o pico 1 e 4 sobre a corrente de pico apresenta uma linearidade com a corrente e com a raiz da velocidade indica o processo de transporte de massa difusional, Os resultados para a influência de velocidades altas para os picos 1 e 4, as figura 20(c) e 20(d) apresenta o comportamento para ambas as velocidades. As figuras 20(e), 20(f), 20(g) e 20(h) apresenta a influência da velocidade de varredura e da raiz quadrada em função da velocidades paras o picos 2, 3 e 5 apresentam um comportamento não linear para ambos, indicando que o processo da reação redox não é adsortivo no EPC e nem difusional.

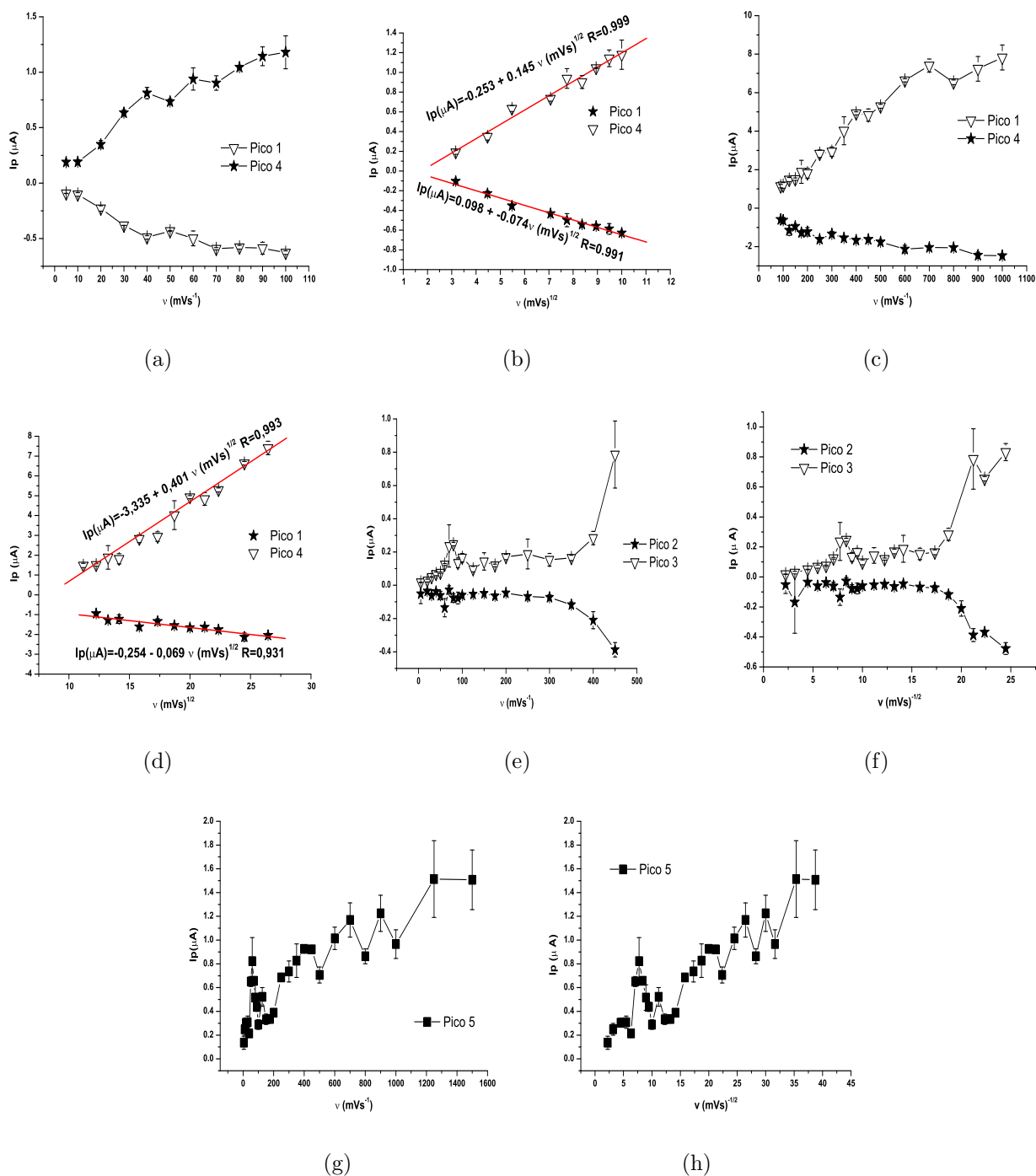


Figura 20: Influência da v e raiz da velocidade sobre a I_p para o benomyl 6,7 ppm em tampão BR pH 4,0.

A figura 21 apresenta a variação da função sobre a velocidade de varredura para o benomyl em pH 4,0. Os resultados obtidos mostram para o picos 1, 3, 4 e 5 aumentam com a velocidade de varredura, indicando que o processo de transferência de carga envolve reações químicas procedentes ou de adsorção do reagente. O pico 2 permanece constante em até 350mVs^{-1} , acima dessa velocidade a função corrente tende a aumentar gradativamente.

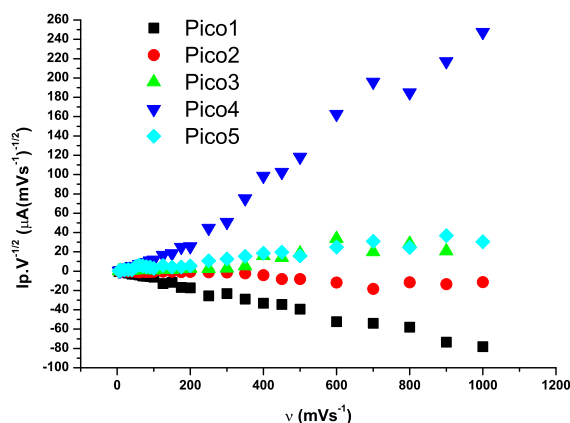


Figura 21: Variação da função corrente ($I_p \cdot \nu^{-1/2}$) em relação a variação de ν em tampão BR pH 4,0.

A figura 22 apresenta a relação entre o logaritmo de I_p sobre o logaritmo de ν em tampão BR em pH 4,0, a estimativa do coeficiente de transferência de carga para o processo redox do benomyl em pH 4,0, os resultados obtidos referentes as equações descritas na tabela 2, a relação entre $\Delta \log I_p / \Delta \log \nu$, com exceção do pico 2, apresentaram valores próximos de 0,5 indicando que a transferência de elétrons é controlada por difusão seguido de adsorção⁽⁴²⁾.

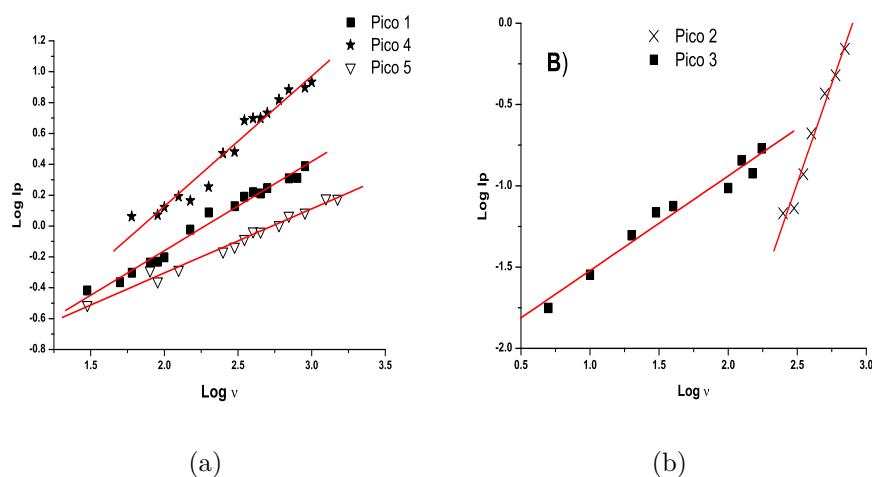


Figura 22: Influência do logaritmo I_p sobre a logaritmo de ν para a solução de benomyl 6,7ppm em tampão BR em pH 4,0.

A tabela 2 apresenta os valores estimados do coeficientes de transferência de carga, obtidos a partir da relação $\Delta \log I_p / \Delta \log \nu$ referentes as figuras 22(a) e 22(b).

Tabela 2: Estimação do coeficiente de transferência de carga ($\alpha_n n$) quando $\log I_p$ vs $\log \nu$ em pH 4,0.

Picos	$\text{Log } I_p = a + b \cdot \log \nu$	Coeficiente de correlação (r)
Pico 1	1,317 + 0,577	0,991
Pico 2	-7,162 + 2,528	0,987
Pico 3	-2,103 + 0,582	0,983
Pico 4	-1,558 + 0,843	0,978
Pico 5	-1,135 + 0,415	0,992

A figura 23 mostra a relação entre o E_p e o logaritmo de ν em pH 4,0 onde pode-se obter uma estimativa do (αn) e da constante de velocidade (k_s) pelo método de Laviron em pH 4,0 descritos pelas equações 1 e 2.

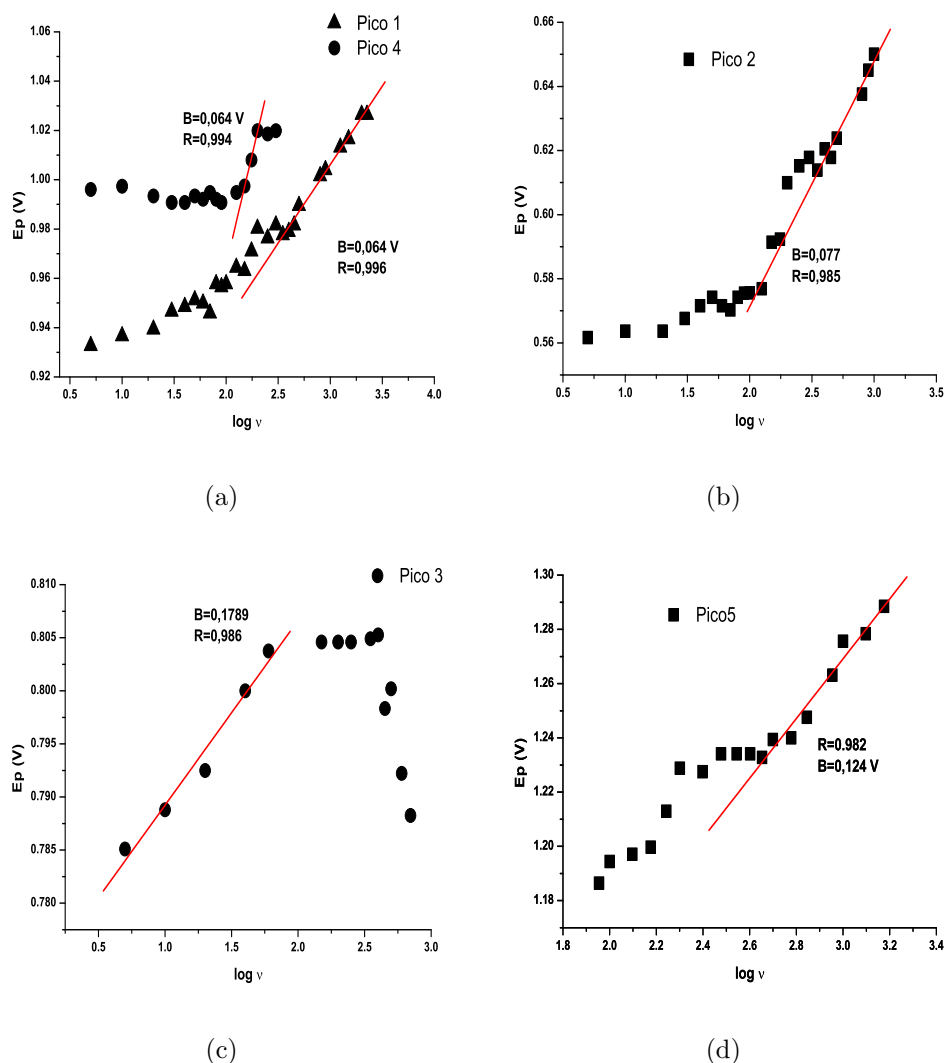


Figura 23: Influência do E_p sobre a logaritmo de ν para a solução de benomyl 6,7ppm em tampão BR em pH 4,0.

Os valores obtidos para os picos anódicos, pico 3[($1 - \alpha$) $n = 0,14$], pico 4[($1 - \alpha$) $n = 0,40$] e o pico 5[($1 - \alpha$) $n = 0,21$] e para os picos catódicos os valores de an obtidos foram: para o pico 1 ($\alpha n = 0,40$) e o pico 2 ($\alpha n = 0,33$), em tampão BR em pH 4,0.

A figura 24 apresenta a influência da velocidade de varredura em função da constante de velocidade (k_s), determinado pela método de Laviron (equações 1 e 2), mostra um comportamento linear para ambos os picos. Observa-se um aumento gradativo de K_s com o aumento de ν .

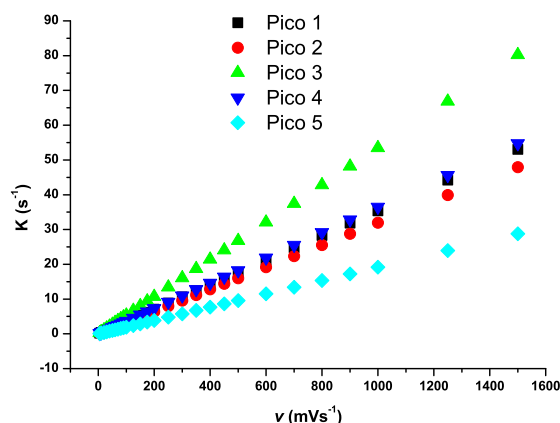


Figura 24: Variação da constante de velocidade (ks^{-1}) sobre a velocidade de varredura em pH 4,0.

A tabela 3 apresenta os valores entre a razão da I_{pa}/I_{pc} para os pares de picos do benomyl em pH 7,0 sobre influência da velocidade de varreduras, os resultados obtidos mostram que a relação entre I_{pa}/I_{pc} para os picos 1 e 4 aumenta com a velocidade de varredura, o mesmo ocorre para o pico 2 e 3 sobre influência da velocidade é caracterizado como um mecanismo ECE com reações químicas aplocadas, já que para os pico 2 a função corrente ($I_p \cdot \nu^{-1/2}$) apresenta um comportamento constante.

Tabela 3: Relação entre I_{pa}/I_{pc} entre os picos 1 e 4, e os picos 2 e 3 em pH 7,0.

ν mVs $^{-1}$	I_{pa} (Pico 1)	I_{pc} (Pico 4)	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa} (Pico 2)	I_{pc} (Pico 3)	I_{pa}/I_{pc}
5	-0,16680	0,12218	1,36520	-0,00979	0,01257	0,77884
10	-0,32632	0,17465	1,86842	-0,02049	0,02348	0,87266
20	-0,45883	0,27020	1,69811	-0,02488	0,03239	0,76814
30	-0,73282	0,36952	1,98317	-0,03161	0,04548	0,69503
40	-0,90776	0,42406	2,14064	-0,02626	0,04878	0,53834
50	-1,13583	0,51762	2,19433	-0,02832	0,05202	0,54441
60	-1,17122	0,53600	2,18511	-0,03149	0,06359	0,49520
70	-1,38505	0,56046	2,47127	-0,03512	0,05554	0,63234
80	-1,66817	0,63534	2,62563	-0,02984	0,07492	0,39829
90	-1,84853	0,67052	2,75686	-0,02941	0,07196	0,40870
100	-1,90490	0,69432	2,74355	-0,03503	0,06340	0,55252
125	-2,31965	0,74266	3,12343	-0,03040	0,06770	0,44904
150	-2,70010	0,86168	3,13353	-0,04262	0,08039	0,53017
175	-3,04577	0,95549	3,18765	-0,06436	0,11896	0,54102
200	-2,57673	0,79976	3,22188	-0,04804	0,15315	0,31368

250	-2,90573	0,86962	3,34138	-0,05882	0,14579	0,40346
300	-3,21380	0,95543	3,36372	-0,07821	0,14841	0,52699
350	-3,51495	0,96504	3,64228	-0,10595	0,20270	0,52269
400	-4,11995	1,20385	3,42231	-0,13017	0,20852	0,62426
450	-4,39157	1,27420	3,44653	-0,09732	0,17298	0,56261
500	-5,37520	1,53543	3,50078	-0,19020	0,30146	0,63093
600	-4,68323	1,29323	3,62134	-0,11294	0,19238	0,58707
700	-4,60680	1,45207	3,17257	-0,03745	0,17924	0,20894
800	-5,82790	1,84930	3,15141	-0,16408	0,26284	0,62426
900	-5,22940	1,86897	2,79801	-0,14519	0,20085	0,72288
1000	-7,80237	2,22100	3,51300	-0,25917	0,44697	0,57984
1250	-7,33553	2,14780	3,41537	-0,46434	0,77230	0,60124
1500	-8,73457	2,41907	3,61071	-1,33395	1,58123	0,84362

A tabela 4 apresenta a relação entre I_{p_a}/I_{p_c} para os picos 1 e 4 tende a diminuir com o aumento da velocidade de varredura, os resultados obtidos mostram um comportamento caracterizado como um mecanismo envolvendo reações catalíticas.

Tabela 4: Relação entre I_{p_a}/I_{p_c} entre os picos 1 e 4, e os picos 2 e 3 em pH 4,0.

ν mVs ⁻¹	I_{p_a} (Pico 1)	I_{p_c} (Pico 4)	I_{p_a}/I_{p_c}	I_{p_a} (Pico 2)	I_{p_c} (Pico 3)	I_{p_a}/I_{p_c}
5	-0,09326	0,18847	0,49483	-0,05200	0,01775	2,92958
10	-0,10299	0,19019	0,54151	-0,16851	0,02842	5,92928
20	-0,22892	0,34886	0,65619	-0,03499	0,04969	0,70417
30	-0,38232	0,63299	0,60399	-0,05959	0,06861	0,86853
40	-0,48955	0,81192	0,60295	-0,03813	0,07504	0,50813
50	-0,43255	0,73443	0,58896	-0,06128	0,12455	0,49201
60	-0,49854	0,93874	0,53107	-0,13472	0,23663	0,56933
70	-0,59237	0,90269	0,65623	-0,02813	0,24759	0,11362
80	-0,57899	1,04455	0,55430	-0,07685	0,13452	0,57129
90	-0,58736	1,14377	0,51353	-0,07691	0,16618	0,46281
100	-0,62825	1,17987	0,53247	-0,05999	0,09690	0,61909
125	-1,15223	1,48305	0,77693	-0,05334	0,14341	0,37194
150	-0,94896	1,50570	0,63025	-0,04927	0,11928	0,41306
175	-1,27883	1,88970	0,67674	-0,06390	0,16997	0,37595
200	-1,22583	1,81520	0,67531	-0,04643	0,18774	0,24731
250	-1,61627	2,83100	0,57092	-0,06773	0,15337	0,44161
300	-1,34395	2,93693	0,45760	-0,07274	0,16450	0,44219
350	-1,54970	4,02133	0,38537	-0,11771	0,28364	0,41500

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV

400	-1,66030	4,92540	0,33709	-0,20995	0,78636	0,26699
450	-1,62595	4,83583	0,33623	-0,38782	0,65482	0,59225
500	-1,76040	5,29047	0,33275	-0,36872	0,83235	0,44299
600	-2,12960	6,63925	0,32076	-0,47760	1,37615	0,34706
700	-2,04095	7,40710	0,27554	-0,69530	0,75440	0,92166
800	-2,05125	6,53633	0,31382	-0,40640	1,00603	0,40396
900	-2,44640	7,23907	0,33794	-0,44547	0,69320	0,64263

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV

A figura 25 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de MBC (22,18ppm) e benomyl (18,18ppm) em tampão BR em pH 7,0. A figura 25(a) apresenta o voltamograma do MBC em tampão BR a presença de 2 picos, a figura 25(b) apresenta o voltamograma cíclico para uma solução de benomyl analisada recentemente após preparo em ACN em tampão BR pH 7,0, apresenta o perfil de 5 picos como mostra do nos resultados anteriores.

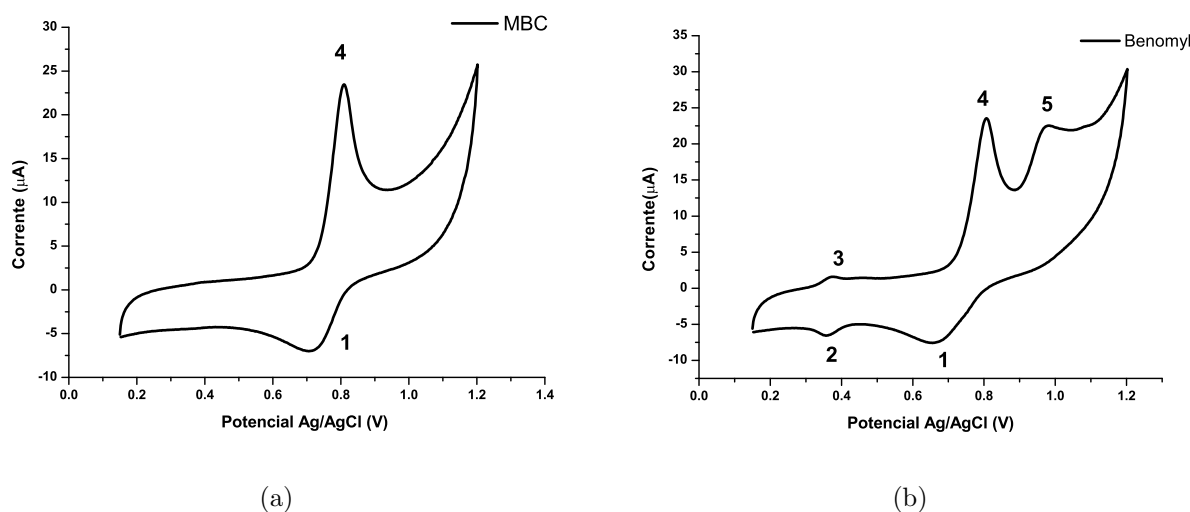


Figura 25: Voltamogramas cíclicos de uma solução de MBC(22,18ppm) e benomyl (18,18ppm) obtidos após preparo de ambas em ACN e analisadas em tampão BR pH 7,0.

A figura 26 ilustra o voltamogramas cíclicos de uma solução de benomyl e MBC que foram analisadas após os três dias de preparo mostra que o benomyl é degradado ao seu produto majoritário, MBC. O perfil mostra que na presença do tampão BR o benomyl é convertido a MBC após o preparo, o que se torna inviável o uso de soluções posteriormente preparadas em muitos dias.

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV8

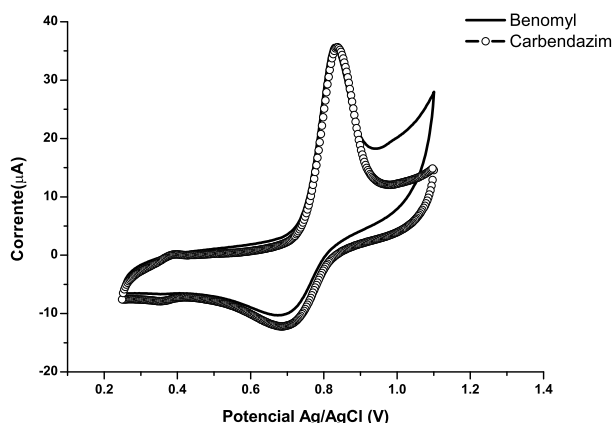


Figura 26: Voltamograma cíclico de solução de benomyl (22,18ppm) e MBC (18,18ppm) analisadas após três dias de preparo em ACN em pH=7,0. Condições $t_e=2s$, $E_i=1,1V$, $E_{iv}=0,25V$, $E_f=1,1V$, e $\nu=1V s^{-1}$, ambos no sentido de varredura catódico.

A figura 27 mostra o monitoramento da degradação do MBC em CV foi realizado durante três dias num processo de 24 horas para a mesma solução, a solubilidade do MBC foi em ACN, a solução contendo benomyl permaneceu em contato com o tampão BR em temperatura ambiente, na qual eram analisadas ao passar da 24 horas do seu preparo. Vale ressaltar que o MBC também se degrada em solventes orgânicos, porém apresenta uma maior estabilidade do que o benomyl em solução. A avaliação da degradação do MBC em CV mostra uma pequena variação na I_p e no E_p , o que define uma estabilidade maior do MBC em solução.

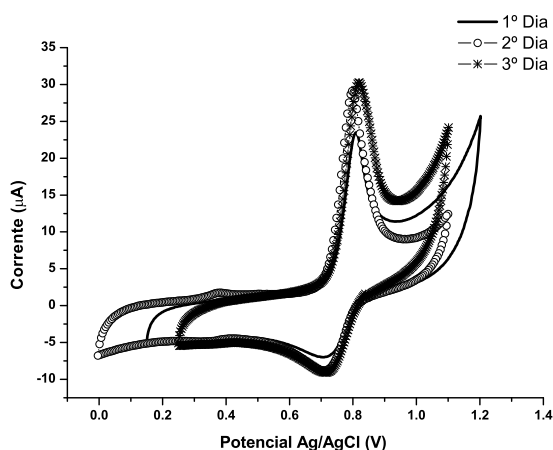


Figura 27: Voltamograma cíclico de uma solução de MBC (18,18ppm) em tampão BR em pH =7,0. Condições $t_e=2s$, $E_i=1,1V$, $E_{iv}=0,25V$, $E_f=1,1V$, e $\nu=1V s^{-1}$, ambos no sentido de varredura catódico.

