



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**SEVERINO MARCELINO DOS SANTOS NETO**

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ADRENALINA E DO ÁCIDO  
ASCÓRBICO SOBRE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO**

**Recife**

**2022**

SEVERINO MARCELINO DOS SANTOS NETO

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ADRENALINA E DO ÁCIDO  
ASCÓRBICO SOBRE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Severino Carlos Bezerra de Oliveira

**Recife**

**2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S237c Santos Neto, Severino Marcelino dos  
COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ADRENALINA E DO ÁCIDO ASCÓRBICO SOBRE  
ELETRODO DE CARBONO VÍTREO / Severino Marcelino dos Santos Neto. - 2022.  
54 f. : il.

Orientador: Carlos Severino Bezerra de Oliveira.  
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,  
Licenciatura em Química, Recife, 2022.

1. Adrenalina. 2. Ácido Ascórbico. 3. Técnicas Voltamétricas. 4. Eletrodo de Carbono Vítreo. 5.  
Mecanismo de Oxidação. I. Oliveira, Carlos Severino Bezerra de, orient. II. Título

CDD 540

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

SEVERINO MARCELINO DOS SANTOS NETO

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ADRENALINA E DO ÁCIDO  
ASCORBICO SOBRE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO**

Aprovado em: \_\_\_\_\_.

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. SEVERINO CARLOS BEZERRA DE OLIVEIRA – Orientador  
Departamento de Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof. Dra. KATIA CRISTINA SILVA DE FREITAS – 1ª Avaliadora  
Departamento de Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof. Dr. MARCÍLIO MARTINS DE MORAES – 2ª Avaliador  
Departamento de Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus amigos e familiares

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus por ter alcançado esta conquista tão importante na minha, também queria agradecer a Ele por todas as graças que ele me concedeu durante todo este período de estudos. Agradeço a Virgem Santíssima e a São José por estarem sempre intercedendo por mim.

Agradeço a minha avó Edite por tudo que ela fez por mim em vida, aos meus pais, Gilvaneide e João, por todo o incentivo, aos meus tios, Geraldo, Lúcia Helena, Gilvanise e Givaldo, por todo o apoio e incentivo durante todo o período da minha graduação, aos meus irmãos, Maria das Graças e Igor, e a todos os meus familiares.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Oliveira, por toda paciência, ensinamentos, dedicação e contribuições para a escrita deste trabalho.

A todos os professores que me acompanharam durante toda a graduação, em especial, Helaine Sivini, Ivoneide Barros, Flávia Guinhos, Maria José e André Lavorante, por todo o aprendizado.

Aos professores que me acompanharam durante o meu ensino fundamental e médio/técnico, em especial, Thiago Selva, Fernanda Dornellas, Ana Carmela, Dulce Lins e Flávia Capozzoli, por terem contribuído de forma especial para eu escolhesse à docência.

Aos amigos do LEB, Nathalia, José Ailton, Maysa, Maycon e Arthur, por toda as contribuições, aprendizados e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos que fiz na UFRPE, Alane, Ana Beatriz, Brenda, Carla, Hélder, Lídia, Raiane e Rebeca, por todos os momentos de partilha e alegria que vivenciamos e por todos os trabalhos, apresentações e projetos que fizemos juntos.

Aos meus amigos do IFPE, Nilson, Elton, Ruan, Karina, João Lucas e Letícia por todos os momentos científicos que vivenciamos, por todo companheirismo e por todos os debates, trabalhos e atividades que fizemos juntos.

Aos coordenadores, professores, funcionários e alunos que convivi e aos amigos que fiz durante meu período de estágio no Colégio Damas, em especial Ana Karina, por todos os seus ensinamentos e pelo carinho, e a Gabriela, Camila, Caio e Gustavo, por todo a cumplicidade e amizade.

Aos meus amigos Michele, Karina, Leandro, Thiago, Lygia, Rebeca, Fernandinho, Lucas, Jefferson, Zenaide e Junior, por todos os concelhos e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos.

“Quando a neve cai e os ventos brancos sopram, o lobo solitário morre, mas a matilha sobrevive.”