A figura 28 ilustra a degradação do benomyl no sentido catódico em tampão BR pH 7,0, as análises decorrem durante 3 dias na qual foram avaliados os perfis do voltamogramas e a

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV

variação do E_p durante o processo eletroquímica na qual as soluções permaneceram a temperatura ambiente, observado no primeiro dia a amostra apresentou 2 picos de redução, o pico 1 $E_p=0,7498$ V e o pico 2 $E_p=0,3537$ V. No 2º dia de análise o benomyl apresentou uma divisão do pico 2 em dois pico 1 $E_p=0,7228$ V, pico 2 $E_p=0,4347$ V e o pico 3 $E_p=0,2997$ V. No 3º dia de análise o benomyl permaneceu o mesmo perfil do voltamograma do 2º dia, porém observou-se um aumento significativo da corrente de pico (I_p) referente ao pico 1 de $-33,65\mu\text{A}$ para $-88,95\mu\text{A}$, havendo o aumento de um produto e a formação de subespécies na superfície do EPC.

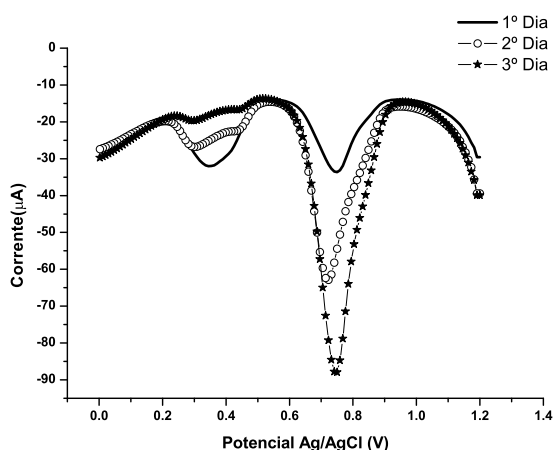


Figura 28: Voltamograma de onda quadrada para o estudo de decomposição da redução do benomyl(22,18ppm) em tampão Br $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,00$.

A avaliação da degradação do benomyl em SWV no sentido de varredura anódico descrito na figura 29 sofreu a influência da ação do pH 7,0, amostra permaneceu em temperatura ambiente este monitoramento foi realizado em três dias consecutivos sobre a mesma amostra referente ao 1º dia do seu preparo.

O voltamograma de onda quadrada obtido no 1º dia de análise mostra a presença de 2 picos, o pico 1 ($E_p=0,7472$ V e $I_p=77,41\mu\text{A}$) e o pico 2 ($E_p=0,8553$ V e $I_p=54,85\mu\text{A}$), no dia seguinte a amostra de benomyl o pico 2 sofreu um deslocamento no E_p o que houve uma sobreposição do pico 2 sobre o pico 1 resultando em um aumento significativo na I_p ($171,50\mu\text{A}$) e a formação de um único pico, o pico 1 ($E_p= 0,7472$ V). No 3º dia observou-se uma diminuição da I_p ($145,60\mu\text{A}$) e $E_p=0,7965$ V verificando a degradação do benomyl devido a mudança do processo redox sobre o EPC com o tempo.

1.4 *Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV*

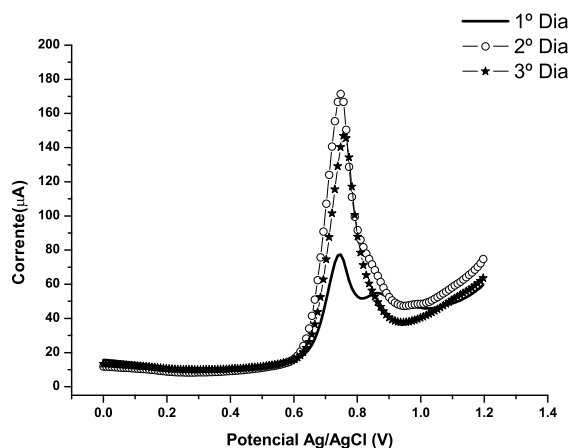


Figura 29: Voltamograma de onda quadrada para o estudo de decomposição da oxidação do benomyl(22,18ppm) em tampão Br $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,00$.

A figura 30A apresenta o voltamograma cíclico de benomyl 9,09 ppm com a adição de 9,95ppm da solução de MBC em tampão BR $\text{pH}=3,0$ apresenta no sentido catódico na velocidade de varredura de 1Vs^{-1} verificou-se a presença de 5 picos (ver indicação dos picos na figura 1(c)) após a adição de MBC ao benomyl observou-se um aumento gradativo na corrente de pico (I_p), onde há a presença de dois pico de redução, o pico 1 ($E_p=0,963 \text{ V}$), o pico 2 ($E_p=0,566 \text{ V}$) e apresentou 3 picos de oxidação, o pico 3 ($E_p=0,599$), pico 4 ($E_p=1,026 \text{ V}$) e o pico 5 ($E_p=1,218 \text{ V}$).

Na figura 30B apresenta o voltamograma cíclico da solução de MBC 9,95 ppm em tampão BR $\text{pH}=3,0$ no sentido catódico com velocidade de varredura de 1Vs^{-1} , apresentou dois picos, o pico 1 catódico ($E_{pc}=0,996 \text{ V}$) e o pico 2 anódico ($E_{pc}=1,026 \text{ V}$), que fazem parte do processo eletroquímico do MBC. Os picos 1 e 4 referentes a Figura 31A podem ser atribuídos ao MBC proveniente da degradação do benomyl, cujos os potenciais de redução e oxidação coincide com os potenciais catódicos e anódicos dos picos 1 e 2 do voltamograma cíclico do MBC, pode se concluir que se trata da mesma espécie que sofre a reação redox na superfície do eletrodo.

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV1

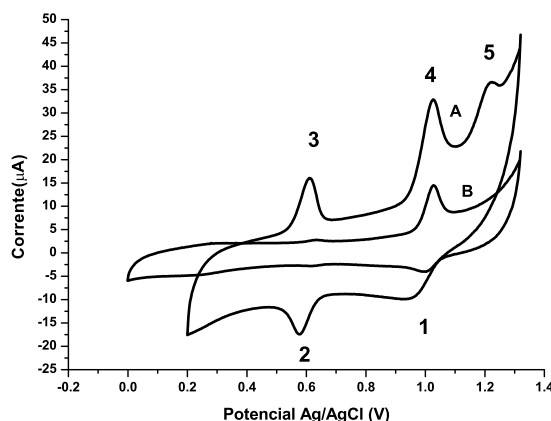


Figura 30: Voltamograma da adição de benomyl na solução de MBC. Em pH=3,00. A) MBC (9,95ppm) + Benomyl (9,09ppm). B) MBC (9,95ppm). Condições $t_e=2s$, $E_i=1,32 V$, $E_{iv}=0,2 V$, $E_f=1,32V$ e $\nu =1Vs^{-1}$.

A figura 31 ilustra o voltamograma de onda quadrada obtidos de uma solução de benomyl 2 ppm em pH 3,0 mostra a presença de dois picos de oxidação no processo eletroquímico do benomyl, o pico 1 ($E_p=0,945 V$) e o pico 2 ($E_p=1,116 V$).

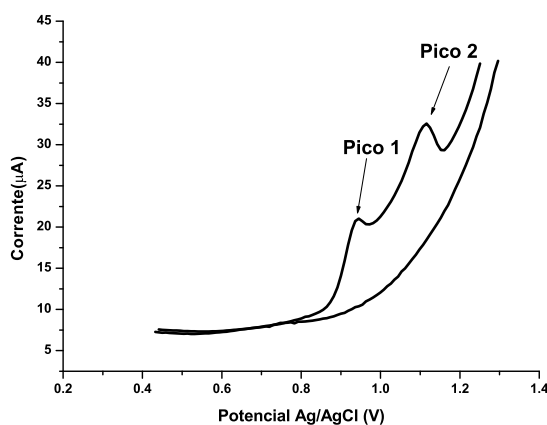


Figura 31: Picos de oxidação do benomyl 2ppm em SWV em pH 3. Condições $t_e=1s$, frequência ($f=120Hz$), $E_i=0,0V$, $E_f =1,3V$, $D_p=9mV$, $A=100mV$

A figura 32 apresenta um voltamograma de onda quadrada de benomyl e MBC, mostra o processo de efeito de comparação entre a oxidação entre o benomyl e MBC em pH=3 na SWV. Observa-se na oxidação do benomyl a presença de 2 picos, o pico 1 ($E_p= 0,957 V$), e o pico 1 ($E_p=1,119 V$). No processo de oxidação do carbendazim a presença de dois picos, o pico 1 ($E_p= 0,958 V$) e o pico 2 ($E_p=1,102 V$). Pode-se atribuir que o processo oxidativo do bernomyl sobre o EPC em SWV corresponde ao MBC proveniente de sua decomposição.

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV

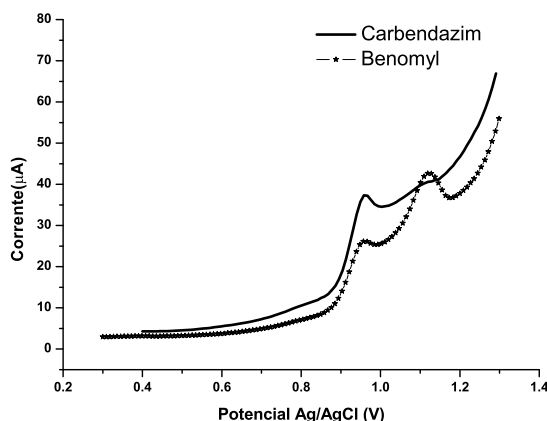


Figura 32: Picos de oxidação do benomyl 2ppm em SWV em pH 3. Condições $t_e=1s$, frequência($f=120Hz$), $E_i=0,0V$, $E_f =1,3V$, $D_p=9mV$, $A=100mV$

A figura 33A apresenta o processo de efeito de comparação entre a redução entre o benomyl e MBC em pH=3,0 na SWV do MBC apresentou dois picos no sentido catódico, pico 1 ($E_p=1,092V$), o pico 2 ($E_p=0,9479V$). A figura 33B referente ao voltamograma de onda quadrada do benomyl, no sentido de varredura catódico apresentou 4 picos distintos, o pico 1 ($E_p=1,074V$), o pico 2 ($E_p=0,9569V$), o pico 3 ($E_p=0,6598V$) e o pico 4 ($E_p=0,5608V$). O voltamograma obtido do benomyl ilustra a presença de dois picos que podem ser atribuídos ao MBC, o pico 1 e 2, devido ao potenciais redox serem próximos da mesma espécie, como mostrado no perfil voltamétrico abaixo.

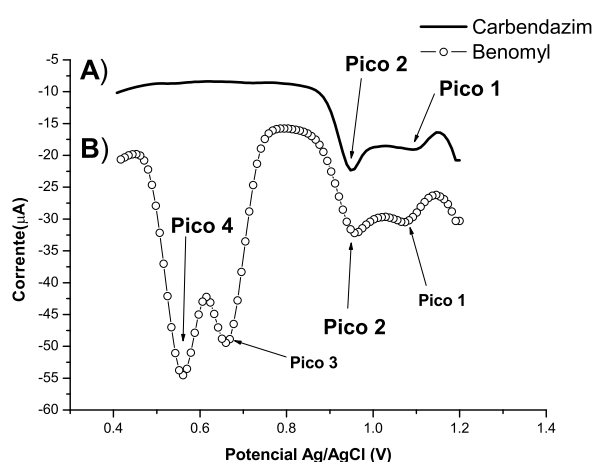


Figura 33: Picos de oxidação do benomyl 2ppm em SWV em pH 3. Condições $t_e=1s$, frequência ($f=50Hz$), $E_i=1,2V$, $E_f =0,3V$, $D_p=9mV$, $A=100mV$

A figura 34A ilustra o voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura catódico do benomyl em tampão BR pH 3,0 de uma solução recém preparada mostra a presença de 4 picos

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV

de redução. A figura 34B representa o voltamograma da solução de benomyl analisada após 24 horas em tampão BR, provoca uma diminuição da I_p e a presença de apenas dois picos na redução, como ilustra a figura 33B pode-se atribuir a degradação do benomyl a MBC referente ao perfil voltamétrico descrito.

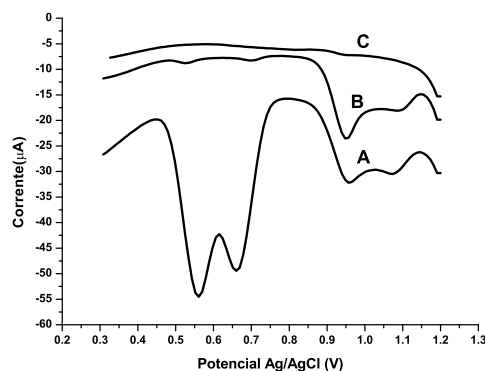


Figura 34: Voltamograma de onda quadrada de uma solução de benomyl de 2,43 ppm. A) 1º Dia B) 2º Dia C). Solução tampão BR 0,2 mol L⁻¹ pH=3,00.

A figura 35A ilustra a solução de tampão BR pH 3,0 onde não é identificado nenhum processo redox na superfície do eletrodo devido ao perfil do voltamograma não apresentar variação de corrente num certo intervalo de potencial aplicado. A figura 35B representa uma solução de MBC recém preparada e analisada mostra a presença de dois picos de redução, pico 1 ($E_p=1,110$ V) e o pico 2 ($E_p=0,9569$ V). A figura 35C apresenta a solução de benomyl em tampão BR pH 3,0 apresentou 4 picos no sentido catódico, o pico 1 ($E_p=0,5247$ V), o pico 2 ($E_p=0,6958$ V), o pico 3 ($E_p=0,9479$ V) e o pico 4 ($E_p=1,092$ V).

Em relação a figura 35 pode ser atribuído a existência do equilíbrio entre benomyl e MBC mostra a maior degradação do benomyl em MBC.

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV

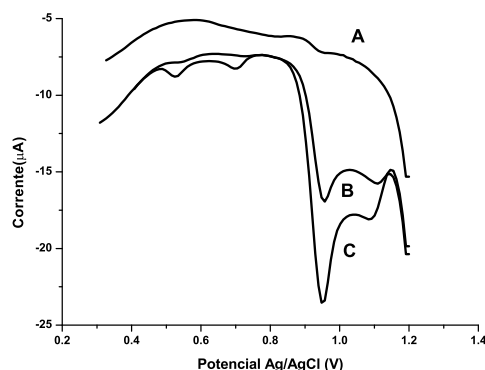


Figura 35: Voltamograma de decomposição do benomyl(2,43ppm) em relação ao MBC (2ppm) em tampão .A) Solução tampão BR 0,2mol L⁻¹ pH=3,00 B) Solução de MBC analisada recentemente em tampão C) Solução de benomyl após 24 horas em tampão BR pH=3,00.

A figura 36A apresenta o voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura catódico de uma solução de benomyl recém analisada apresentou o 2 pico de oxidação, o pico 1 ($E_p=0,9572$ V, $I_p=26,40\mu A$) e o pico 2 ($E_p=1,1280$ V, $I_p=42,59\mu A$) . A figura ??B apresenta o voltamograma da solução após ultrapassar 24 horas em tampão BR pH 3,0 resultou na presença de dois picos de oxidação, o pico 1 ($E_p=0,9572$ V, $I_p=41,63\mu A$) e o pico 2 ($E_p=1,083$ V, $I_p=35,59\mu A$) onde houve um deslocamento no E_p e um aumento na I_p no pico 2 na solução analisada após o preparo em relação a solução analisada após 24 horas.

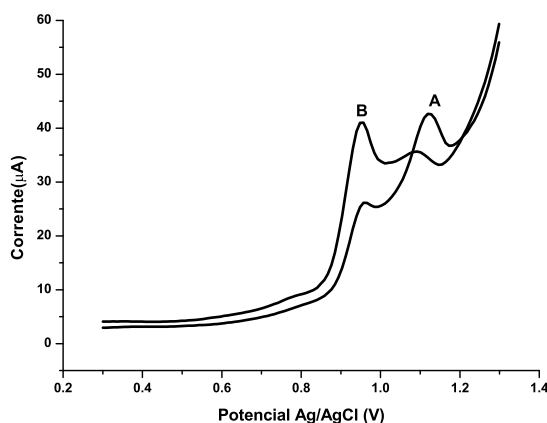


Figura 36: Voltamograma de uma solução de benomyl (2,43ppm) A) Solução analisada recentemente B) Após 24 horas em solução tampão BR 0,2mol L⁻¹ pH=3,00.

A figura 37A apresenta o voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura catódico do MBC em tampão BR recém preparada e analisada apresentou 2 picos de oxidação, o pico 1 ($E_p=0,958$ V, $I_p=37,32\mu A$) e o pico 2 ($E_p=1,111$ V, $I_p=40,27\mu A$). A figura 37B representa o voltamograma de uma solução benomyl apresentou 2 picos de oxidação, o pico 1 ($E_p=0,957$

1.4 Estudo da estabilidade do benomyl em tampão BR utilizando CV e SWV5

V, $I_p=41,03\mu A$) e o pico 2 ($E_p=1,083$ V, $I_p=35,59\mu A$). O benomyl após 24 presente na solução tampão BR verificou-se uma modificação no E_p do pico 2 e na I_p , pode se justificar de fato a degradação do benomyl a MBC é dependente do tempo temperatura e solvente.

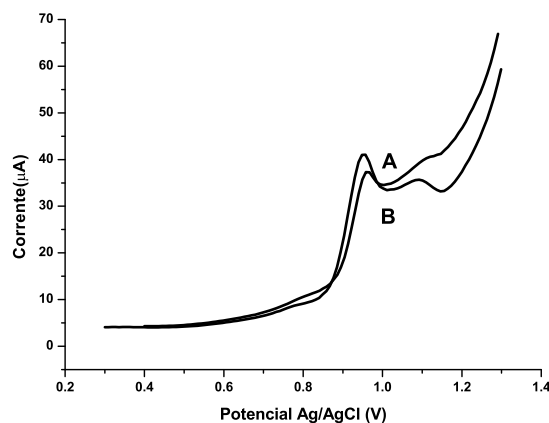


Figura 37: Voltamograma de oxidação entre o MBC (2ppm) e benomyl (2,43ppm) .A) MBC analisado recentemente. B) Benomyl analisado após 24 horas em solução tampão pH=3,00.

A figura 38A ilustra o voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura catódico de uma solução de MBC analisada imediatamente após preparo apresentou dois picos de oxidação, a figura 38B resulta da solução de MBC analisada após 24 horas presente em tampão BR pH 3,0 uma diminuição na I_p resultante de perda de substância durante o processo eletroquímico na superfície do EPC.

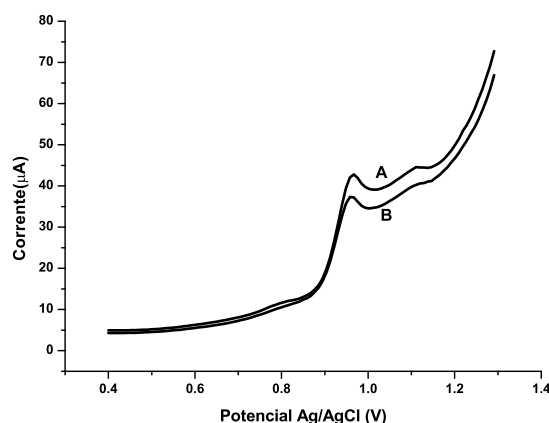


Figura 38: Voltamograma de onda quadrada de uma solução de MBC(2ppm) em tampão BR 0,2 mol L⁻¹ A) Solução analisada recentemente B) Solução analisada após 24 horas em tampão BR pH 3,0.

A figura 39 mostra o voltamograma de onda quadra em relação ao intervalo de potencial aplicado. A figura 39A mostra o intervalo de potencial aplicado a presença de 2 picos de oxidação. A figura 39B apresenta o pico 2 referente o E_p em 1,0 V mostra que não há dependência com o pico 1 formado em (A) sendo um substância diferente sendo reduzida na superfície do EPC.

1.5 Otimização dos parâmetros da SWV

Os parâmetros avaliados na SWV para as melhores condições de análise do benomyl foram a frequência, degrau de potencial, amplitude do pulso e tempo de equilíbrio nos seguintes pHs 7,0 e 3,0 envolvidos tanto nos processos de redução e oxidação a concentração utilizada foi de 30,51 µg mL⁻¹.

1.5.1 Influência da frequência no sentido de varredura catódico em pH=7,0 (*f*)

A figura 40B apresenta o voltamograma de SWV indicando os picos de redução do benomyl, obtidos para uma solução de benomyl no sentido de varredura catódico figura 40A mostra a componente reversível no sentido de varredura anódico.

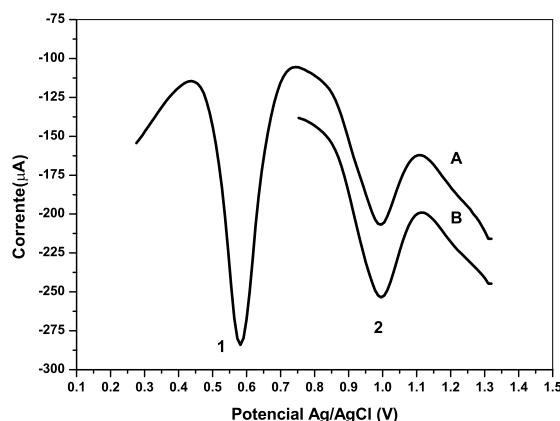


Figura 39: Voltamograma de onda quadrada solução 2ppm de benomyl relação ao intervalo de potencial aplicado. A) Intervalo de potencial $E_i = 1,3V$, $E_f = 0,0V$ B) Intervalo de potencial $E_i = 0,75V$ a $E_f = 0,0V$ em $pH = 3,0$.

A figura 41(a) e 41(b) apresenta a variação de I_p e E_p sobre a influência da f em SWV no sentido de varredura catódico em tampão BR em $pH 7,0$. A figura 41(a) apresenta a variação de f sobre a I_p para os picos 1 e 2 mostra um comportamento não linear é indicativo para um sistema quase-reversível, o mesmo é referente aos potenciais de pico, figura 41(b) não apresentarem uma correlação linear para os picos 1 e 2 com a f , sendo este caracterizado como um sistema quase-reversível⁽³⁰⁾. A valor da frequência otimizada para ambos os picos foi de 250 Hz, por apresentar um máximo de I_p e acima de 280 Hz a resolução dos picos é afetada pelo aumento de $E_{p1/2}$, o que inviabilizada a medida de I_p .

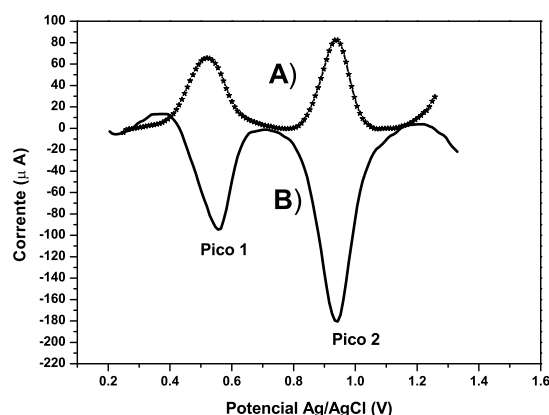


Figura 40: Voltamograma de onda quadrada indicando os picos de redução do benomyl 30,51ppm em pH 7,0. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=240(\text{Hz})$, $E_i=1,6$ V, $E_f=0,0$ V, $D_p=9\text{mV}$ e $A=100\text{mV}$. A) Componente reversa. B) Sentido catódico.

A figura 42(a) apresenta a variação da raiz de f sobre a I_p para o pico 1 apresenta um comportamento linear em valores próximos da f de 260Hz, sendo este considerado com um sistema reversível, para $f > 260\text{Hz}$ o comportamento atribuído a um sistema quase-reversível, para o pico 2 figura 42(b), os resultado obtido para I_p em função de f apresenta um comportamento não linear sendo este caracterizado como um sistema quase-reversível⁽³⁰⁾.

O efeito do comportamento a comportamento não linear às vezes deve-se ao efeito do potencial de queda ôhmica (IR), mesmo que a resultante da f em relação a I_p não apresente resposta linear devido há uma pequena contribuição de IR na resposta da raiz quadrada da f em relação a I_p apresente um comportamento linear na ausência dos IR. A divergência de linearidade deveria servir como a indicação principal para a presença de um efeito de IR e da resistência da solução para velocidade de varredura alta, no caso de sistemas reversíveis e quase-reversíveis⁽³¹⁾.

A figura 43(a) e 43(b) apresenta a variação de E_p em função do logaritmo f para os picos 1 e 2 apresentam uma relação não linear correlação não linear indicando que o sistema redox é caracterizado por reações reversíveis, com adsorção do produto e do reagente⁽³⁰⁾.

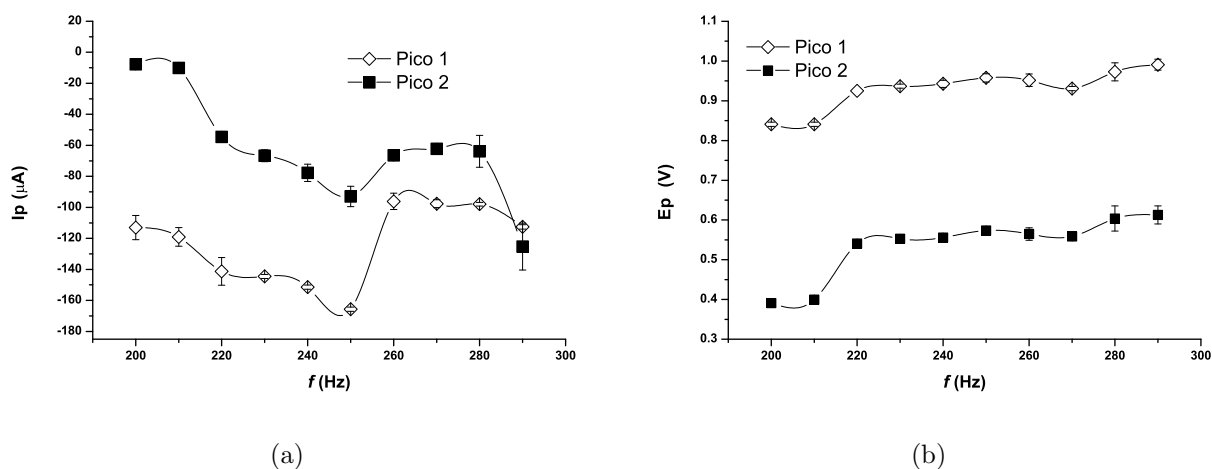


Figura 41: Influência da variação da frequência f (Hz) sobre a I_p e E_p para o benomyl em pH 7,0 no sentido de varredura catódico.

1.5.2 Influência do degrau de potencial no sentido de varredura catódico em pH=7,0

A influência do degrau de potencial (D_p) é proporcional à frequência (f) aplicada nos pulsos, porém a velocidade efetiva na onda quadrada é o produto do D_p por f . A figura 44(a) representa a variação do degrau de potencial de sobre I_p mostrou um aumento significativo em 10mV para o pico 2, porém para o pico 1 esse aumento só ocorreu a partir de 40mV o que causou uma perda de resolução, já que houve uma abertura na área referente a formação do pico o que modificou o potencial de meia altura $E_{p_{1/2}}$ o que inviabiliza as medidas voltamétricas. Neste caso o melhor degrau de potencial para ambos os picos foi de 10mV, figura 44(b).

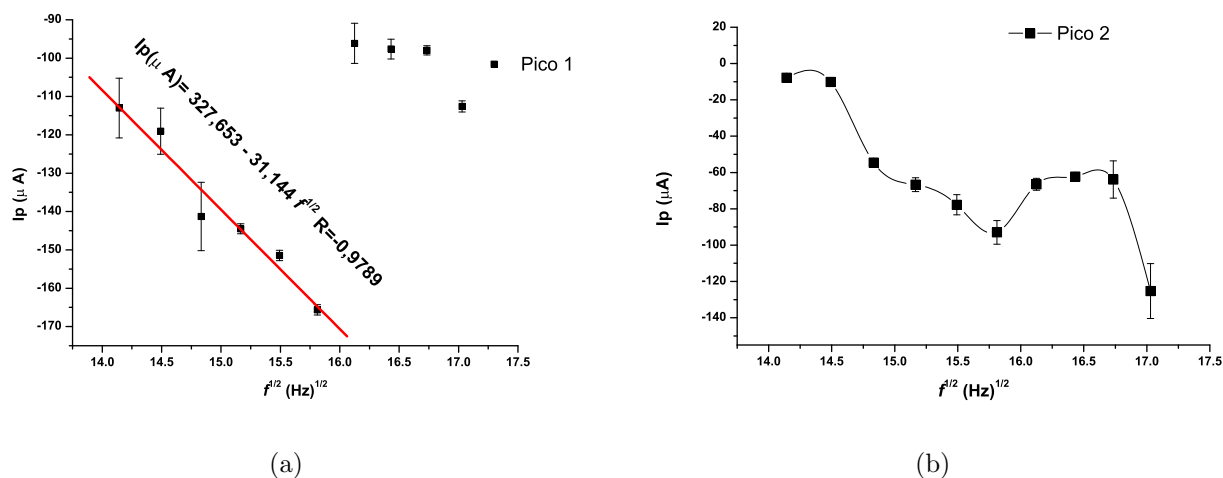


Figura 42: Efeito da variação raiz quadrada da frequência em função I_p em tampão BR pH 7,0 para ambos o picos no sentido de varredura catódico.

1.5.3 Influência da amplitude de pulso no sentido de varredura catódico em pH=7,0

A figura 45(a) apresenta a influência de I_p apresentou uma amento na corrente em significativo para ambos o picos em 200mV. A figura 45(b) apresenta o máximo de E_p em 200mV para ambos os picos 1 e 2.

A amplitude de aplicação dos pulsos de potencial, também influência nos valores obtidos para corrente de pico. Para reações reversíveis com adsorção de produto e reagente, a corrente de pico aumenta proporcionalmente somente para valores de amplitude menores de 60mV⁽³⁰⁾.

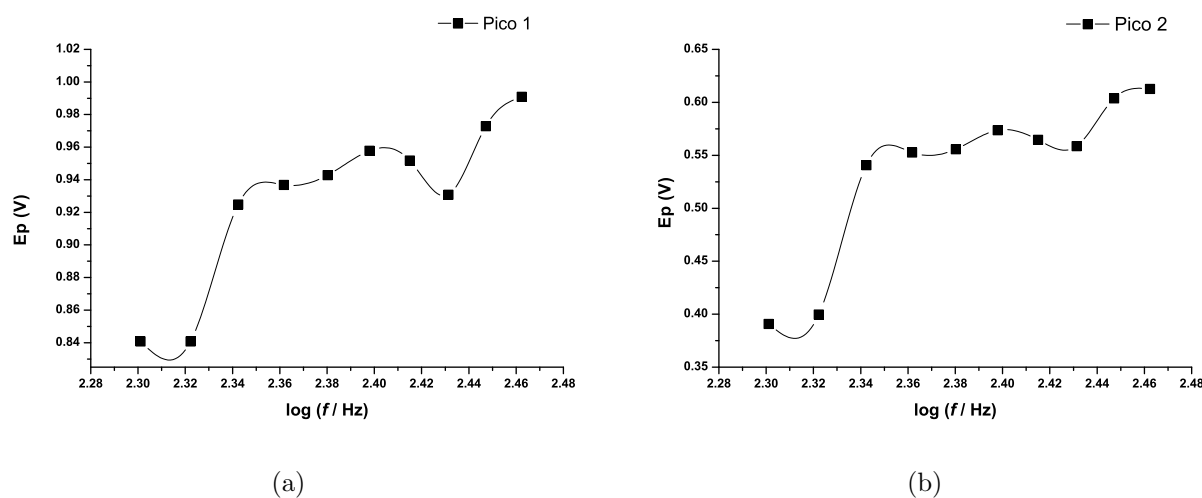


Figura 43: Efeito da variação do logaritmo de f em função E_p em tampão BR pH 7,0 no sentido de varredura catódico.

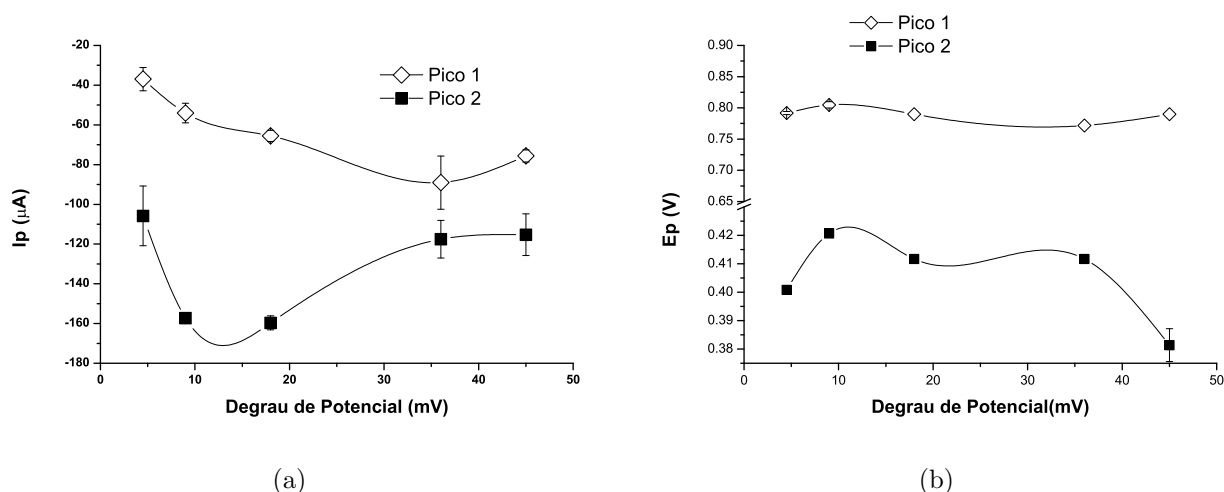


Figura 44: Influência da variação do degrau de potencial sobre I_p e E_p em tampão BR pH 7,0. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=250(\text{Hz})$, $E_i=1,6 \text{ V}$, $E_f=0 \text{ V}$, e $A=100\text{mV}$.

1.5.4 Influência da frequência no sentido de varredura anódico em pH=7,0

Foi avaliada a influência dos seguintes parâmetros no sentido anódico devido ao processo eletroquímico ser diferente do processo anódico no EPC. A figura 46A apresenta o voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura anódico em tampão BR em pH 7,0 mostra a presença de dois picos de oxidação. A figura 46B apresenta a componente reversa no sentido de varredura catódico.

A figura 47 o efeito da variação da f sobre o E_p da onda quadrada e sobre a corrente de pico (I_p) não apresenta um comportamento linear indicando que o sistema é quase-reversível, a relação entre a raiz da frequência (figura 48) também indica que o processo redox na superfície

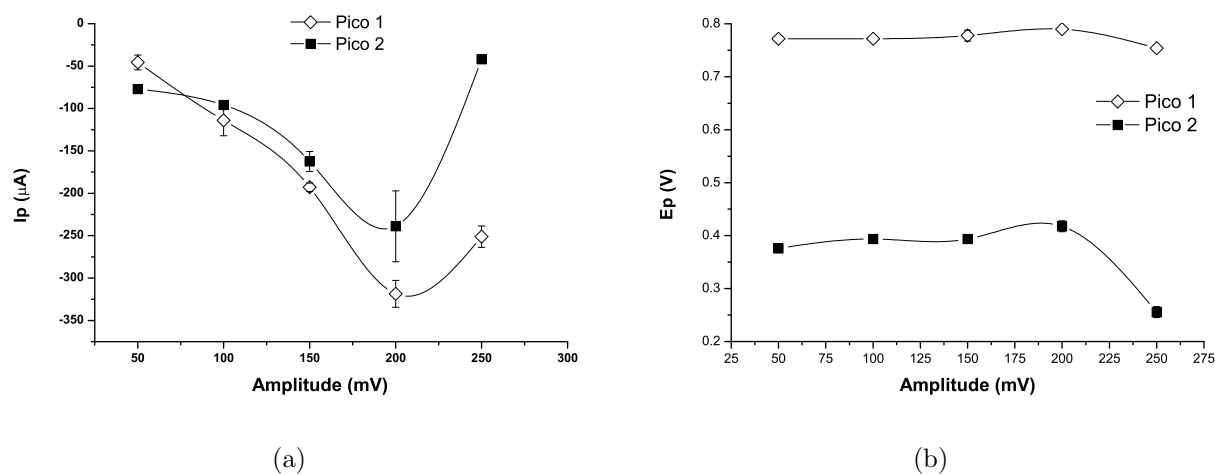


Figura 45: Influência da da amplitude de pulso sobre I_p e E_p em tampão BR pH 7,0. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=250(\text{Hz})$, $E_i=1,6 \text{ V}$, $E_f=0 \text{ V}$, e $D_p=10\text{mV}$.

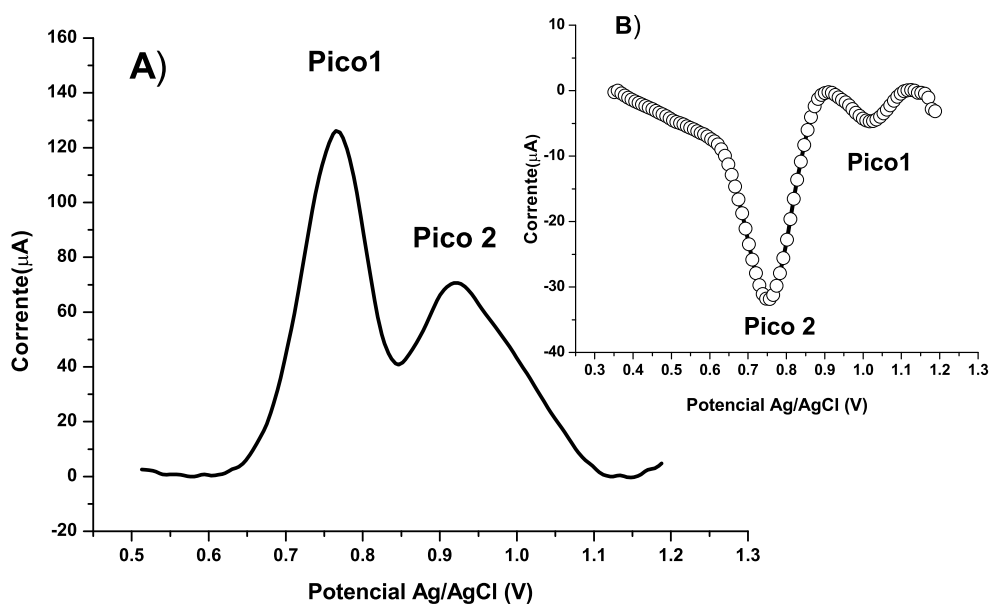


Figura 46: Voltamograma de SWV no sentido de varredura anódico em tampão BR em pH 7,0. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=260\text{Hz}$, $E_i=0 \text{ V}$, $E_f=1,6 \text{ V}$, $D_p=9\text{mV}$ e $A=100\text{mV}$. A) Sentido anódico. B) Componente reversa.

do EPC é quase-reversível⁽³⁰⁾. A frequência otimizada para ambos os picos foi de 260 Hz.

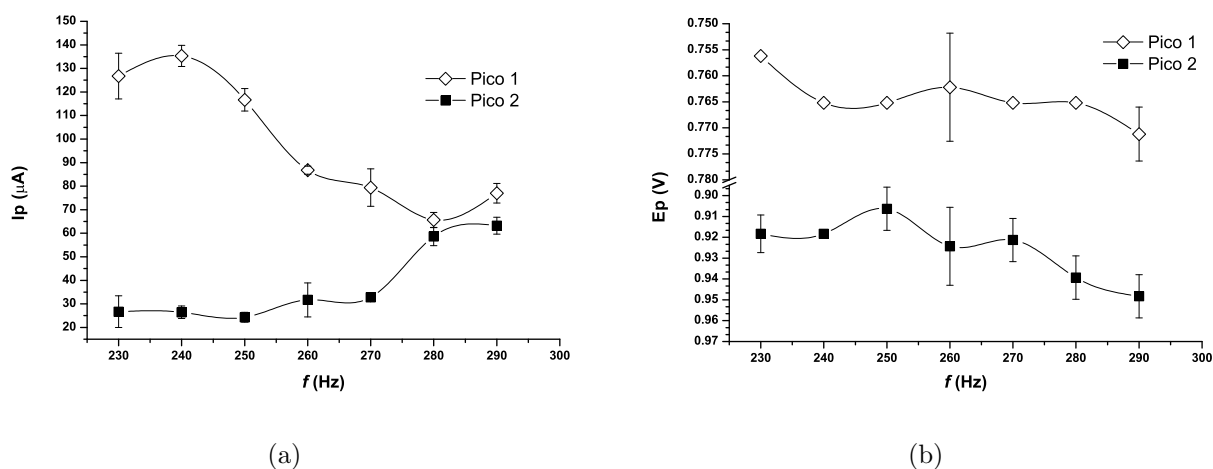


Figura 47: Influência da variação da f (Hz) sobre a I_p e E_p para o benomyl em pH 7,0 no sentido de varredura anódico.

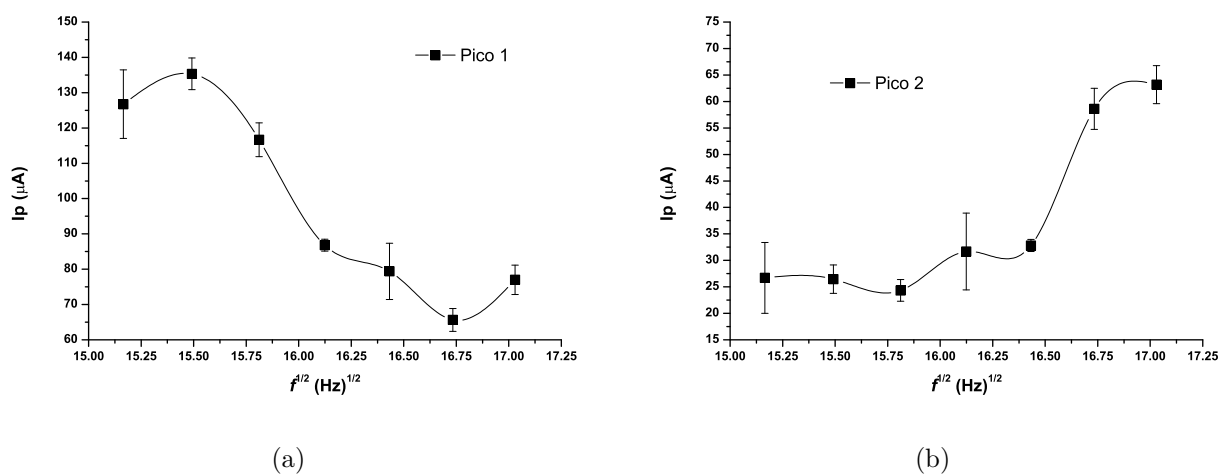


Figura 48: Efeito da variação raiz quadrada da frequência em função I_p em tampão BR pH 7,0 para ambos o picos no sentido de varredura anódico.

A figura 49(a) e 49(b) apresenta a variação de E_p em função do logaritmo f para os picos 1 e 2 no sentido de varredura anódico em tampão BR pH 7,0 apresentam uma relação não linear indicando que o sistema redox é caracterizado por reações reversíveis, com adsorção do produto e do reagente⁽³⁰⁾

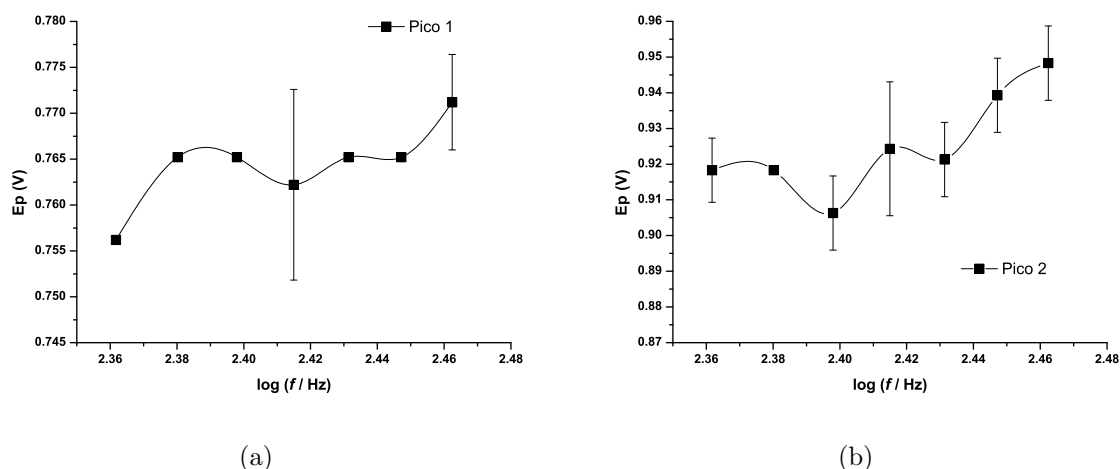


Figura 49: Efeito da variação do logaritmo de f em função E_p em tampão BR pH 7,0 no sentido de varredura anódico.

1.5.5 Influência do degrau de potencial no sentido de varredura anódico em pH=7,0

A figura 50(a) apresenta a influência do degrau de potencial sobre a I_p para ambos os picos, o pico apresentou um máximo de corrente em 5mV, porém o pico 2 só apresentou máximos de corrente em 10mV a partir deste valor houve um decréscimo na corrente catódica. A figura 50(b) apresenta a influência do degrau de potencial sobre o E_p foi otimizado o valor sobre I_p e E_p em função do pico 2 o degrau de potencial otimizado foi de 10mV, este valor foi selecionado para ambos o picos, pois o picos 2 não apresentou resposta abaixo desse valor.

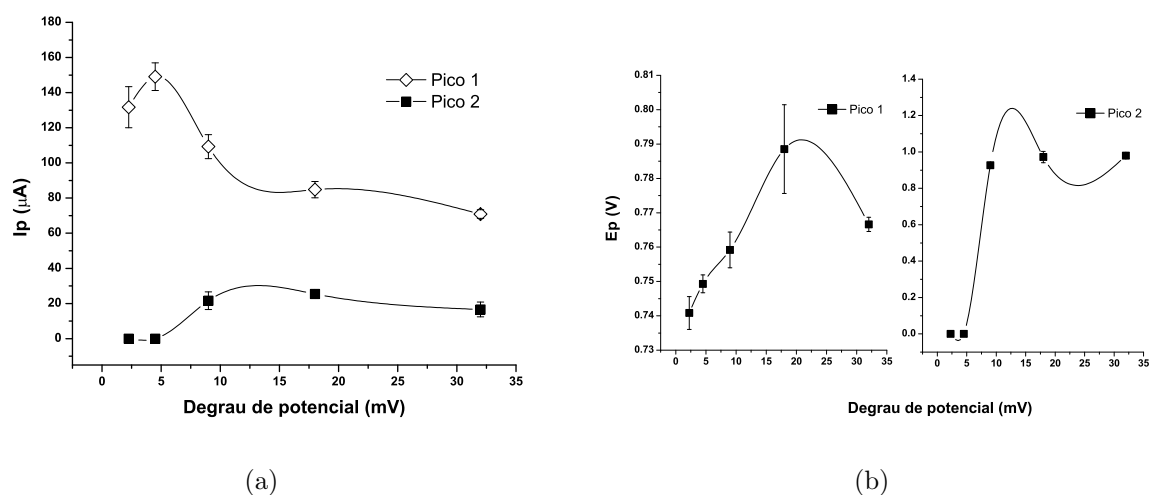


Figura 50: Influência da variação do degrau de potencial sobre I_p e E_p em tampão BR pH 7,0 no sentido de varredura anódico. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f(\text{Hz})=260$, $E_i=0,0$ V, $E_f=1,6$ V e $A=100\text{mV}$.

1.5.6 Influência da amplitude de pulso no sentido de varredura anódico em pH=7,0

A figura 51(a) apresenta a variação da amplitude de pulso mostra uma máximo de corrente no pulso aplicado em 180mV a partir deste valor ocorre um aumento no valor de $E_{p1/2}$ o que aumenta a área do pico, ou seja áreas largas resultam numa perda de resolução e precisão na medida do valor de corrente. A figura 51(b) apresenta a variação da amplitude de pulso em função do E_p observa-se que valores mais baixos da amplitudes apresentam potencial maiores e com o aumento da amplitude de pulso os valores dos potenciais de pico tendem a decrescer para valores mais baixos.

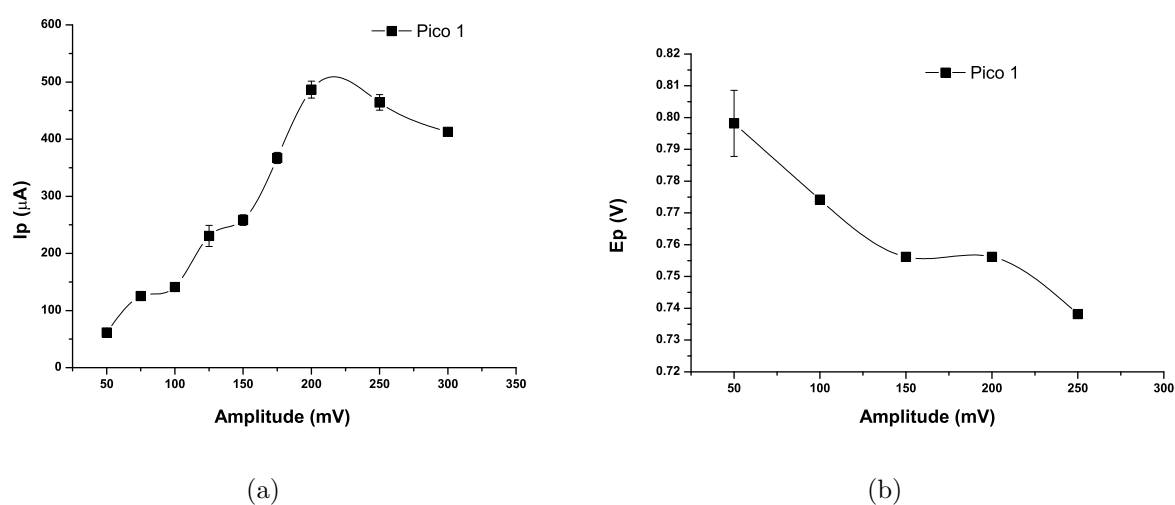


Figura 51: Influência da amplitude de pulso sobre sobre I_p e E_p em tampão BR pH 7,0 no sentido de varredura anódico. Condições utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, f (Hz)=260, $E_i = 0,0$ V, $E_f = 1,6$ V, e $D_p = 10$ mV.