A Guerra dos Tronos, página 162.

## RESUMO

A adrenalina (ADR) é um hormônio que pertence à família das catecolaminas produzido na medula adrenal. Além de sua função hormonal, atua como um neurotransmissor e também é liberado na corrente sanguínea em momentos de alto estresse. O ácido ascórbico (AA) é uma vitamina hidrossolúvel que é essencial para o nosso organismo e exerce a função de antioxidante no nosso corpo, além de auxiliar na produção do colágeno e na manutenção do sistema imune. Este trabalho teve como objetivo principal revisar o comportamento eletroquímico da ADR e do AA em meios aquosos sobre eletrodos de carbono vítreo (ECV), de diferentes tamanhos e fabricantes, utilizando técnicas voltamétricas, voltametria cíclica (VC), voltametria de onda quadrada (VOQ) e voltametria de pulso diferencial (VPD). Os resultados demonstraram claramente que a ADR sofre oxidação, com a retirada de um elétron e um próton de cada grupo fenólico, com formação de um produto principal derivado de quinona, o qual, dependendo do pH do meio, pode sofrer um ataque nucleofílico no átomo de nitrogênio com uma ciclização intramolecular, formando subprodutos. O AA é facilmente oxidável sobre o ECV com a retirada de dois elétrons e um próton e formação do ácido deidroascórbico. Os resultados também indicaram potencialidades das respostas voltamétricas dessas espécies para aplicações eletroanalíticas.

**Palavras Chaves:** Adrenalina, Ácido Ascórbico, Técnicas Voltamétricas, Eletrodo de Carbono Vítreo e Mecanismo de Oxidação.

## ABSTRACT

Adrenaline (ADR) is a hormone that belongs to the catecholamine family produced in the adrenal medulla. In addition to its hormonal function, it acts as a neurotransmitter and is released into the bloodstream in times of high stress. Ascorbic acid (AA) is a water-soluble vitamin that is essential for our body and acts as an antioxidant in our body, as well as helping in the production of collagen and maintaining the immune system. The main objective of this work was to revisit the electrochemical behavior of ADR and AA in aqueous media on glassy carbon electrodes (GCEs), of different sizes and manufacturers, using voltammetric techniques, cyclic voltammetry (CV), square wave voltammetry (SWV) and differential pulse voltammetry (DPV). The results clearly showed that ADR undergoes oxidation, with the removal of one electron and one proton from each phenolic group, with the formation of a main product derived from quinone, which, depending on the pH of the medium, can undergo a nucleophilic attack on the atom of nitrogen with an intramolecular cyclization, forming by-products. AA is easily oxidized on the GCE with the removal of two electrons and one proton and formation of dehydroascorbic acid. The results also indicated potentialities of the voltammetric responses of these species for electroanalytical applications.

**Keywords:** Adrenaline, Ascorbic Acid, Voltammetric Techniques, Glass Carbon Electrode and Oxidation Mechanism.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura química da ADR. ....	17
<b>Figura 2.</b> Biossíntese das catecolaminas .....	18
<b>Figura 3.</b> Estrutura do ácido ascórbico. ....	20
<b>Figura 4.</b> Configuração de um sistema voltamétrico envolvendo três eletrodos.....	23
<b>Figura 5.</b> Sinal de excitação e voltamogramas cíclicos com os sinais de resposta ..	24
<b>Figura 6.</b> Sinais de excitação e resposta da voltametria de pulso diferencial. ....	26
<b>Figura 7.</b> Forma de aplicação de potencial da voltametria de onda quadrada. ....	26
<b>Figura 8.</b> Imagem do Potenciostato. ....	30
<b>Figura 9.</b> Voltamogramas cíclicos sucessivos da ADR 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em: (A) pH = 7,0 (tampão fosfato) e (B) pH = 4,3 (tampão acetato). 1ª Varredura (—), 2ª Varredura (—) e 3ª Varredura (—), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . ECV de (A) 1,6 mm e (B) 3,0 mm. ....	33
<b>Figura 10.</b> Voltamogramas cíclicos da ADR 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em (A) pH = 7,0 (tampão fosfato) e (B) pH = 4,3 (tampão acetato), para diferentes velocidades de varreduras, $\nu = 25, 100$ e $400 \text{ mV s}^{-1}$ . ECV de (A) 1,6 mm e (B) 3,0 mm. ....	34
<b>Figura 11.</b> Gráficos da $I_{p1a}$ vs. $\nu^{1/2}$ referentes aos voltamogramas cíclicos da ADR 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$ registrados em diferentes velocidades de varredura. (A) em pH = 7 (tampão fosfato) e (B) pH = 4,3 (tampão acetato). ....	36
<b>Figura 12.</b> Voltamogramas sucessivos de PD (com correção de linha de base) da ADR a 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em (A) tampão fosfato pH= 7, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , ECV de diâmetro 1,6 mm e em (B) pH= 4,5 (tampão acetato), $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , ECV de diâmetro de 3,0 mm. ....	38
<b>Figura 13.</b> Voltamogramas de OQ da ADR 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH= 7 (tampão fosfato): (A) 1ª varredura; (B) 2ª varredura e (C) 3ª varredura. ( $I_t$ ) corrente total, ( $I_f$ ) corrente direta e ( $I_b$ ) corrente reversa, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	40
<b>Figura 14.</b> VOQs da adrenalina 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH= 4,3 (tampão acetato): (A) 1ª varredura; (B) 2ª varredura e (C) 3ª varredura, ( $I_t$ ) corrente total, ( $I_f$ ) corrente direta e ( $I_b$ ) corrente reversa, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	41

<b>Figura 15.</b> Mecanismo de Oxidação da Adrenalina. ....	42
<b>Figura 16.</b> Voltamogramas cíclicos do AA a $1 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão aquoso fosfato, pH = 7 utilizando o ECV de diâmetro 3 mm (A) VC sucessivas, (—) 1ª varredura, (—) 2ª varredura, (—) 3ª varredura, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (B) VC para diferentes velocidades de varreduras, $v = 25$ a $400 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	44
<b>Figura 17</b> Gráficos da $I_{p1a}$ vs. $v \text{ s}^{-1}$ referentes aos voltamogramas cíclicos do AA a $1 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão fosfato de pH 7 registrados em diferentes velocidades de varredura. ....	45
<b>Figura 18.</b> Voltamogramas de pulso diferencial sucessivos (com correção de linha de base) do AA $1 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH = 7, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . ECV com 3 mm. ..	46
<b>Figura 19.</b> Voltamogramas de OQ do AA $1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH= 7 (tampão fosfato): (A) 1ª varredura; (B) 2ª varredura e (C) 3ª varredura. ( $I_t$ ) corrente total, ( $I_f$ ) corrente direta e ( $I_b$ ) corrente reversa, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	47
<b>Figura 20.</b> Mecanismo de oxidação proposto do AA.....	49

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Relação dos reagentes utilizados. ....27

**Tabela 2.** Composição e pH das soluções tampão diluídas em 500 mL. ....28

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ADR** - Adrenalina

**AA** - Ácido Ascórbico

**ECV** - Eletrodo de Carbono Vítreo

**PD** - Pulso Diferencial

**OQ** - Onda Quadrada

**VC** - Voltametria Cíclica

**VPD** Voltametria de Pulso Diferencial

**VOQ** - Voltametria de Onda Quadrada

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
2.1 ADRENALINA .....	17
2.2 ÁCIDO ASCÓRBICO .....	20
2.3 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS .....	22
3. OBJETIVOS .....	28
3.1 OBJETIVOS GERAIS .....	28
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	28
4. METODOLOGIA .....	29
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	29
4.2 EQUIPAMENTOS E ELETRODOS .....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
5.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ADRENALINA .....	32
5.1.1 Voltametria Cíclica .....	32
5.1.2 Estudo dos Efeitos da Velocidade de Varredura .....	34
5.1.3 Voltametria de Pulso Diferencial .....	37
5.1.4 Voltametria de Onda Quadrada .....	39
5.1.5 Mecanismo Redox da ADR .....	41
5.2 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ÁCIDO ASCÓRBICO .....	43
5.2.1 Voltametria Cíclica .....	43
5.2.3 Voltametria de Pulso Diferencial .....	46
5.2.4 Voltametria de Onda Quadrada .....	47
5.2.5 Mecanismo Redox do AA .....	48
6. CONCLUSÃO .....	50