1.5.7 Influência da frequência no sentido de varredura catódico em pH=3,0

A figura 52 ilustra o voltamograma de onda sobre a influência aplicada no sentido de varredura catódico a formação de 3 picos em frequências baixas figura 52A, o pico 1 ($E_p = 0,921$ V, $I_p = -11,56 \mu\text{A}$), o pico 2 ($E_p = 0,650$ V, $I_p = -1,292 \mu\text{A}$) e o pico 3 ($E_p = 0,516$ V, $I_p = -1,999 \mu\text{A}$). A figura 52B mostra a influência de altas frequências resultam na sobreposição dos picos 2 e 3 em um único pico o pico 3 ($E_p = 0,588$ V, $I_p = -20,55 \mu\text{A}$) e o pico 1 ($E_p = 0,984$ V, $I_p = -64,74 \mu\text{A}$), observa-se que a sobreposição dos picos ocorre um deslocamento do E_p para sentido mais positivos e um aumento significativo na corrente de pico.

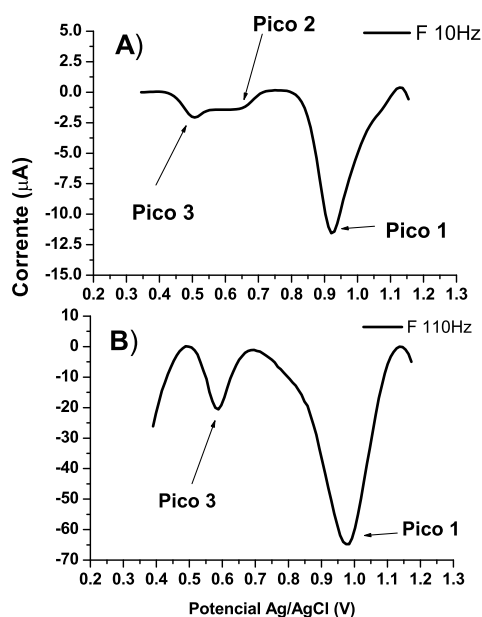


Figura 52: Influência da frequência voltamograma de onda e na formação dos picos para benomyl em tampão BR pH 3,0. A) Frequência de 10Hz. B) Frequência de 110Hz. Condições utilizadas, sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $E_i = 1,2$ V, $E_f = 0,3$ V $D_p = 9$ mV.

A figura 53(a) o efeito da variação da frequência sobre o E_p da onda quadrada e sobre a corrente de pico (I_p) para o pico 1 não apresenta um comportamento linear indicando que o sistema é quase-reversível. A figura 53(b) apresenta o efeito da variação da corrente em função da frequência para o pico 3 não apresenta uma linearidade indicando assim a quase reversibilidade do sistema⁽³⁰⁾. A figura 53(c) representa o potencial de pico o aumento da frequência desloca os potenciais para valores mais positivos. O valor otimizado foi de 70Hz.

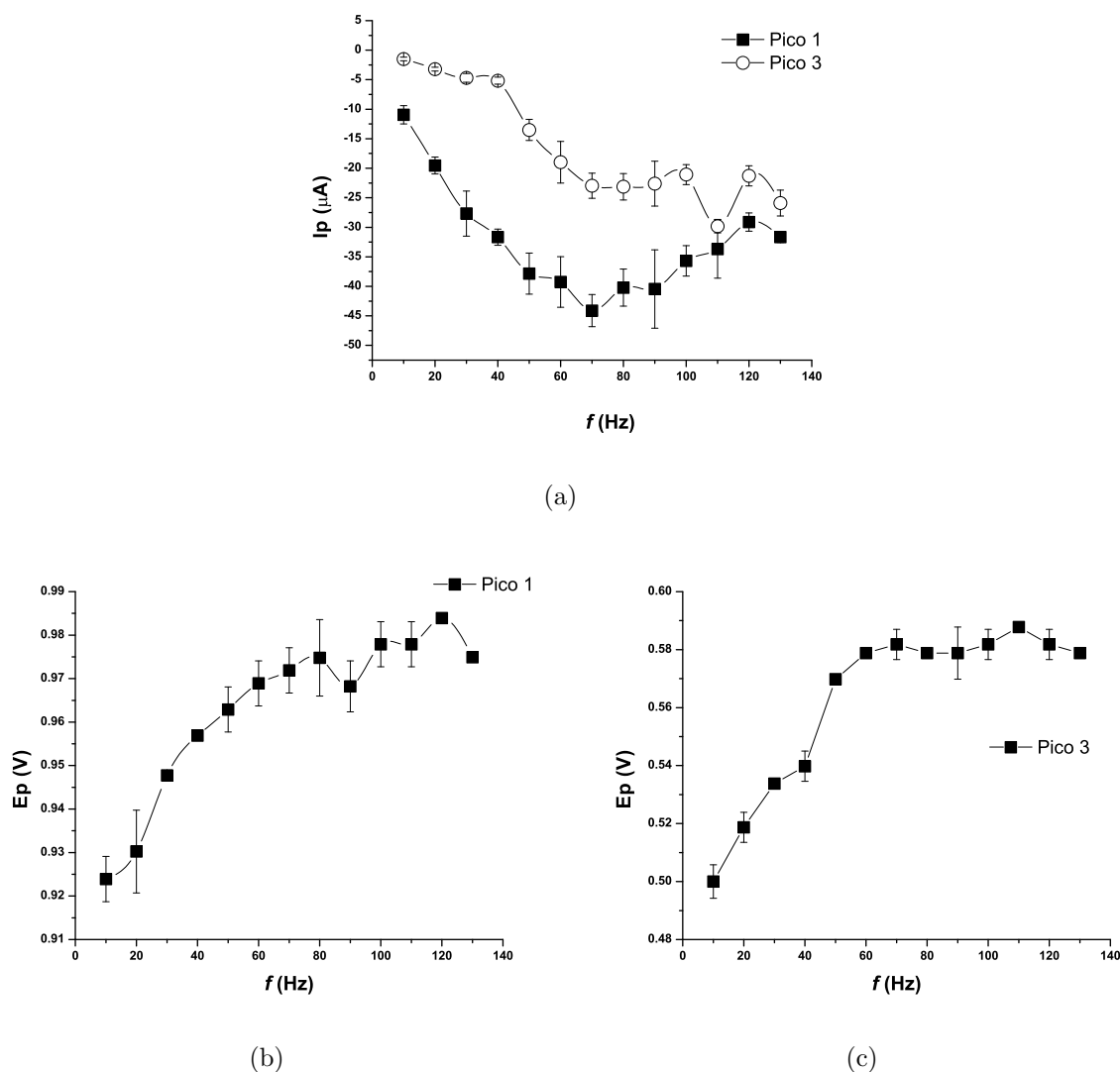


Figura 53: Influência da frequência sobre I_p e E_p em tampão BR em pH 3,0. Condições, utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $E_i=1,2$ V, $E_f=0,3$ V e $D_p=9$ mV.

A figura 54(a) apresenta a variação da corrente sobre a raiz da frequência mostra uma linearidade em frequências de até 80Hz indicado que o processo eletroquímico é reversível na superfície do EPC, para valores acima de 80Hz, I_p sofre um decréscimo com a f , porém o processo é qualificado como reversível, pois apresenta uma correlação linear com a raiz de f . Para o pico 1. A figura 54(b) apresenta uma linearidade no intervalo de 10 a 40Hz mostrando um comportamento reversível, a partir de 40Hz há um aumento significativo na corrente até 70Hz apresenta um comportamento linear com a raiz da frequência justificando o processo reversível na superfície do eletrodo, para $f > 70$ Hz o comportamento de I_p sobre a variação de raiz de f mostra uma relação não linear indicando que o processo pode ser atribuído como quase-reversível, porém para f muito altas apresenta um IR o que pode causar uma divergência na linearidade de I_p em função de f para sistemas reversíveis e quase-reversíveis⁽³¹⁾.

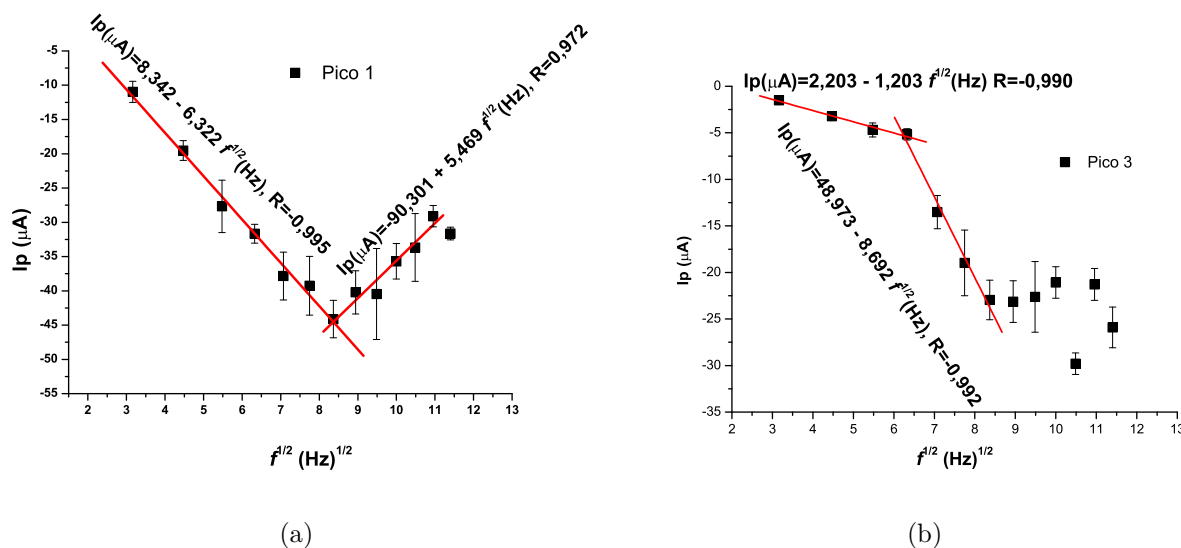


Figura 54: Efeito da variação raiz quadrada da frequência em função I_p em tampão BR pH 3,0 para ambos o picos no sentido de varredura catódico.

A figura 55(a) apresenta a variação E_p em função do logaritmo de f apresenta uma relação linear, como os processos são caracterizados como reversíveis sobre a influência da raiz de f , pode atribuir o pico 1 ao sistema reversível, sem adsorção do produto, este tipo de processo é possível determinar o número de elétrons (n) envolvidos através da equação 5, já que o ângulo de inclinação é correspondente ao segundo termo da equação para a estimativa de n (30, 50).

$$\frac{\partial E_p}{\partial \log(f)} = \frac{2,3RT}{2nF} \quad (5)$$

Para o pico 3, na figura 55(b) este sistema de reversibilidade sem adsorção do produto, corresponde até valores de f de 40Hz, para valores acima de 40Hz a resposta do logaritmo de f em relação ao E_p apresenta uma correlação não linear caracterizando um processo reversível, sem adsorção do produto (30). O valor de n para o pico 1 foi de 0,52 e para o pico 3 o valor de n foi de 0,32, para valores de n tão baixos podem ser justificados a formação de dímeros na reação redox do benomyl.

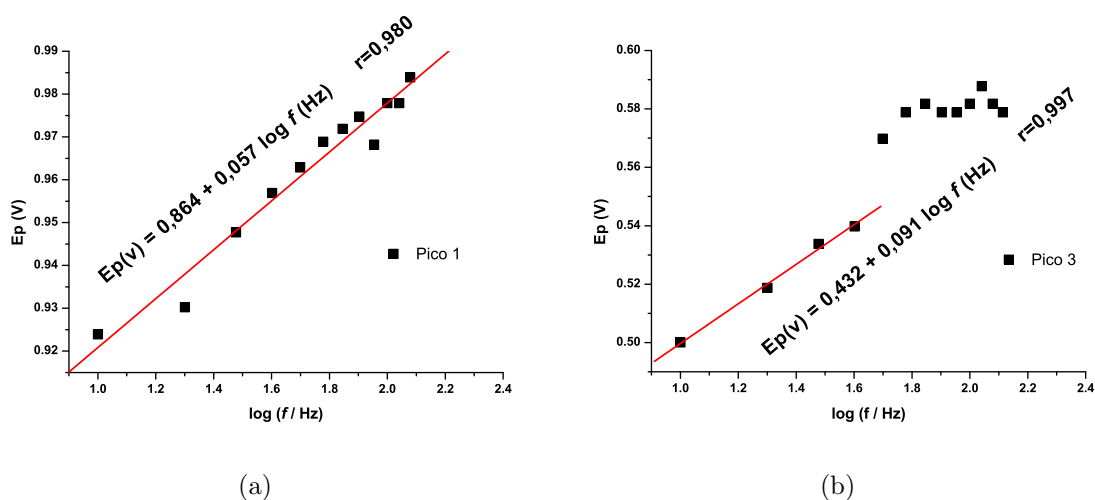


Figura 55: Efeito da variação do logaritmo de f em função E_p em tampão BR pH 3,0 no sentido de varredura catódico.

1.5.8 Influência do degrau de potencial no sentido de varredura catódico em pH=3,0

A figura 56(b) apresenta a variação do degrau de potencial em função da corrente apresentou máximos de corrente em 4mV . A figura 56(d) apresenta a relação entre E_p sobre o degrau de potencial aplicado para o pico 1 com o aumento do degrau aplicado o E_p tende a deslocar para sentidos mais positivos em até 12mV.

A figura 56(c) apresenta a variação do degrau de potencial para o pico 2 em função da corrente catódica apresentou máximos em 5mV correspondente ao mesmo valor do pico 1. De acordo com a figura 56(d) a variação de E_p sobre o degrau de potencial observou que seus potenciais aumentavam para sentidos mais positivos até o valor de 5mV.

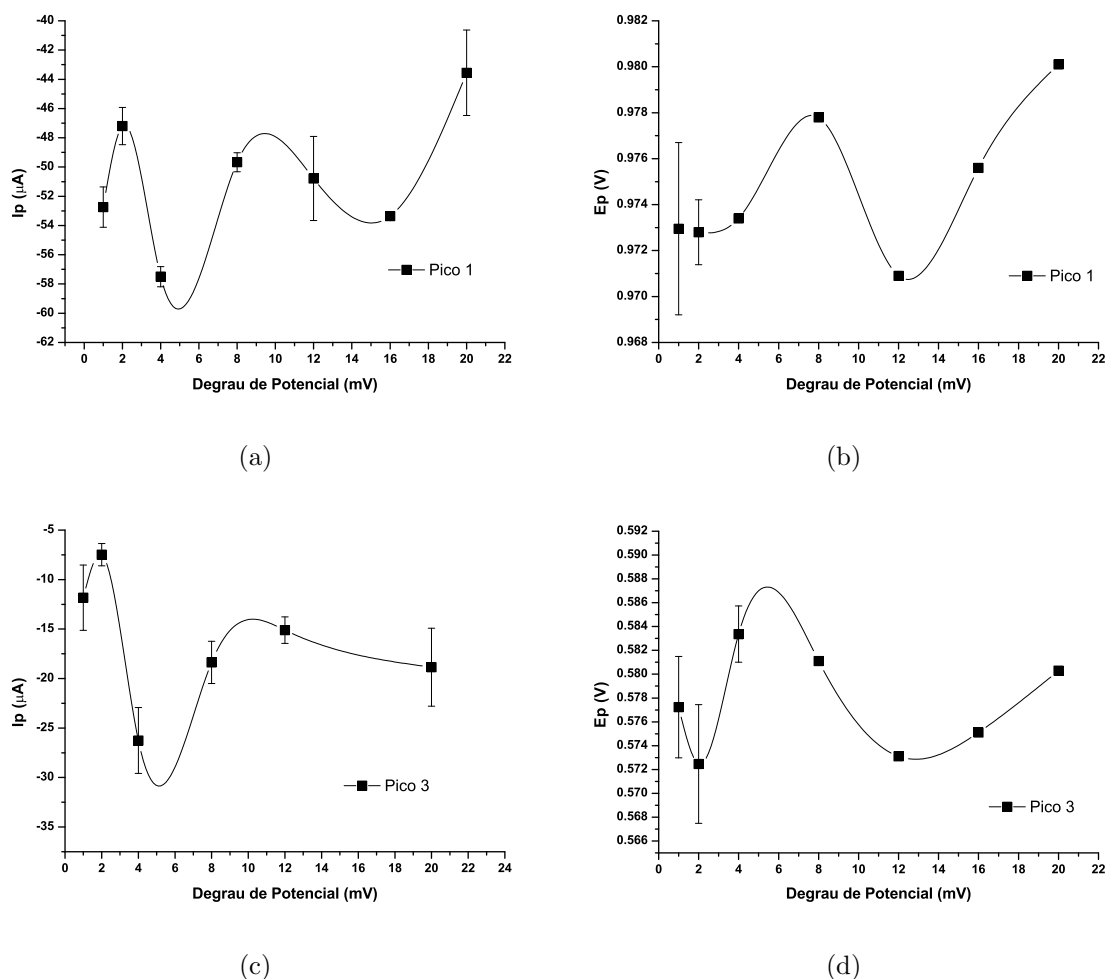


Figura 56: Influência do degrau de potencial sobre a I_p e E_p para os picos 1 e em tampão BR em pH 3,0 no sentido de varredura anódico. Condições utilizadas, sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=70\text{Hz}$, $E_i=1,2\text{V}$, $E_f=0,3\text{V}$ e $A=100\text{mV}$.

1.5.9 Influência da amplitude de pulso no sentido de varredura catódico em pH=3,0

A figura 57(a) apresenta a variação da amplitude de pulso sobre a I_p para o pico 1 onde apresentou valores de máximos em 140mV. A figura 57(b) representa a variação de E_p sobre influência da amplitude para o pico 1 mostrou-se que com o aumento da amplitude deslocou os potenciais pa sentido mais negativos. A figura 57(c) apresenta a influência da I_p para o pico 2 obteve-se máximos de corrente em 100mV e a figura 57(d) representa a influência do E_p sobre a amplitude de pulso, com o aumento da amplitude os potencial de pico referente ao pico se desloca para sentido mais negativo, favorecendo a redução de espécie na superfície do ECP. Para reações reversíveis com adsorção de produto e reagente, I_p aumenta proporcionalmente para valores de amplitude menor que 60 mV⁽³⁰⁾ de acordo com as equações descritas na figura 57(a).

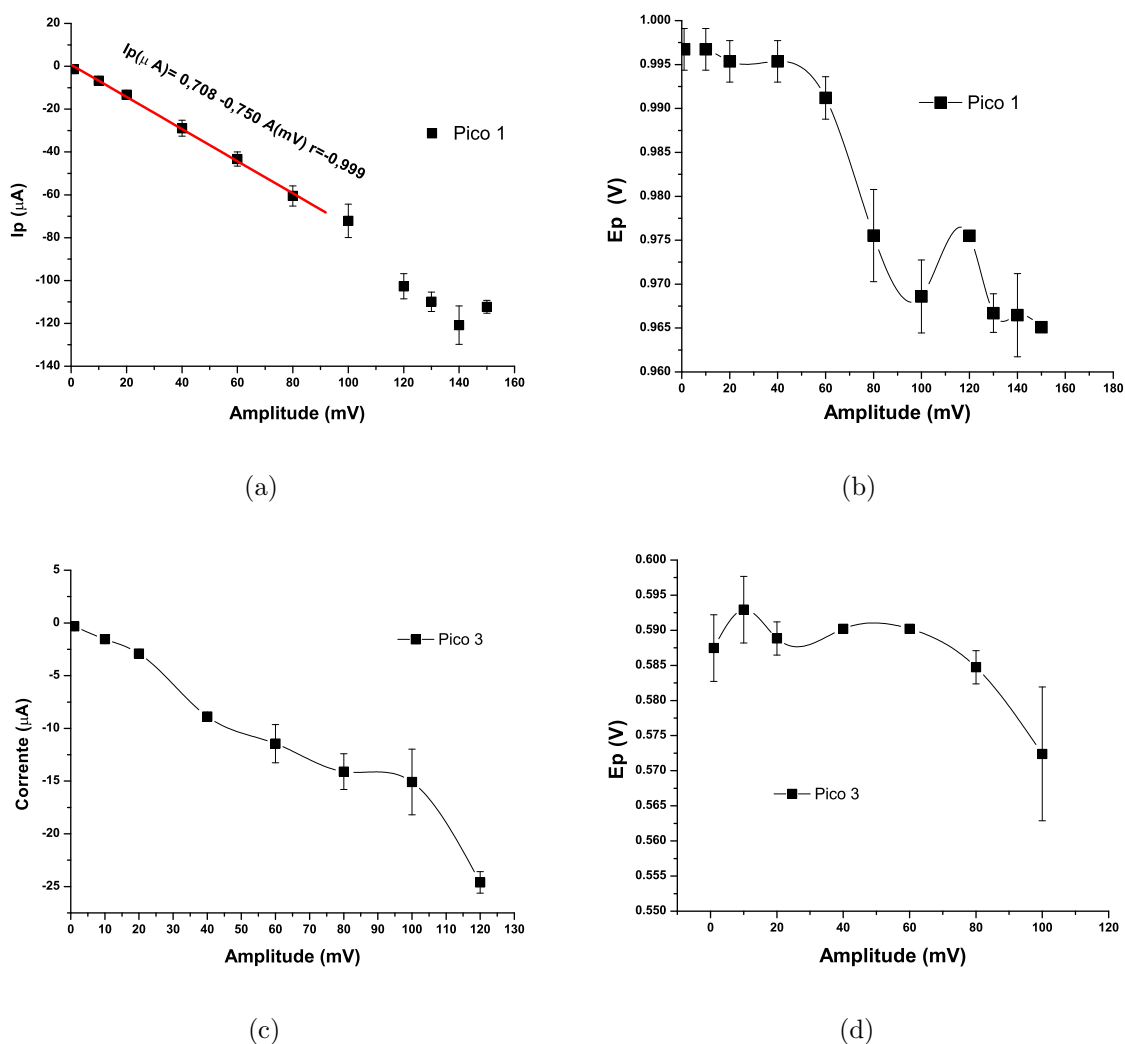


Figura 57: Influência da amplitude de pulso sobre I_p e E_p para os picos 1 e 2 em tampão BR pH 3,0 no sentido de varredura catódico. Condições utilizadas, sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=70\text{Hz}$, $E_i=1.2\text{ V}$, $E_f=0,3\text{ V}$, $D_p=4\text{mV}$.

1.5.10 Influência da frequência no sentido de varredura anódico em pH=3,0

A figura 58 ilustra uma voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura anódico em tampão BR em pH 3,0. apresentou um pico de oxidação.

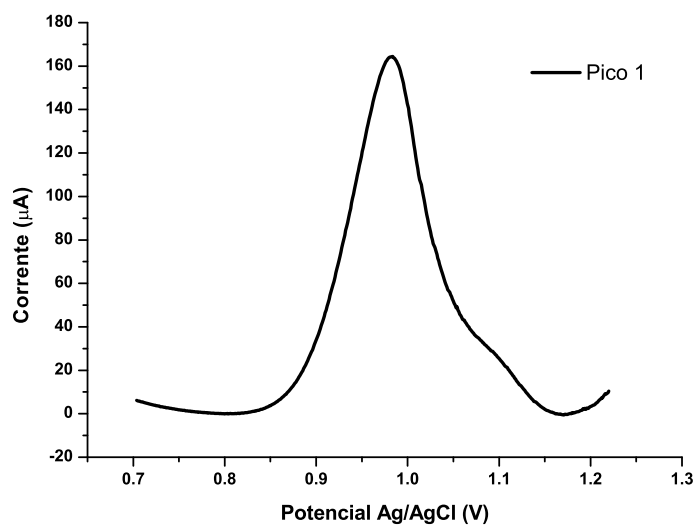


Figura 58: Voltamograma de onda quadrada no sentido de varredura anódico em tampão BR pH 3,0. Condições preliminares sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $f=100\text{Hz}$, $E_i=0.3\text{ V}$, $E_f=1.2\text{ V}$, $D_p=10\text{mV}$, $A=100\text{mV}$.

A figura 59(a) apresenta a variação da frequência sobre influência da corrente no sentido de varredura anódico apresentou um comportamento linear de 10Hz até 60Hz, justificando a irreversibilidade do benomyl sobre o EPC na SWV neste intervalo de frequência em tampão BR pH 3,0, acima de 60Hz o benomyl apresentou um comportamento não linear, apresentando uma sistema quase- reversível e um máximo de I_p em 100Hz. A figura 59(b) ilustra a variação da frequência sobre E_p mostrou um aumento no potencial com o aumento da frequência. O valor otimizado foi de 100Hz.

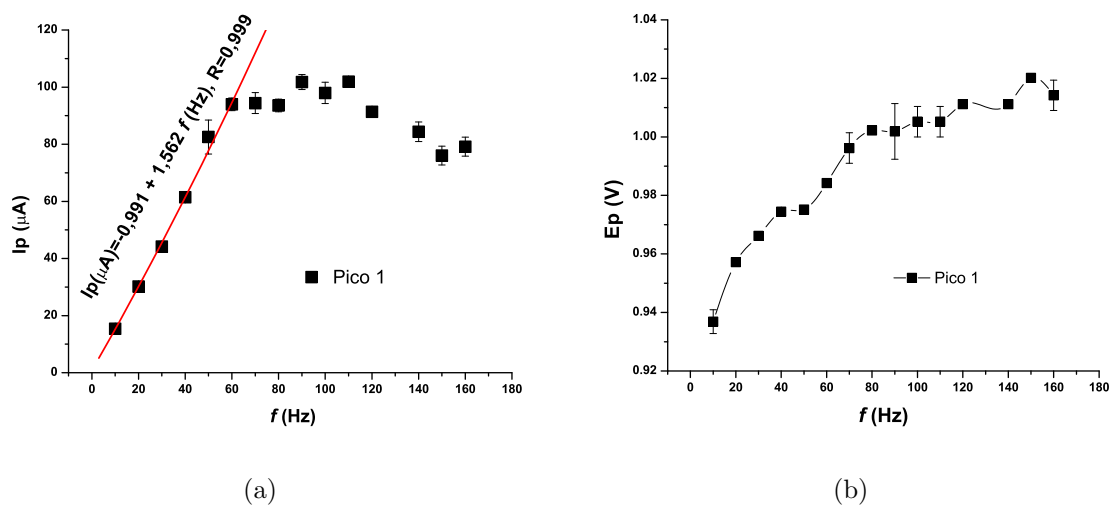


Figura 59: Influência da frequência sobre I_p e E_p em tampão BR em pH 3,0. Condições, utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $E_i=1,2$ V, $E_f= 0,3$ V, $D_p=9$ mV, no sentido de varredura anódico.

A figura 60 apresenta a variação da corrente sobre a raiz da frequência mostra uma linearidade num intervalo de 10 a 60Hz mostra um comportamento eletroquímico reversível diante do EPC de acordo com a equação descrita, para frequências superiores a 60Hz o benomyl não apresenta uma linearidade da frequência em função da I_p sendo assim responsável por uma processo quase reversível no EPC.

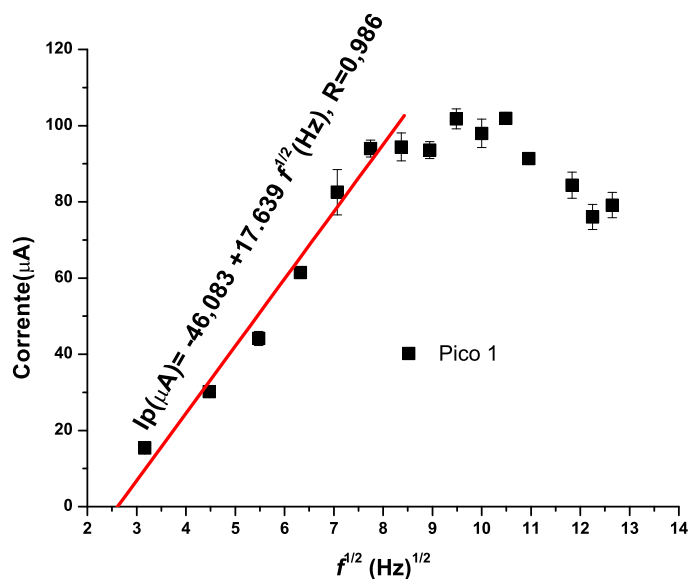


Figura 60: Efeito da variação raiz quadrada da frequência em função I_p em tampão BR pH 3,0 para o pico 1 no sentido de varredura anódico.

A figura 61 apresenta a relação entre o E_p sobre influência do logaritmo da f , o resultado obtido mostra que E_p varia linearmente com o logaritmo de f indicando que o sistema é reversível sem adsorção do produto⁽³⁰⁾. O valor de n estimado segundo a equação 5 para o pico 1 foi de 0,43. para valores de n tão baixos pode ser justificado a formação de dímeros na reação redox do benomyl.

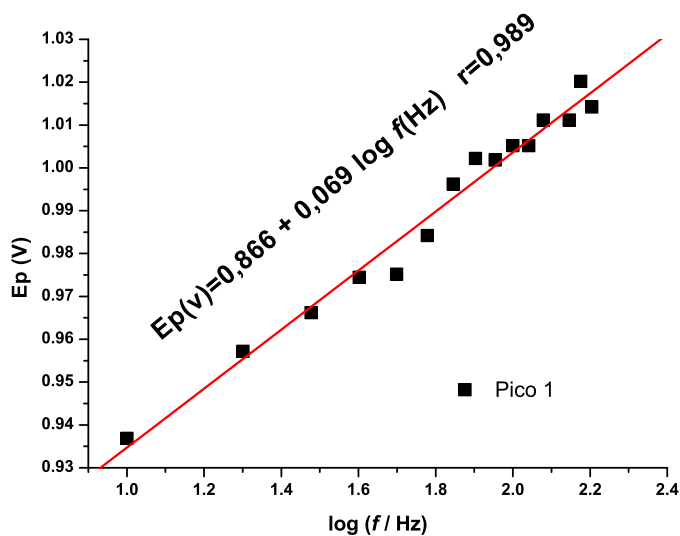


Figura 61: Efeito da variação do logaritmo de f em função E_p em tampão BR pH 3,0 no sentido de varredura anódico.

1.5.11 Influência do degrau de potencial no sentido de varredura anódico em pH=3,0

A figura 62(a) apresenta a influência do degrau de potencial sobre I_p em tampão BR em pH 3,0 apresentou máximos de corrente em 1mV, com o aumento do degrau de potencial ocorreu um decréscimo da corrente de pico. A figura 62(b) ilustra a influência do E_p sobre o degrau de potencial apresentou um deslocamento do potencial para sentidos mais positivos com o aumento do degrau de potencial.

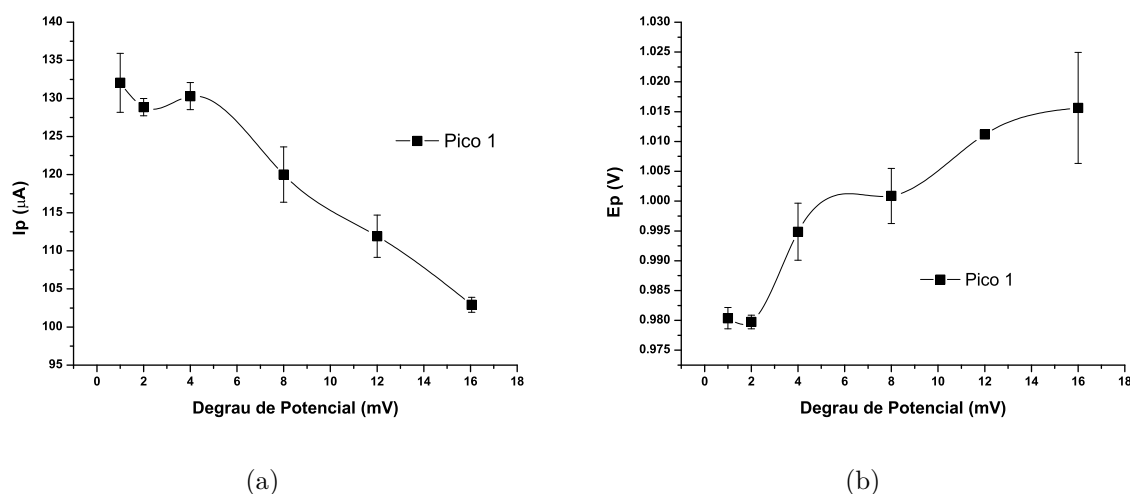


Figura 62: Influência do degrau de potencial sobre a I_p e E_p em tampão BR em pH 3,0. Condições preliminares utilizadas sem potencial e sem tratamento, sem deposição, $E_i = 0,3$ V, $E_f = 1,2$ V, $A = 100$ mV no sentido de varredura catódico

1.5.12 Influência da amplitude de pulso equilíbrio no sentido de varredura anódico em pH=3,0

A figura 63(a) apresenta a influência da amplitude sobre I_p em tampão BR em pH 3,0. Apresentou máximos de corrente em até 160 mV, a partir de 120 mV ocorre uma abertura de $E_{p_{1/2}}$ o que justifica a escolha de 100 mV para o valor otimizado da amplitude de pulso do pico 1. A figura 57(d) ilustra a influência do E_p em função da amplitude de pulso. Os potenciais de pico deslocam para valores mais negativos com o aumento da amplitude de pulso aplicada. No caso de o pico 1 corresponder a um processo reversível com adsorção de produto e reagente, I_p aumenta proporcional a amplitude de pulso (A) para valores menores que 60 mV, acima deste valor provocam uma mudança na largura do potencial de meia-altura ($E_{p_{1/2}}$) influenciando na resposta voltamétrica.

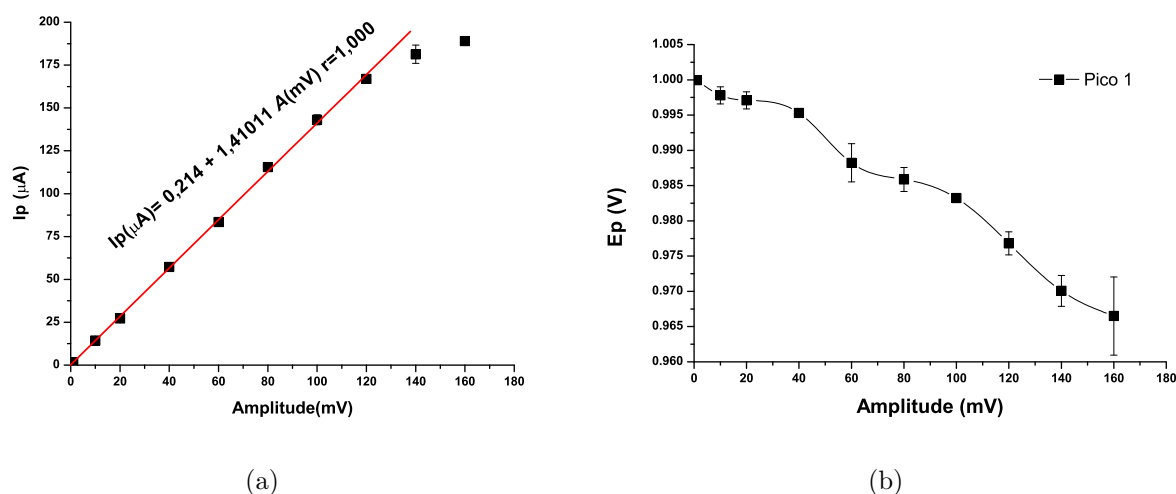


Figura 63: Efeito da variação da amplitude dos pulsos de potencial aplicado a SWV sobre a corrente de pico e sobre o potencial de pico no sentido de varredura anódico. Condições: sem potencial e tempo de tratamento, sem deposição, $f=100\text{Hz}$, $E_i=0,3\text{V}$ e $E_f=1,2\text{ V}$ e $D_p= 1,0\text{mV}$.

1.5.13 Influência do tempo de equilíbrio no sentido de varredura anódico em $\text{pH}=3,0$

A figura 64(a) apresenta a variação do tempo de equilíbrio sobre I_p mostra um aumento significativo da corrente de pico em 5s, para um tempo superior para o equilíbrio não se mostrou eficaz devido o decréscimo de corrente. A figura 64(b) apresenta o efeito do E_p sobre o tempo de equilíbrio mostrou-se uma máximo de potencial em 5s na qual o aumento ocorreu no sentido de potenciais mais positivos o que favorece a oxidação da espécie na superfície do EPC.

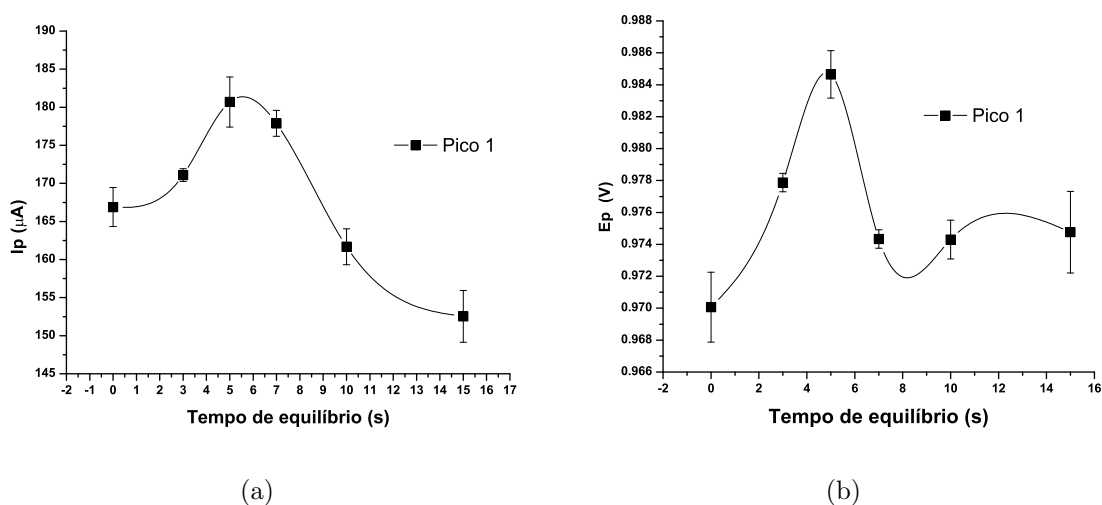


Figura 64: Efeito da variação da amplitude dos pulsos de potencial aplicado a SWV sobre a corrente de pico e sobre o potencial de pico no sentido de varredura anódico. Condições: sem potencial e tempo de tratamento, sem deposição, $f=100\text{Hz}$, $E_i=0,3\text{V}$ e $E_f=1,2\text{ V}$, $D_p= 1,0\text{mV}$ e $A=100\text{mV}$.

Em relação a SWV utilizada para propósitos analíticos e eletroquímicos definiu-se que para uma transferência de carga de promovida entre reagente e produto que são fortemente ambos adsorvidos na superfície do eletrodo de trabalho pode ser considerado como uma superfície limitadora das reações redox. Voltamogramas de onda quadrada destas reações são altamente sensíveis à cinética da transferência de carga. Eles são caracterizados pelo denominado “máximo quasi-reversível”⁽⁵¹⁾.

1.6 Parâmetros Otimizados na SWV

Os estudo envolvendo as melhores condições para análise do benomyl em SWV foi avaliados em pH 3,0 e 7,0. A tabela 5 apresenta os parâmetros de estudos e os valores otimizados em pH 7,0 no sentido de varredura catódico.

Tabela 5: Parâmetros otimizados na SWV em pH 7,0 no sentido de varredura catódico.

Parâmetros	Intervalo de Estudo	Valor Otimizado
Frequência (Hz)	200-290	250
Degrau de Potencial (mV)	9-45	18
Amplitude (mV)	100-250	200

A tabela 6 apresenta os valores otimizados para o benomyl em pH 7,0 no sentido de varredura anódico em SWV.em tampão BR pH 7,0.

Tabela 6: Parâmetros otimizados na SWV em pH 7,0 no sentido de varredura anódico.

Parâmetros	Intervalo de Estudo	Valor Otimizado
Frequência (Hz)	230-290	260
Degrau de Potencial (mV)	4.5-32	10
Amplitude (mV)	50-300	200

A tabela 7 apresenta os valores otimizados na SWV no sentido de varredura catódico em tampão BR pH 3,0.

Tabela 7: Parâmetros otimizados na SWV em pH 3,0 no sentido de varredura catódico.

Parâmetros	Intervalo de Estudo	Valor Otimizado
Frequência (Hz)	10-130	70
Degrau de Potencial (mV)	2-20	4
Amplitude (mV)	10-150	100

A tabela 8 apresenta os valores otimizados para o benomyl em pH 3,0 no sentido de varredura anódico.

Tabela 8: Parâmetros otimizados na SWV em pH 3,0 no sentido de varredura anódico.

Parâmetros	Intervalo de Estudo	Valor Otimizado
Frequência (Hz)	10-160	100
Degrau de Potencial (mV)	2-16	2
Amplitude (mV)	10-160	120
Tempo de equilíbrio (s)	3-15	5

Para melhor condição de análise do benomyl utilizando a SWV e o tampão BR para fins eletroanalíticos, o pH 3,0 apresentou uma melhor resposta de I_p , no caso recomenda-se o pico 1 como de interesse para análise no sentido de varredura catódico ou anódico.

1.7 *Análise Cromatográfica*

1.7.1 *Análise cromatográfica do Benomyl e MBC padrão*

A análise cromatográfica do benomyl e MBC utilizando padrões analíticos teve como relevância a separação dos componentes por HPLC, verificou-se que o benomyl após seu preparo utilizando ACN como solvente, se degrada parcialmente.

A figura 65 mostra o padrão de benomyl em ACN, o qual originou 2 picos. Pico 1 ($t_r=2,83$ min.), o qual é atribuído ao MBC proveniente da degradação do benomyl, o pico 2 ($t_r=3,47$ min.) é atribuído ao benomyl. A figura 66 mostra um pico referente ao padrão do MBC ($t_r=2,83$ min.).

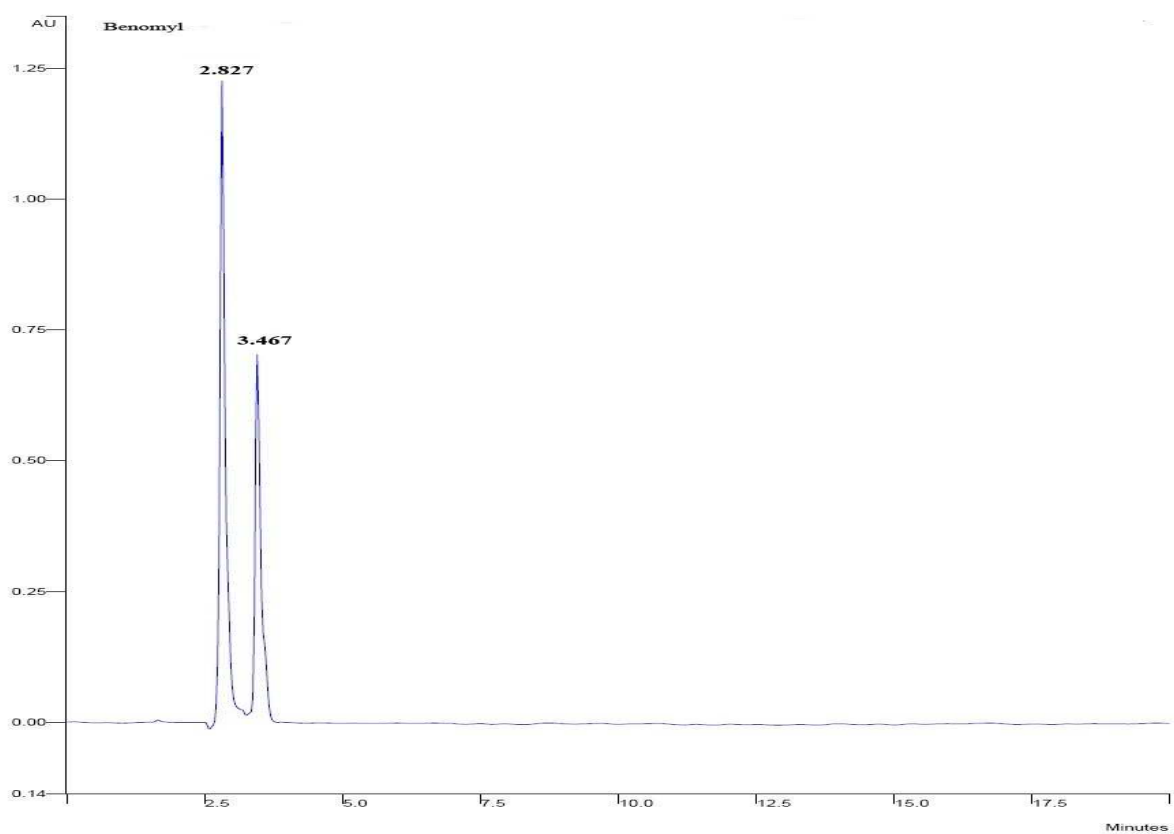


Figura 65: Cromatograma do benomyl em ACN concentração de 0,2440 ppm injeção de 10 μ L.

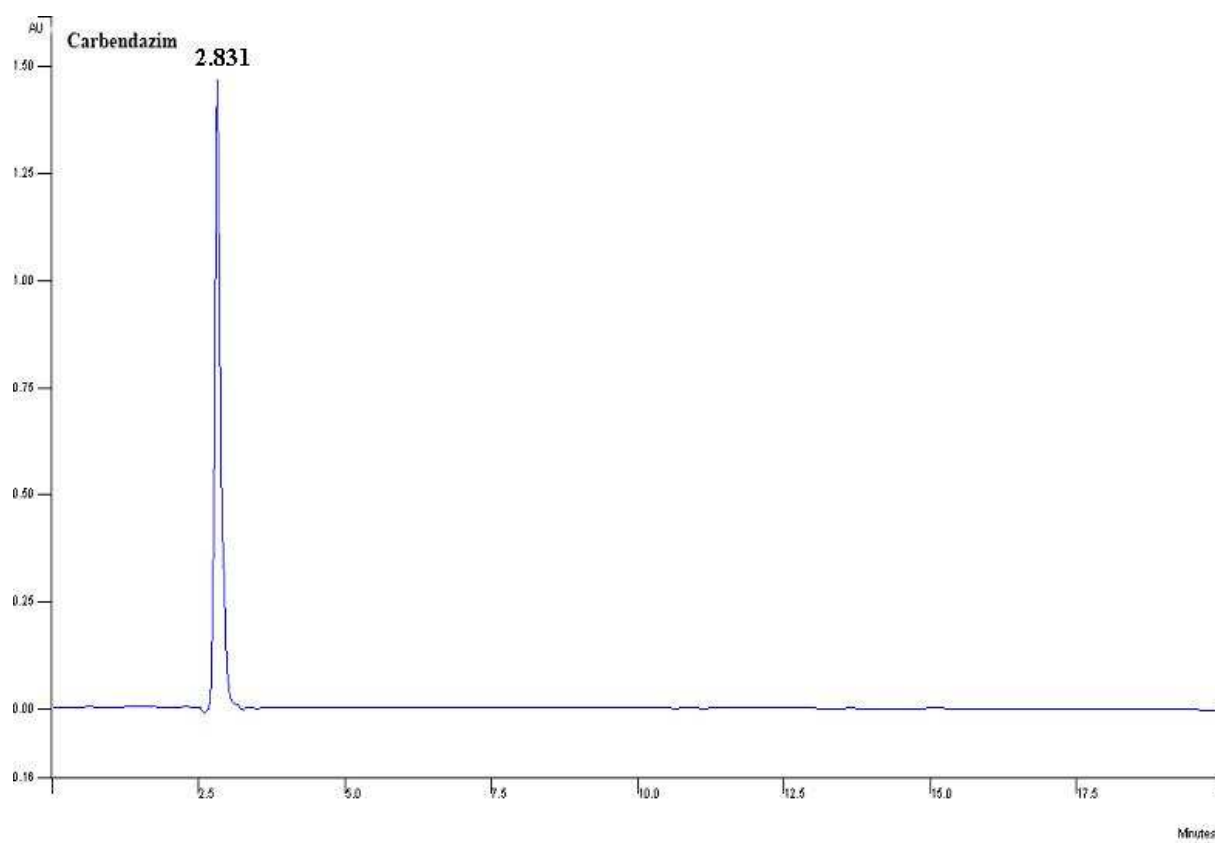


Figura 66: Cromatograma do MBC em ACN concentração de 0,2044 ppm injeção de 10 μ L.

No pico 1 atribuído ao (MBC do benomyl) (figura 65) apresenta um espectro de absorção molecular com 3 bandas de absorção características (figura 67(b)) e o pico 2 (figura 65) atribuído ao benomyl apresenta 4 bandas de absorção (figura 67(a)). O MBC padrão apresenta 3 bandas características de absorção (figura 67(c)) idênticas as bandas do MBC do benomyl (figura 67(b)), conclui-se que se trata da mesma substância.

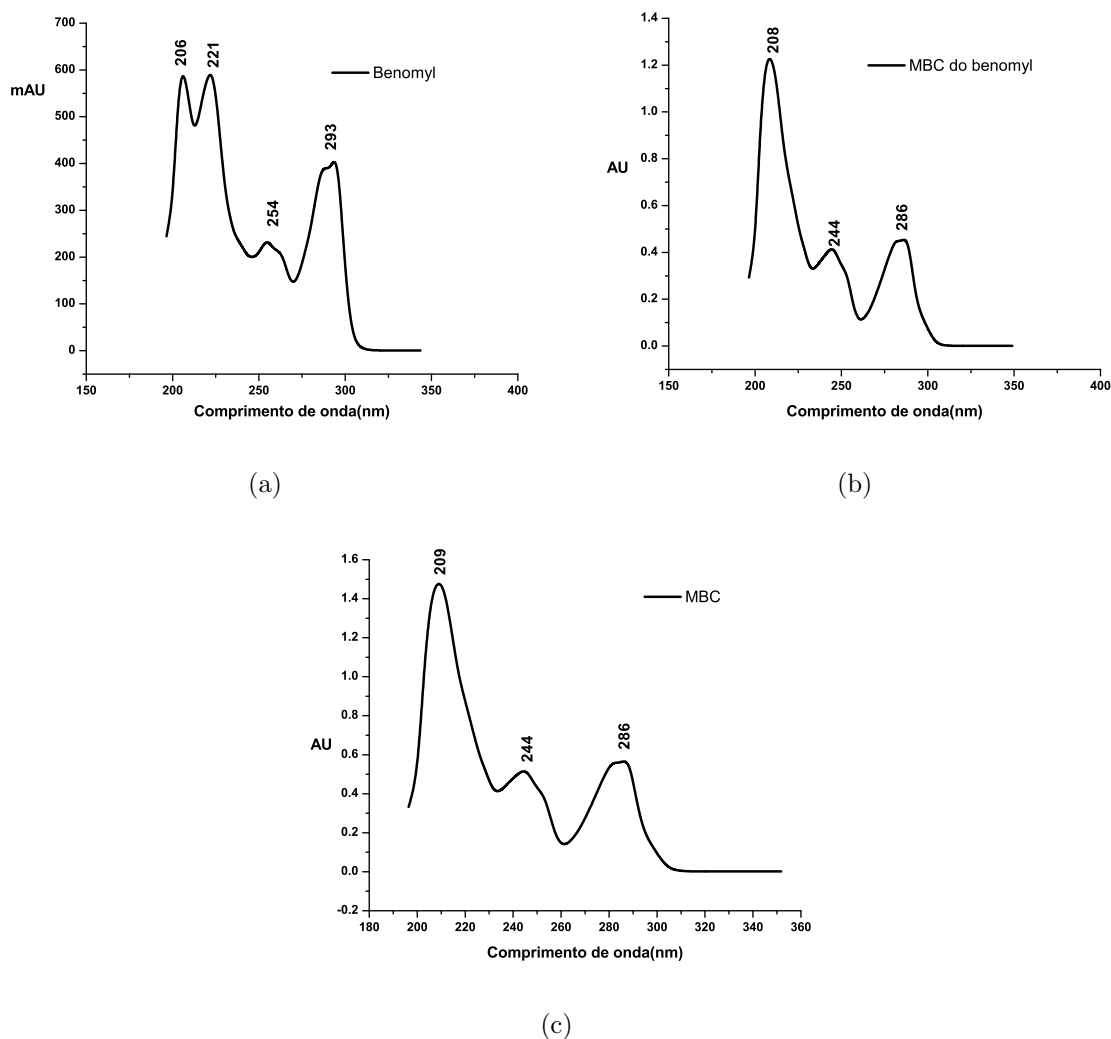


Figura 67: Espectros de UV do benomyl e MBC em ACN. A) benomyl 0,244 ppm. B) MBC proveniente do benomyl 0,244 ppm C) MBC padrão (0,2044 ppm). Ambos dissolvidos em ACN com injeção de 10 μ L.

1.7.2 Influência do pH na cromatografia e no espectro de absorção molecular

O estudo da influência do pH em cromatografia tinha como propósito auxiliar na interpretação eletroquímica do benomyl em diferentes pHs. Os espectros de absorção molecular têm como fundamento auxiliar na possível identificação das substâncias dependendo do pH, através da análise das bandas de absorção, os espectros foram lidos em 247nm.

O cromatograma do benomyl em pH 3,00 (figura 68), apresentou-se 5 picos, os quais originaram 5 espectros de absorção moleculares distintos dos obtidos para o benomyl e MBC em ACN (figura 69). O espectro de absorção molecular do pico 1 figura 69(a) e o pico 2 figura 69(b) podem ser atribuídos a dois derivados do benomyl, porque há uma modificação nas bandas de absorção molecular em relação ao espectro do padrão, ocorre a absorção em torno de 202nm, pico 2 apresenta uma pequena banda em 260nm. A figura 69(c) o pico 3 apresenta bandas características do MBC em 203nm e 286, se comparado com o espectro padrão (figura 67(c)), pode ser atribuído a derivados do MBC. A figura 69(d) o pico 4 apresenta bandas características do benomyl (figura 67(a)) bandas em torno 203 e 294 nm são mantidas. A figura 69(e) o pico 5 apresenta bandas de absorção molecular características do benomyl em torno de 203 e 294nm que pode ser atribuído a um derivado do benomyl.

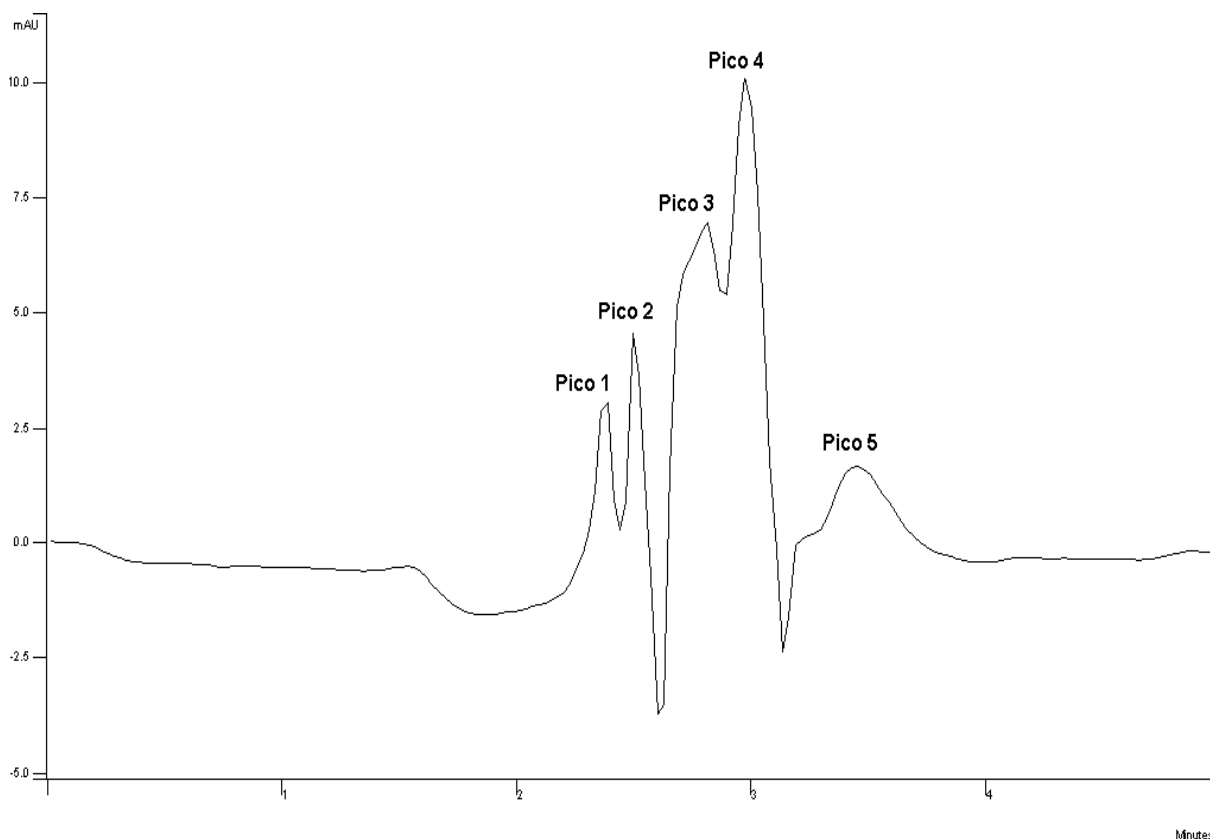


Figura 68: Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=3,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10 μ L.

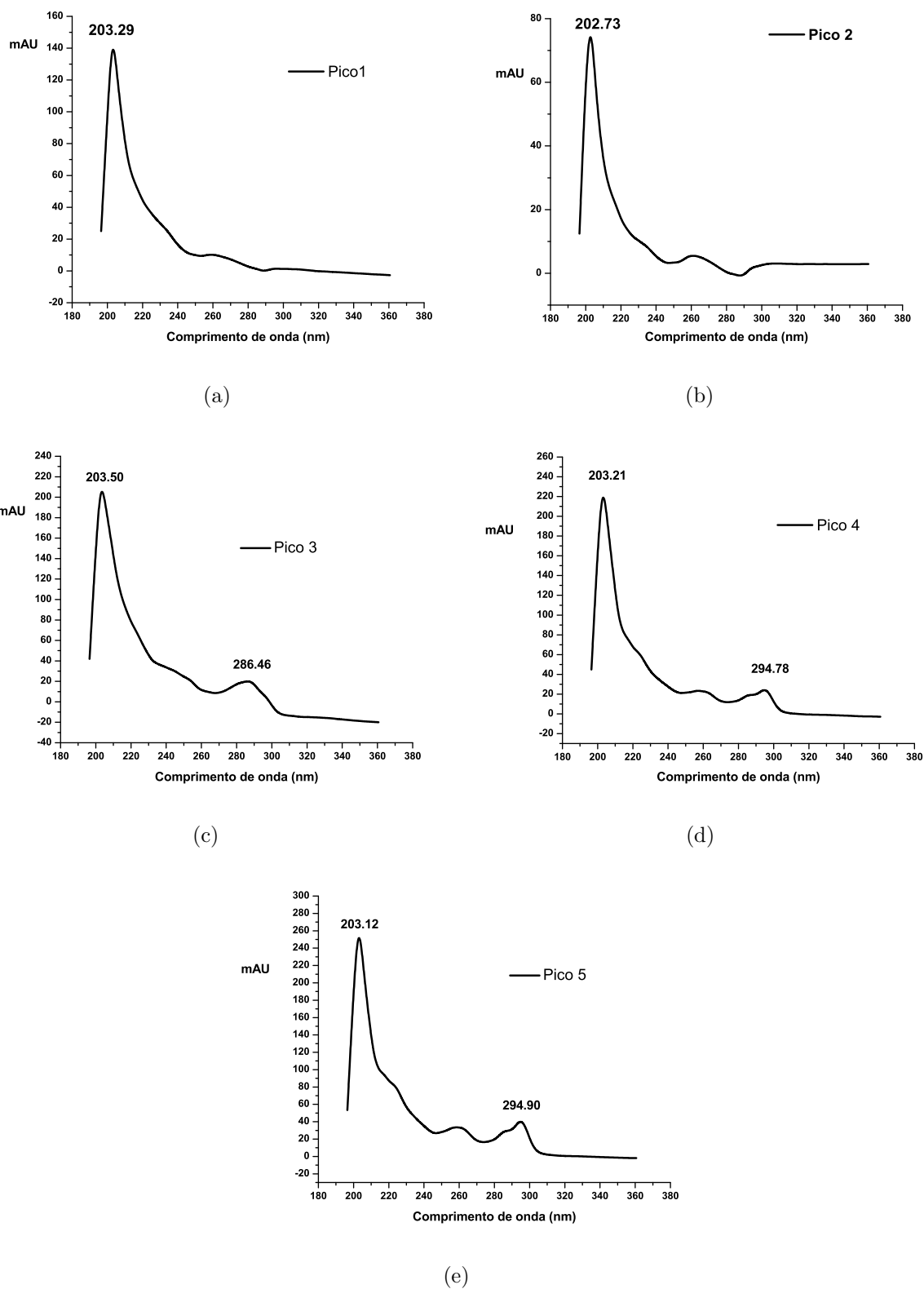


Figura 69: Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 3,0 referentes ao cromatograma em pH 3,0.

O cromatograma do benomyl em pH 5,0 (figura 70) apresentou-se 4 picos, na qual originou 4 espectros de absorção molecular referentes aos 4 picos figura 71 distintos para o benomyl (figura 67(a)) e MBC (figura 67(c)) e alteração no perfil cromatográfico e t_r do analito, em relação ao cromatograma do benomyl em ACN figura 65.

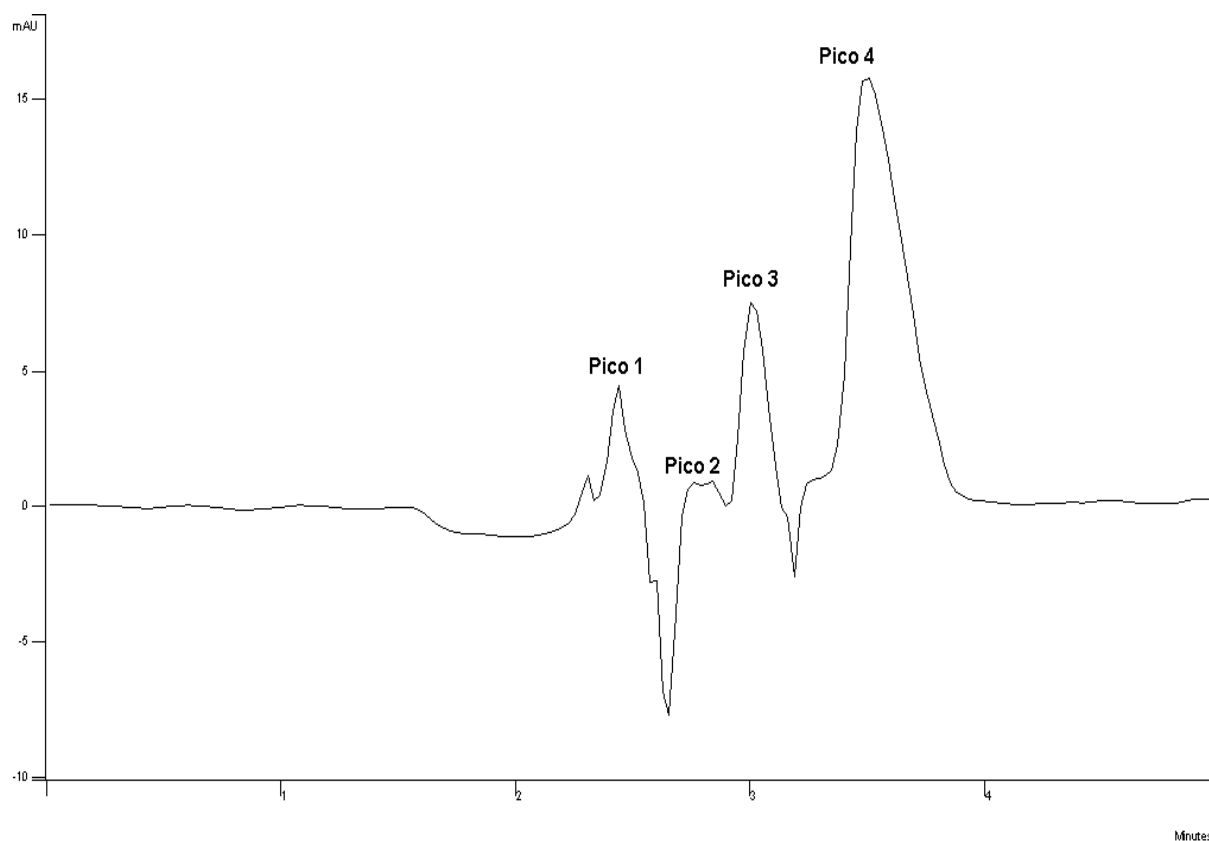


Figura 70: Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=5,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10µL.

O espectro de absorção molecular figuras 71(a) e 71(b) o pico 1 e 2 apresenta bandas de absorção molecular características do MBC (figura 67(c)) em torno de 207 e 286nm, podendo ser atribuídos a derivados do MBC. A figura 71(c) apresenta uma banda de absorção em 203nm para o pico 3. A figura 71(d) apresenta banda de absorção características do benomyl em 203 e 294nm, sugere-se que este seja uns derivados do benomyl.

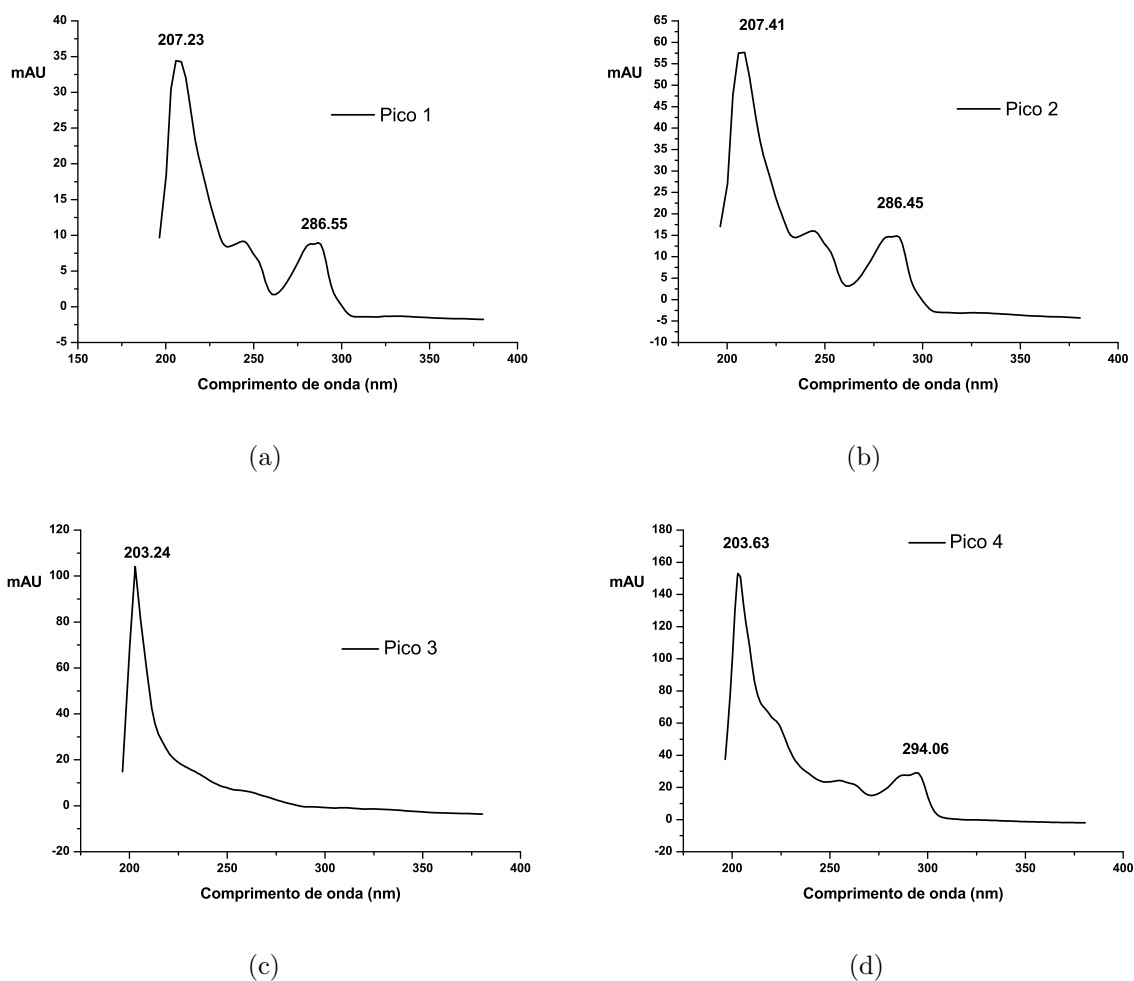


Figura 71: Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 5,0 referentes ao cromatograma em pH 5,0.

O cromatograma do benomyl em pH 7,0 (figura 72) apresentou-se 4 picos, na qual originou 4 espectros de absorção molecular referentes aos 4 picos figura 73 distintos para o benomyl, a modificação das respectivas bandas de absorção molecular do benomyl (figura 67(a)) e do MBC (figura 67(c)) e alteração no perfil cromatográfico e tr do analito, em relação ao cromatograma do benomyl em ACN figura 65.

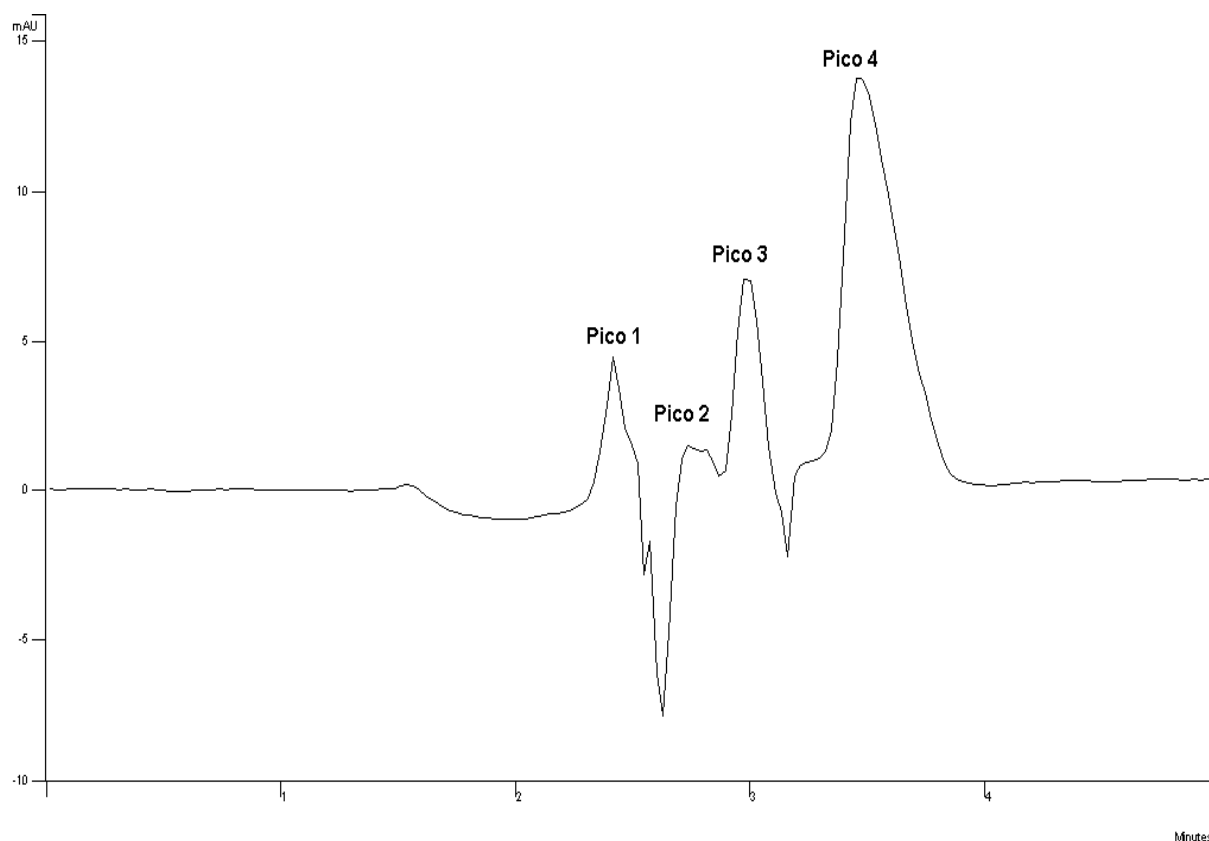


Figura 72: Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=7,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10 μ L.

O espectro de absorção molecular do pico 1 e 2 figuras 73(a) e 73(b) podem ser atribuídos a um derivado do MBC, porque há uma modificação nas bandas de absorção molecular em relação ao espectro do padrão, mas as bandas em torno 207 e 286 nm são mantidas (figura 67(a) e 67(b)). O pico 3 (figura 73(c)) apresentou uma banda de absorção em 203nm, sendo que os espectros dos dois padrões mantêm bandas em torno de 200 nm. O pico 4 (figura 73(d)) tem um espectro de absorção com alguns picos característicos do benomyl (figura 67(a)), sugerindo que este seja um derivado do benomyl.

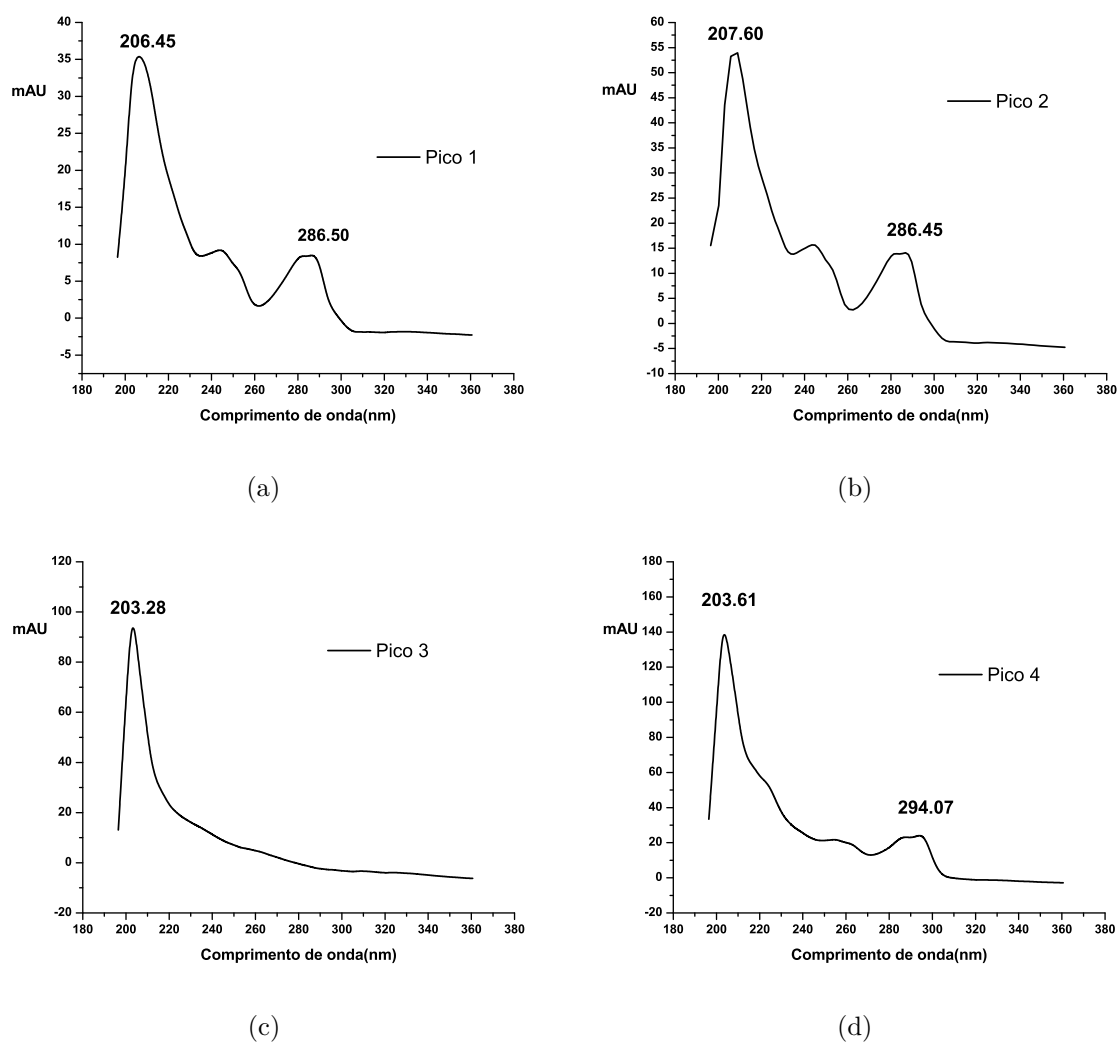


Figura 73: Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 7,0 referentes ao cromatograma em pH 7,0.

O cromatograma do benomyl em pH 9,00 (figura 74), apresentou-se 8 picos, os quais originaram 8 espectros de absorção moleculares distintos dos obtidos para o benomyl e MBC em ACN em relação ao cromatograma figura 65.

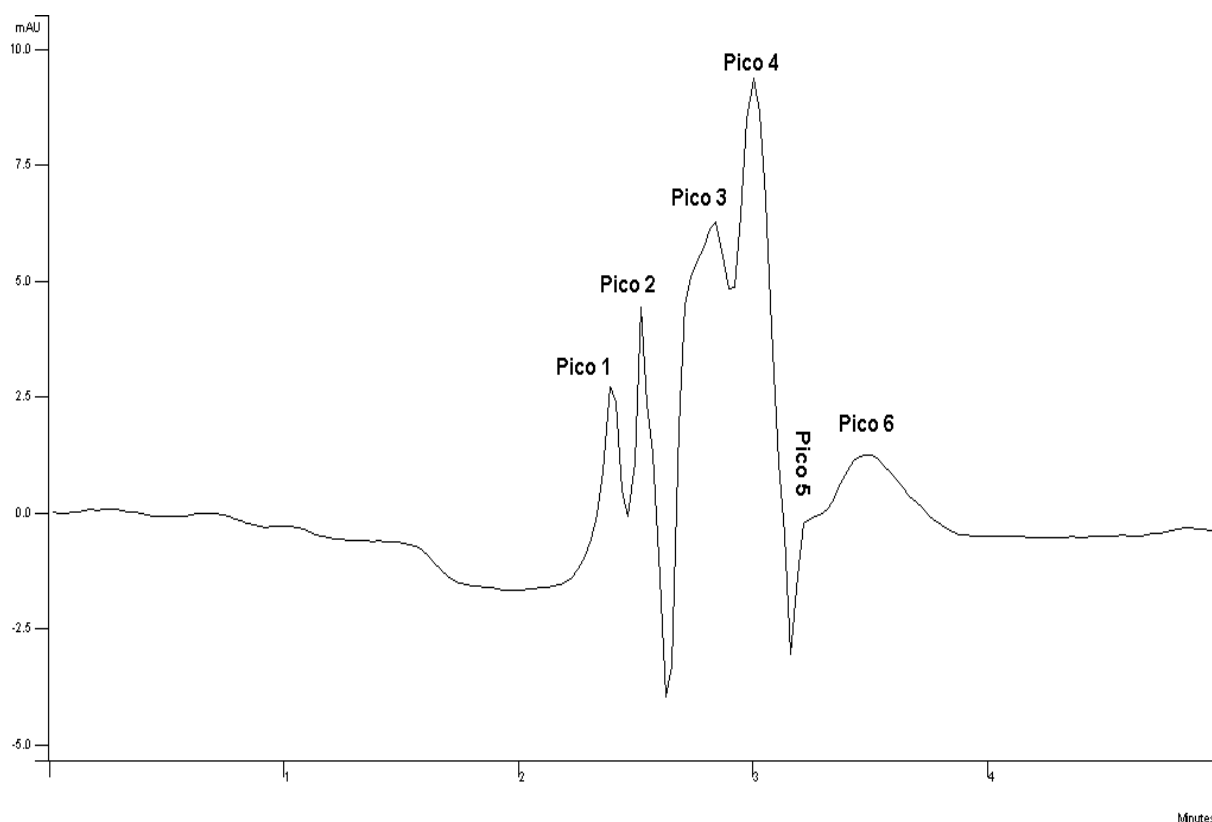


Figura 74: Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=9,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10 μ L.

Os espectros referentes ao cromatograma em pH 9,0 apresentaram alguns picos a mais dos que indicado no cromatograma este fato deve-se a mudança significativa na região de absorção molecular próximo a área dos picos.

Os cromatograma referente ao pH 9,0 apresentou 8 espectros de absorção molecular, o pico 1 e 2 (figuras 75(a) e 75(b))apresenta uma banda em 203nm. A figura 75(c) apresenta o espectro de absorção referente ao pico 3 bandas em 282nm pode ser atribuído a derivados do benomyl. As figuras 75(d) e 75(e) apresenta o espectro referente ao picos 4 e 5 a presença de bandas características do MBC em 286nm e pode ser atribuído a subprodutos do MBC, em relação ao espectro padrão do MBC (figura 67(c)). A figura 75(f) apresenta na banda de absorção características próximas do benomyl em 286nm e um banda em 213nm, este pode ser atribuídos a derivados do MBC devido a presença de características apresentadas ao espectro do MBC (figura 67(c)). As figuras 75(g) e 75(h) apresentam bandas de absorção molecular em 205nm, banda que esta presente no espectro de absorção molecular do benomyl, figura 67(a) e do MBC figura 67(c).

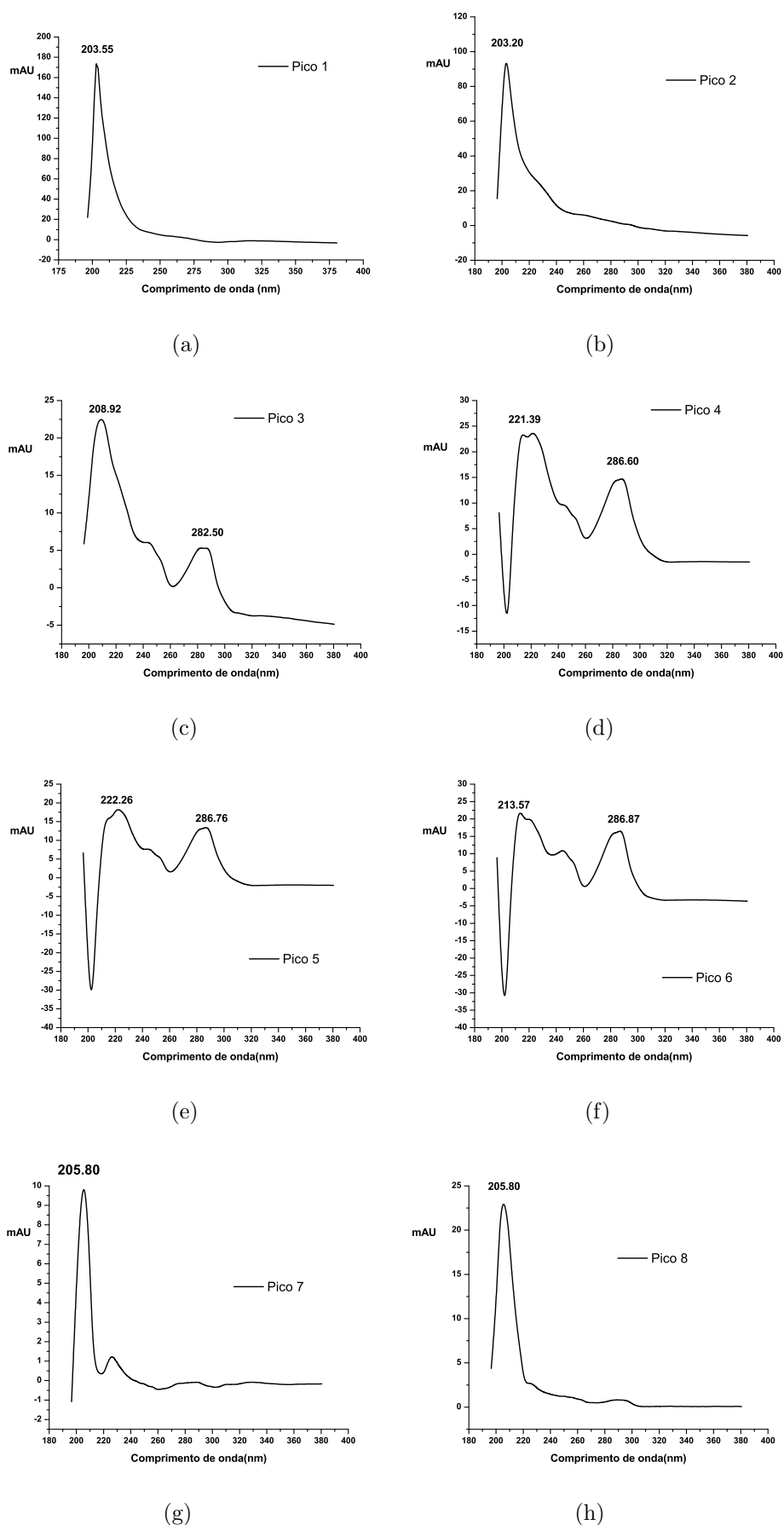


Figura 75: Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 9,0 referentes ao cromatograma em pH 9,0.

A figura 76 apresenta o cromatograma do benomyl em tampão BR pH 11,0 apresentou-se 6 picos, os quais originaram 6 espectros de absorção moleculares distintos dos obtidos para o benomyl e MBC em ACN, figuras 67(a) e 67(c), em termos de resolução e tempo de retenção e no perfil cromatográfico em relação ao cromatograma em ACN, figura 65.

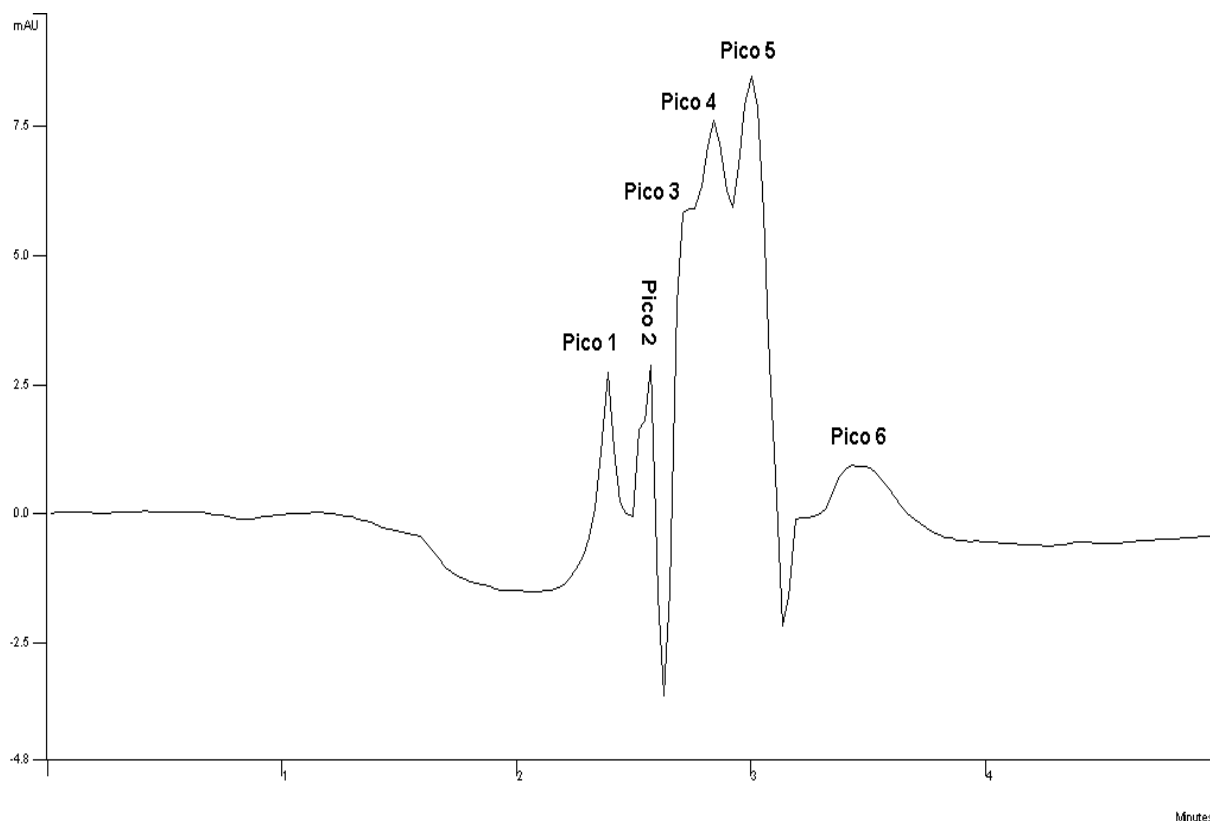


Figura 76: Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=11,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10 μ L.

O cromatograma referente em pH 11,0 apresentou 6 espectros de absorção molecular, o espectro do pico 1 (figura 77(a)) apresenta bandas em 203, 242 e 323nm as quais não condizem com as bandas de absorção do espectros do MBC e benomyl (figura 67). Porém pode-se atribuir há uma nova espécie formada no meio por influência do pH e da interação da coluna com o analito o que modifica o perfil cromatográfico do benomyl (figura 65).

O espectro de absorção molecular referente ao pico 2 (figura 77(b)) apresenta banda de absorção em torno de 202nm, sendo que os espectros dos dois padrões mantêm banda em torno de 200 nm (figura 67(a)). A figura 77(c) apresenta o pico 3 de absorção molecular a presença de bandas características do MBC em 286nm, pode-se se atribuir a um derivado do MBC, já que os espectros dos padrões possui semelhantes características. O espectro de absorção molecular do pico 4 figura 77(d) apresentas bandas de absorção molecular idênticas ao MBC, pode-se afirmar que o MBC proveniente da degradação do benomyl está em maior quantidade se comparado com as bandas de absorção do MBC padrão (figura 67(c)). O espectro de absorção molecular figura 77(e) observa-se que as bandas de absorção molecular não apresenta características semelhantes

ao espectros padrões com uma banda em 327nm está não característica do benomyl(figura 67), a figura 77(f) apresenta para o espectro de absorção molecular banda em 205nm, a mudança de características nos espectros e cromatograma do pH 11,0 pode-se atribuir a formação de subprodutos no meio.

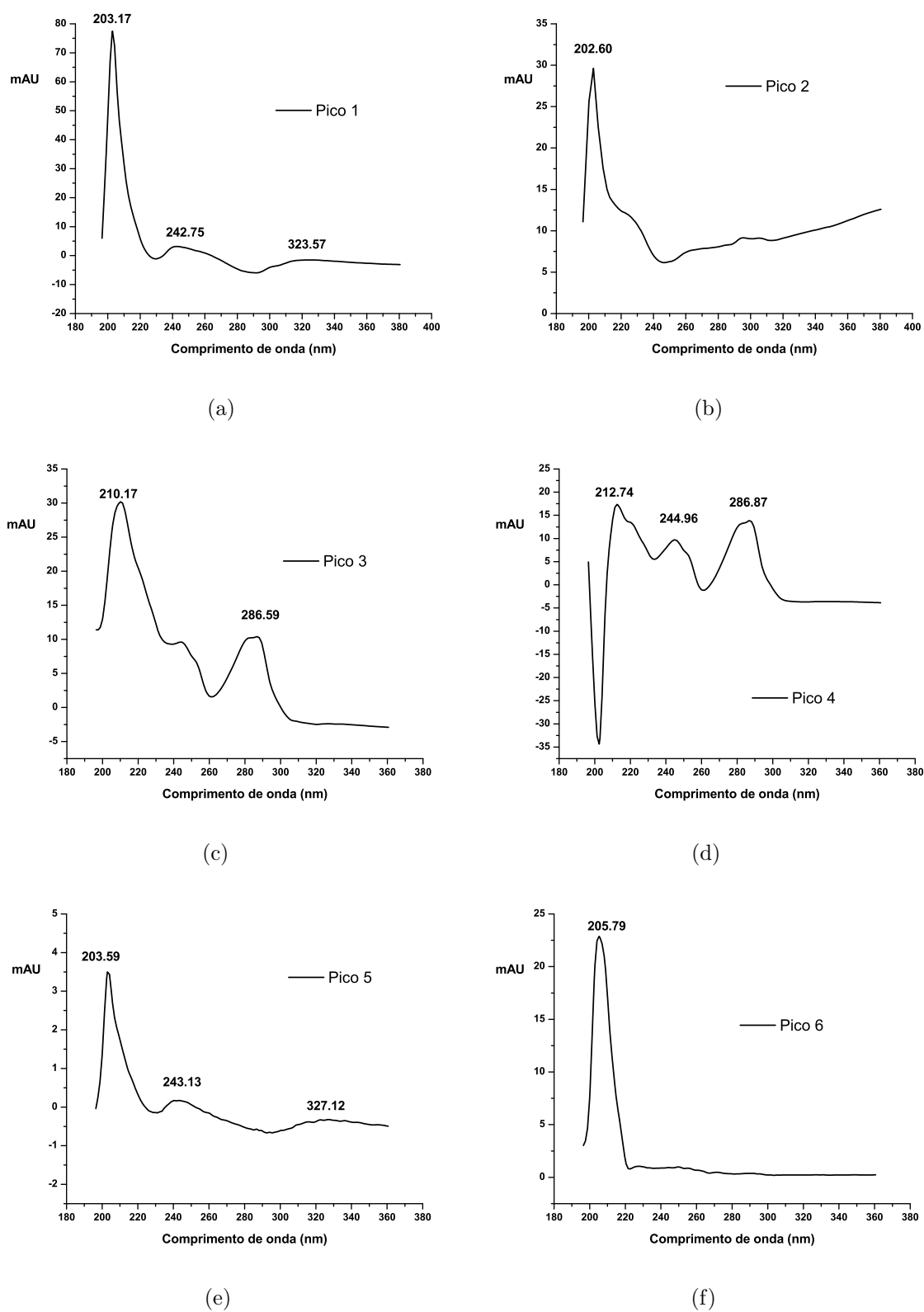


Figura 77: Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 11,0 referentes ao cromatograma em pH 11,0.

A figura 78 apresenta o cromatograma para uma solução de benomyl 0,244 ppm em tampão BR pH 13,0 a presença de 8 picos na qual de origem a 8 espectros de absorção moleculares distintos, Figura 80 dos obtidos para o benomyl, observa-se uma mudança nas bandas de absorção molecular do benomyl, Figura 68, e no perfil cromatográfico do benomyl em ACN, Figura 66.

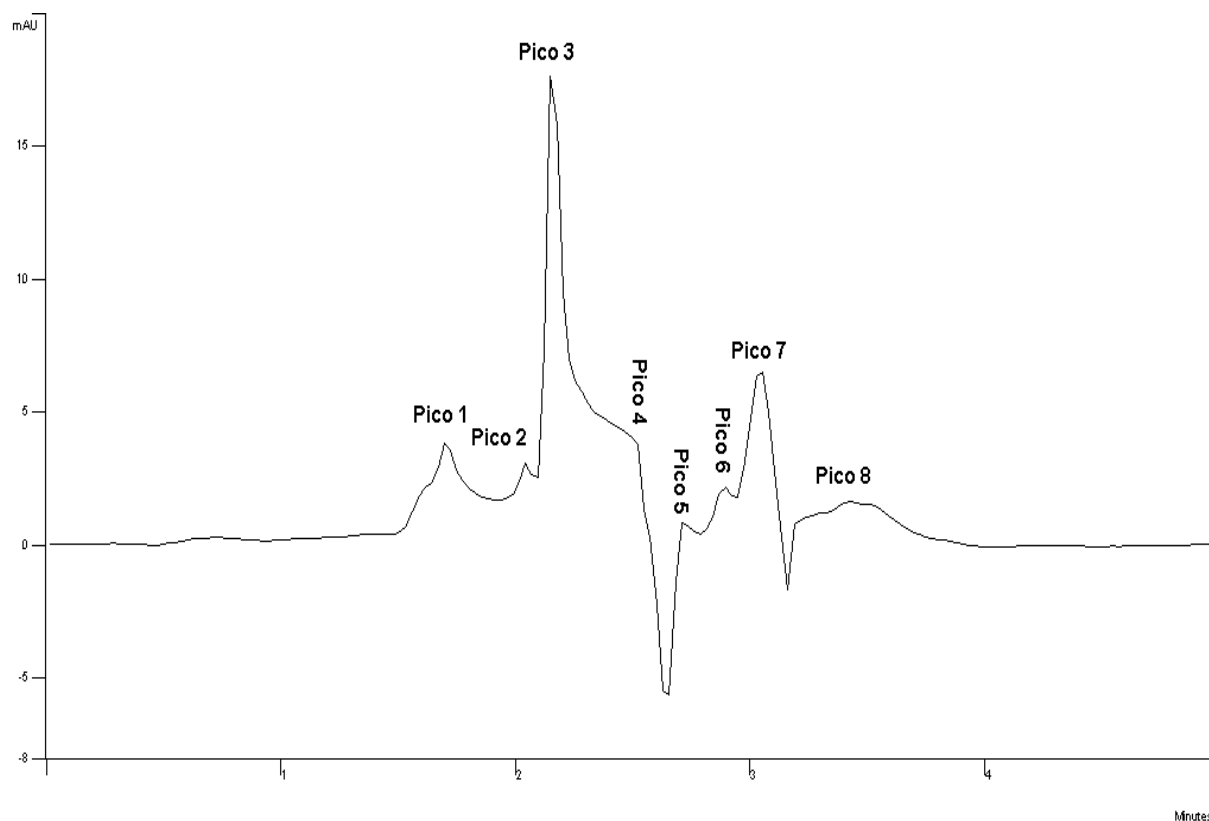


Figura 78: Cromatograma do benomyl em tampão Br pH=13,0 concentração de 0,244 ppm injeção de 10 μ L.

Os espectros de absorção molecular referentes ao cromatograma em pH 13, figura 79 apresentaram 8 espectros de absorção molecular, em relação ao pico 1 (figura 79(a)), apresentou a formação de uma nova espécie com bandas de absorção distintas do espectro padrão (figura 67(a)). A figura 79(b) apresenta o espectro de absorção molecular para o pico 2 apresenta banda em 203nm, já o pico 3, figura 79(c) apresentou banda em 203, 225 e 277nm, em relação ao espectro padrão a formação de uma nova espécie derivada do benomyl. O espectros de absorção molecular para os picos 4 e 5, as figuras 79(d) e 79(e) apresentam bandas de absorção características do MBC, pode ser atribuído ao próprio MBC (figura 67(c)). O pico 6, figura 79(f) apresentou bandas de absorção em 203nm, este pode ser atribuído um derivado do benomyl. O pico 7, figura 79(g), apresenta banda de absorção em 204 e 274nm a formação de um nova espécie que apresenta bandas de absorção distintas em relação ao espectro padrão (figura 67(a)). O pico 8, figura 79(h) apresentou no espectro de absorção molecular a presença de uma banda em 205nm que pode ser atribuído ao derivado do benomyl a não existência das bandas do espectro do benomyl (figura 67(a)).

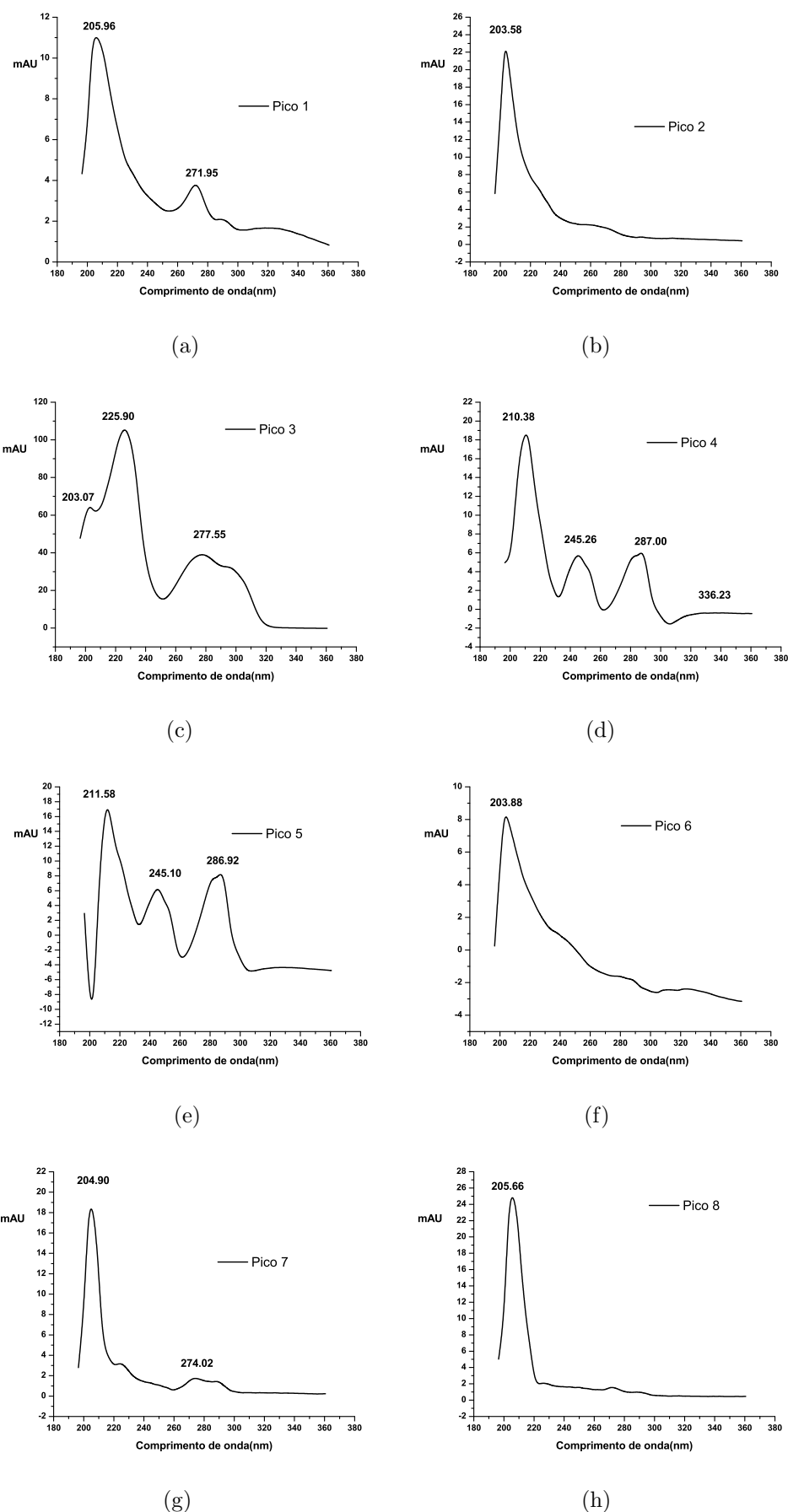


Figura 79: Espectros do benomyl 0,244ppm em tampão BR pH 13,0 referentes ao cromatograma em pH 13,0.

A tabela 9 apresenta os tempos de retenção dos picos em função do pH referentes ao cromatogramas, a variação dos tempo de retenção deve-se a interação do analito com a coluna cromatográfica, a formação de derivados do benomyl em diferentes pHs.

Tabela 9: Tempos de retenção dos picos relativo aos espectros do benomyl em diferentes pHs em tampão BR.

pH	Picos	Tempo de retenção(t_r)min
3	1	2,400
	2	2,880
	3	3,173
	4	3,440
	5	3,627
5	1	2,747
	2	3,013
	3	3,227
	4	3,467
7	1	2,693
	2	2,987
	3	3,173
	4	3,440
9	1	2,373
	2	2,507
	3	2,667
	4	2,827
	5	2,880
	6	2,960
	7	3,227
	8	3,467
11	1	2,453
	2	2,560
	3	2,693
	4	3,013
	5	3,200
	6	3,413
	1	1,680
	2	2,027
	3	2,133

13	4	2,720
	5	3,067
	6	3,173
	7	3,280
	8	3,440

A decomposição do benomyl em ACN é semelhante ao observado em meio constante em diferentes intervalos de tempo, a degradação é similar à observada em meio aquoso. A conversão do benomyl em carbendazim (MBC) não é completa em acetonitrila⁽⁵²⁾.

Estudo realizado por BARCELÓ para estudo da degradação do benomyl em HPLC verificou a estabilidade do benomyl em solventes orgânicos, como metanol, H₂O e ACN, a ACN foi o que apresentou maior estabilidade em solução para três após o seu preparo, o benomyl se degrada parcialmente, após o preparo⁽⁵³⁾.

A utilização dos métodos espectrofotométricos para a investigação da decomposição do benomyl a MBC foi constatado por CHIBA a conversão do benomyl em MBC em solução aquosa que se trata de uma reação espontânea, a utilização deste método espectrofotométricos para a determinação simultânea de benomyl e MBC em soluções aquosas e orgânicas se mostra eficaz, Porém o método não é satisfatório para soluções que contêm quantidades grandes de interferentes, onde a resultante da decomposição do benomyl a MBC há a formação do isobutilciano (BIC) resultante de um equilíbrio entre os compostos⁽⁵⁴⁾. Em solventes orgânicos a decomposição do benomyl a MBC é similar a observada em soluções aquosas com a formação do BIC, conforme a figura 80,⁽⁵⁵⁾.

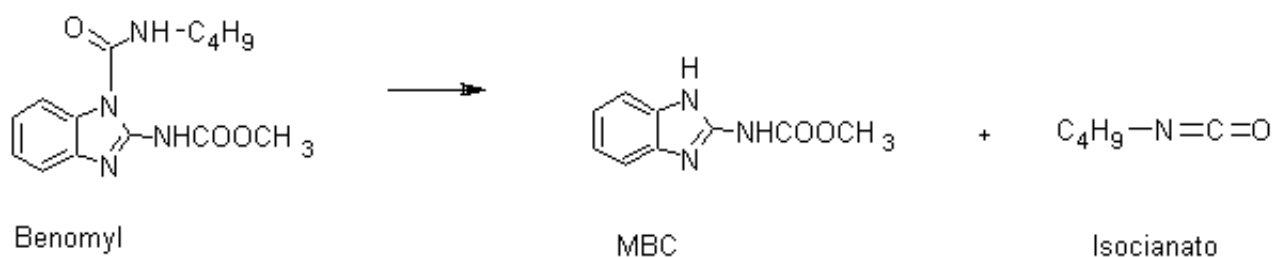


Figura 80: Reação de conversão do benomyl a MBC.

As implicações práticas são que qualquer procedimento analítico para analisar benomyl que envolve extração com um solvente orgânico o que resulta na conversão parcial ou completa a (MBC)⁽⁵⁶⁾.

A cinética de decomposição do benomyl em meio prótico foi investigada por CALMON; SAGAY como o fator resultante da rápida desidratação intermolecular do benomyl resultando na formação do MBC e BIC em pH de 2 a 7⁽⁵⁷⁾. O processo envolvendo a instabilidade do benomyl em solventes orgânicos polares a molécula de benomyl o hidrogênio ligado ao (provável por NHCOOCH₃) (figura 80) ocorre uma catálise intramolecular. espontânea será aumentada e ocorre a perda do grupo (NHCOOCH₃) resultando na formação do MBC⁽⁵⁸⁾.

A investigação da decomposição do benomyl em meio básico mostra a conversão do benomyl a 3 (Butil-2,4-dioxo[1,2 a]-s-2-triazinobenzimidazol (STB) e 1-(2-Benzimidazol)-3-n- butilúreia (BBU)⁽⁵⁹⁾.

CHIBA estudou a solubilidade do benomyl e o processo de degradação do benomyl (λ_{max} 294) em vários pHs e em H₂O a presença de MBC(λ_{max} 286), STB (λ_{max} 291,274) e BBU (λ_{max} 293) em diferentes proporções, onde a formação do STB, e BBU ocorre em maior proporção em meio alcalino⁽⁶⁰⁾.

Os resultados obtidos na HPLC e os espectros de absorção molecular demonstram a modificação e a resolução do perfil cromatográfico e na do espectro de absorção molecular mostram que o MBC está presente em conjunto com o benomyl em todos os pHs, no meio mais básico, no pH 13 observa-se a presença de um derivado do STB (figura 79(g)), pode-se sugerir que o BBU está presente na decomposição do benomyl, a banda característica pode ser sobreposta pela banda do benomyl, no pH <7 verifica-se uma maior presença de MBC e a formação de derivados do benomyl e MBC, possível decomposição do benomyl em diferentes meios esta ilustrado na figura 81.

Em relação ao MBC seu principal, produto de degradação é o 2-amino-benzimidazol (2AB) em meio ácido, este produto que é mais sensível, para radiação de UV. Em condições alcalinas, haverá mais espécies desprotonadas que serão degradadas pela radiação ultravioleta⁽⁶¹⁾.

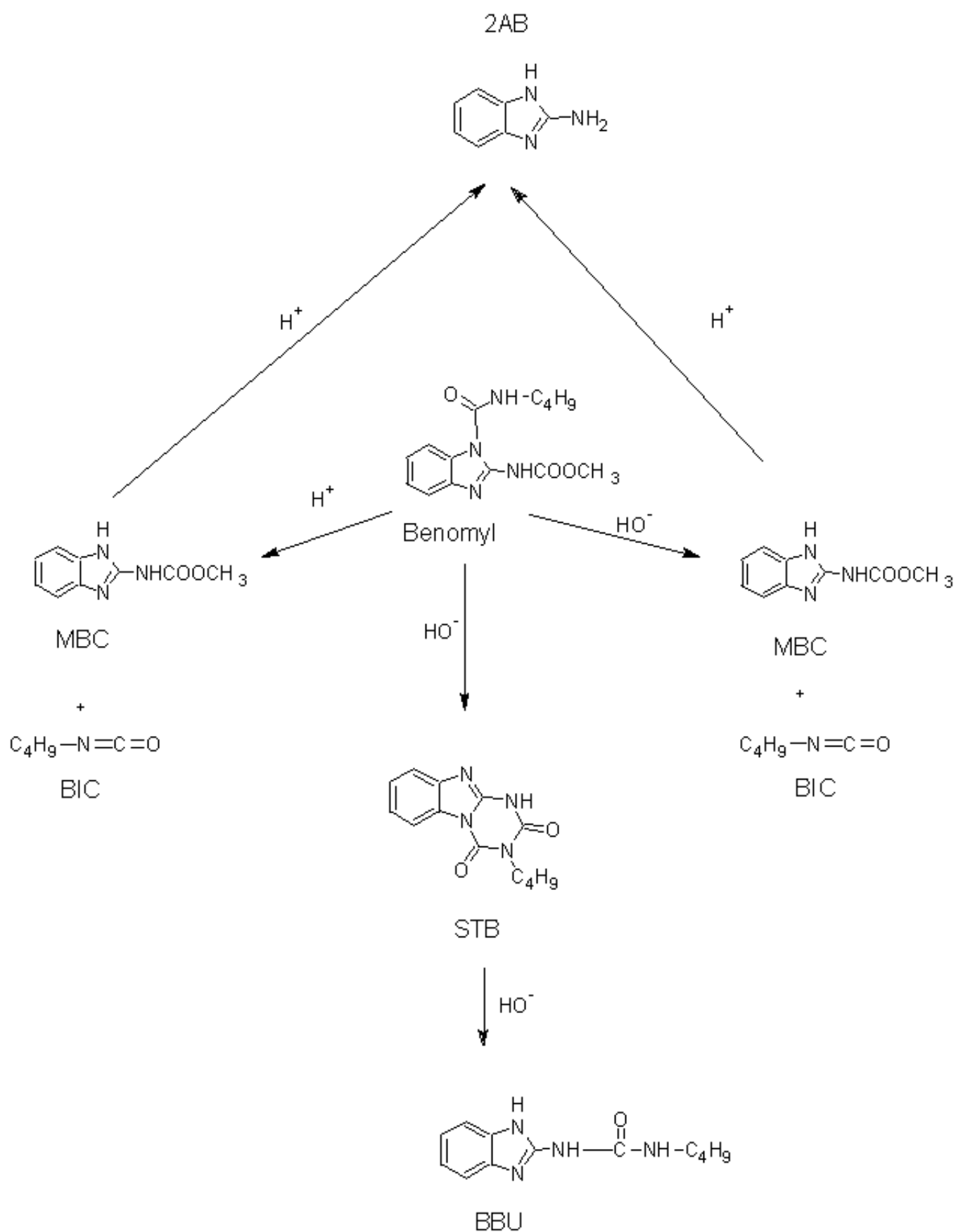


Figura 81: Esquema de decomposição do benomyl e MBC em diferentes meios.

2 Considerações Finais

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- † O benomyl é eletroativo na pasta de carbono e que o MBC está parcialmente presente em solução.
- † O estudo realizado para o benomyl mostrou voltamétrico para o benomyl verificou-se que este é possível ser estudado diante das técnicas CV e SWV em EPC, verificou que pode-se determinar ambos em conjunto envolvidos nas reações redox, e que o sistema se comporta como quase-reversível com reações químicas acopladas que se trata de um mecanismo ECE. para os picos 2 e 3 e reversível para os picos 1 e 2 atribuídos ao MBC.
- † O benomyl apresenta uma melhor comportamento em pH 7,0, para fins eletroanalíticos é preferível o estudo em SWV no sentido de varredura anódico devido a presença de 4 picos para baixas concentrações.

Referências Bibliográficas

- 1 GARCIA, E. G. Pesticide control experiences in Brasil. *Pestic. Science* 1997;25.
- 2 SINDAG Disponível em <http://www.sindag.com.br/informativo/12/noticial1.htm> acessado em 13 de novembro de 2007.
- 3 VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L.A. Análise de pesticida por técnicas eletroanalíticas. Comunicado técnico, EMBRAPA, N.º 7, dez/96, p. 1-12.
- 4 GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. “Utilização de Técnicas Eletroanalíticas na Determinação de Pesticidas em Alimentos”. *Química Nova*, 29, 1, 105-112, 2006.
- 5 SILVA, J. J. O; ALVES, S. R.; MEYER, A. ; PEREZ, F. ; SARCINELLI, P. N. ; MATTOS, R. C. O. C. ; MOREIRA, J.C. “Influência de fatores socioeconômicos na contaminação por agrotóxicos”, Brasil. *Revista Saúde Pública*.35(2).130-135. 2001
- 6 ECOBICHON, D. J. Toxic effects of pesticides. In: Amdur, M.O., Doull, J.; KLAASSEN, C. D, editors. *Cassarett and Doll’s toxicology: the basic science of poisons*. 4^o.ed. New York: Mc Graw Hill, 1993. p. 565-622.
- 7 BAIRD, C. *Environmental Chemistry* 2nd Edition. New York: W. H. Freeman and Company, 1998.
- 8 UNISANTOS. Disponível em <http://unisantos.br> acessado em 31/outubro de 2006.
- 9 BRANDÃO, L. P. Puluicidas Empregados na Medicina de Pequenos Animais. Companhia Merial Saúde Animal - Brasil,número 02 . Ano 2004.
- 10 BASF, The Chemical Company. Disponível em <www.agro.basf.com.br> acessado em 24 novembro de 2006.
- 11 RITTER, W. F. “Pesticide contamination of ground water in United States: a review”. *Journal of Environmental Science and Health*, .25, 1, 1-29.1990.
- 12 BULL, C.; HATTAWAY, D. “Pragas e venenos: agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo”. Petrópolis: Vozes, 1986.
- 13 DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. “Contaminação do Ambiente Aquático por Pesticidas. Estudo de Caso: Águas Usadas Para Consumo Humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - Análise Preliminar”. *Química Nova*, 24, 1, 27-36, 2001.

- 14 ANDRADE, M. J. F. V. “Economia do meio ambiente e regulamentação: análise da legislação brasileira sobre agrotóxicos” [dissertação]. Rio de Janeiro; escola de Economia da Fundação Getúlio Vargas, 1995.
- 15 DHIAM, B.; “*The pesticide hazard: a global health and environmental audit*”. London, Zed Books , 1993.
- 16 BOURQUE, C.L.; DUGUAY, M.; GAUTREAU, Z.M.; “*The determination of reducible pesticides by adsorptive stripping voltammetry*”, **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, .37, 187-197,1989.
- 17 WANG, J. “*Analytical Electrochemistry*” . VCH Publisher. Inc., (1994).
- 18 RUPP, E.B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I.; HORAK, V. “*Polarographic determination of some pesticides: application to a study of their adsorption on lignin.*” **J. Agric. Food Chem.**, 40, 10, 2016-2021, 1992.
- 19 CHRISTIE, J. H.; OSTERYOUNG, R. A.; TURNER, J.A.; VULOVIC, M. “*Square Wave Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode: Experimental*”. **Anal. Chem.**, 49, 13, 1977.
- 20 RANCE,R.J.“*Polarography of herbicides: a preliminary survey*”. **Pesticide Science**, 1. 112-113. 1970.
- 21 VAZ, C.M.P.; CRESTANA,S.; MACHADO,S.A.S.; MAZO,L.H.;AVACA, L.A. “*Electroanalytical determination of the herbicide atrazine in natural waters*”. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, 62, 65-76,1996.
- 22 LAVIRON, E.; “*The use of polarography and cyclic voltammetry for the study of redox systems with adsorption of the reactants. Heterogeneous vs. surface path*”. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 382 111-127. 1995.
- 23 NIESSEN, W. M. A.; Liquid Chromatography-Mass Spectrometry 2^aEdition, Marcel Dekker Inc.,New York,1999.
- 24 SKOOG, D. A. ; West, D. M. ; Holler, F. J. Fundamentals of analytical chemistry. 7^o. Ed. Saunders College Publ., 1996.
- 25 VOGEL, A. Análise Inorgânica Quantitativa. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1981. p. 486.
- 26 HARRIS, D. C.; Análise Química Quantitativa”.Tradução de José Portela Bonapace e Oswaldo Esteves Barcia. 6^aed. Ed.LTC. RJ. 2005.
- 27 WIGHTMAN, M., R.; WIPF, D., O.; “*High-speed Cyclic Voltammetry*”. **Acc. Chem. Res.**, 23, No. 3, 1990.

- 28 HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P. T.; “*Cyclic Voltammetry*”. **J. of Chem. Educ.** 60. 9 702-706. 1983.
- 29 BENSCHOTEN, J. J. V.; HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P.; ROSTON, D. A.; “*Cyclic Voltammetry Experimental*”. **J. of Chem. Educ.** 60. 9 772-776. 1983.
- 30 AVACA, A. L.; SOUZA, D.; MACHADO A. S. ; “*Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos*”. **Química. Nova**, 26. 1. 2003.
- 31 LOVRIC´ M.; MIRCESKI V.; “*Ohmic drop effects in square-wave voltammetry*”. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 497. 2001. p.114-124..
- 32 OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. “*Square Wave Voltammetry*” **Anal. Chem.**, 57.1, 101 A.1985
- 33 KALCHER, K. “*Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis*”. **Electroanalysis** , 2, 419. 1990..
- 34 GORTON, L. “*Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells*”. **Electroanalysis** . 7. 23. 1995.
- 35 MERKULOVA, N. L.; SHAPOVALOVA, E. N.; SHPIGUN O. A. “*Features of the Separation of Pesticides of Different Classes by Reversed-Phase High-Performance Chromatography*” **J. of Anal. Chem.**, 61, 4, 343-349. 2006.
- 36 INCHEM Disponível em <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v073pr04.htm> acessado em 24 de outubro de 2007.
- 37 MCCARROLL, N., E.; PROTZEL ,A.; IOANNOU, Y.; STACK, H., F, JACKSON M. A.; WATERS, M., D., DEARFIELD, K., L. “*A survey of EPA/OPP and open literature on selected pesticide chemicals III. Mutagenicity and carcinogenicity of benomyl and carbendazim*”. **Mutation Research.** 512. 1-35. 2002.
- 38 CHIBA, M.; DOORNBOS, F.; “*Instability of Benomyl in Various Conditions*”. **Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology.** v. 11. 3.1974.
- 39 MACHATHA S G.; SANGHVI T, YALKOWSKY SAMUEL H.; “*Structure Determination and Characterization of Carbendazim Hydrochloride Dihydrate*”. **AAPS PharmSciTech.** 6. 1. 2005.
- 40 KATZ, E.; LION-DAGAN, M.; WILLNER, I. “*pH-switched electrochemistry of pyrroloquinoline quinone at Au electrodes modified by functionalized monolayers*”. **J. Electroanal. Chem.** 408. 107-112. 1996.

- 41 NAJDO, L.; SAVÉANT, M.; “VII Role of proton transfer reactions in the mechanism of electrohydromerization formal kinetics for voltammetric studies (linear sweep, rotating disc, polarography)”. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. 44. 327-366. 1973.
- 42 BARD, A. J.; FAULKNER, L. “*Electrochemical Methods*”. New York: John Wiley & Company, 1998.
- 43 GREFF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ed. John Wiley & Sons. New York. 1985.
- 44 GOSSER, K. D.; “*Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*”. VHC Publishers. 1994.
- 45 LAVIRON, E.; “General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems”. **J. Electroanal. Chem.**, 101. 19. 1979.
- 46 YAMASHITA, M.; “*Estudo eletroquímico de flavinas e pirroquinolina (PQQ) imobilizadas sobre sílica gel modificada com óxido de zircônio*”. [dissertação de doutorado apresentada Unicamp .Campinas], dezembro de 2002.
- 47 LAVIRON, E; MEUNIER-PREST R.; “Theory of two $1 e^-$ successive electrochemical surface reactions (E_{rev} E_{rev} or E_{rev} E_{irr}) associated with surface chemical reactions in polarography and cyclic voltammetry”. **J. of Electroanal.Chem.** 410 133-143. 1996.
- 48 OZOEMENA, K. I.; PILLAY,J. NYOKONG, T.; “Preferential electrosorption of cobalt (II) tetra-aminophthalocyanine at single-wall carbon nanotubes immobilized on a basal plane pyrolytic graphite electrode”. **Electrochemistry Communications**. 8. 1391-1396. 2006.
- 49 BARROS, P. V.; “*Caracterização eletroquímica de metaloporfirinas e imobilização em filmes de pirrol eletropolimerizados; Preparação e aplicação*”. [dissertação de mestrado apresentada na USP Ribeirão Preto. SP], 2003.
- 50 KOMORSKY-LOVRI, .; “Redox kinetics of adriamycin adsorbed on the surface of graphite and mercury electrodes”. **Bioelectrochemistry**. 69. 82-87. 2006.
- 51 KOMORSKY-LOVRI, Š.; LOVRIC, M.; “Kinetic measurements of a surface confined redox reaction”. **Anal. Chim. Acta**. 305. 248-255. 1995.
- 52 CHIBA, M. ; BRINDLE, D. I.; HALL C. D.;SINGH R. P. ; “Kinetic Study of the Decomposition of Methyl [1-(Butylcarbamoyl)-1-H-benzimidazol-2-yl]carbamate (Benomyl) to Methyl 1H-Benzimidazol-2-ylcarbamate (MBC)”. **J. Agric. Food.**, 38, 1758, 1990.

- 53 MALLAT, E.; D. BARCELÓ, D.; TAULER, R.; “*Degradation Study of Benomyl and Carbendazim in Water by Liquid Chromatography and Multivariate Curve Resolution Methods*”. **Chromatographia**. 46, 7/8, 1997.
- 54 CHIBA, M.; “*A Rapid Spectrophotometric Method for the Simultaneous Determination of Intact Benomyl and Its Degradation Product, Methyl 2-Benzimidazolecarbamate (MBC), in Organic Solvents and Water*”. **J. Agric. Food Chem.** 25. 2. 1977.
- 55 CHIBA, M.; CHERNIAK, E., A.; “*Kinetic Study of Reversible Conversion of Methyl 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate (Benomyl) to Methyl 2-Benzimidazolecarbamate (MBC) and n -Butyl Isocyanate (BIC) in Organic Solvents*”. **J. Agric. Food Chem.**, 26, 3, 1978.
- 56 GAO, R.; ZWELG, G.; “*Determination of Benomyl by Reversed-Phase Liquid Chromatography*”. **Anal. Chem.**, 55. 8. 1983.
- 57 CALMON, JEAN-P.; SAYAG, R.; “*Kinetics and Mechanisms of Conversion of Methyl 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate (Benomyl) to Methyl 2-Benzimidazolecarbamate (MBC)*”. **J. Agric Food. Chem.** 24. 2. 1976.
- 58 CALMON, JEAN-P.; SAYAG, R.; “*Instability of Methyl 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate (Benomyl) in Various Solvents*”. **J. Agric. Food. Chem.** 24. 2. 1976.
- 59 CALMON, JEAN-P.; SAYAG, R.; “*Kinetics and Mechanisms of Conversion of Methyl 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate (Benomyl) to 3-Butyl-2,4-dioxo[1,2-a]-s-triazinobenzimidazole (STB) and 1-(2-Benzimidazolyl)-3-n-butylurea(BBU)*”. **J. Agric. Food. Chem.** 24. 2. 1978.
- 60 CHIBA, M.; SINGH, P. R.; “*Solubility of Benomyl in Water at Different pHs and Its Conversion to Methyl 2-Benzimidazolecarbamate, 3-Butyl-2,4-dioxo[1,2-a]-s-triazinobenzimidazole, and 1-(2-Benzimidazolyl)-3-n-butylurea*”. **J. Agric Food. Chem.** 33.63-67. 1985.
- 61 ESPLUGAS, S.; IBARZ, A.; PANADEÁ, R.; “*Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions*”. **Wat. Res.** 34, 11, 2951-2954, 2000.