7. REFERÊNCIAS.....	51
---------------------	----

## 1. INTRODUÇÃO

Os hormônios catecolamínicos são compostos bioquímicos caracterizados por possuírem em sua estrutura o catecol (composto orgânico fenólico formado por 2 grupos OH ligados ao benzeno) ligado a uma cadeia lateral com a presença de uma amina (VERBERNE *et al.*, 2016) e são *in-vivo* sintetizadas, são exemplos a dopamina, noradrenalina e a adrenalina (ADR) (NELSON; COX, 2014).

Em momentos de extremo estresse a ADR é liberada no organismo humano exercendo importantes funções, como por exemplo, sua atuação como vasoconstritor aumentando a circulação do sangue em diversos órgãos, de aumentar o teor de glicose ativa no sangue, além de exercer a função de neurotransmissor no sistema nervoso (NELSON; COX, 2014). A desregulação deste hormônio no organismo pode causar diferentes processos patológicos e conseqüentemente doenças, tais como Parkinson, esquizofrenia e a doença de Huntington (FOUAD; EL-SAID, 2016). Na medicina, a ADR é utilizada no tratamento da anafilaxia e em intercorrência de parada cardíaca (JIANG *et al.*, 2017; NIEMI, 2005; NOVIKOVA *et al.*, 2020).

O ácido ascórbico (AA) é uma vitamina essencial que exerce diversas funções fisiológicas *in-vivo* no organismo humano, principalmente como antioxidante, contribuindo para evitar várias doenças principalmente o câncer (CARDOSO FILHO *et al.*, 2019). Além disso, o AA atua na manutenção do sistema imunológico e sanguíneo. Uma das principais fontes do AA são as frutas cítricas, verduras e legumes como brócolis e couve (TORALLES, R. P. *et al.*, 2008)

As técnicas voltamétricas, um conjunto de métodos eletroanalíticas que estão relacionadas, sobre um potencial aplicado em um substrato eletroquímico, geralmente um eletrodo sólido, provocando a eletrólise da espécie de interesse e conseqüentemente uma corrente faradáica é gerada, sinal de resposta (SKOOG *et al.*, 2008). Nestas técnicas instrumentais, são utilizados um eletrodo de trabalho, um auxiliar e um de referência. Os eletrodos de trabalho possuem diversas matérias que o constituem, entre eles podemos destacar o eletrodo de carbono vítreo (ECV) que é amplamente utilizado por sua boa condutividade, inercia química e estabilidade (USKOKOVIĆ, 2021).

Dentre as técnicas voltamétricas podemos citar a voltametria cíclica (VC), de pulso diferencial (VPD) e de onda quadrada (VOQ) que são bem exploradas para estudos de mecanismos redox, estabelecer parâmetros termodinâmicos e no desenvolvimento de métodos analíticos de detecção e quantificação de espécies químicas de diferentes matrizes (PACHECO *et al.*, 2013; SKOOG *et al.*, 2008).

Tanto a ADR como o AA são compostos eletroativos que vêm sendo bem explorados (BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022; ERDURAK-KILIÇ *et al.*, 2006; RUEDA; ALDAZ, A.; SAINZ *et al.*, 2020; SANCHEZ-BURGOS, 1978; RUIZ; ALDAZ; DOMINGUEZ, 1977). Recentemente, o mecanismo redox da ADR sobre o ECV foi revisitado e reavaliado considerando sua complexidade química em diferentes meios aquosos (BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022). O comportamento anódico do AA é influenciado pelo pH do meio assim como a ADR e já foi bem explorado em diferentes eletrodos (ERDURAK-KILIÇ *et al.*, 2006).

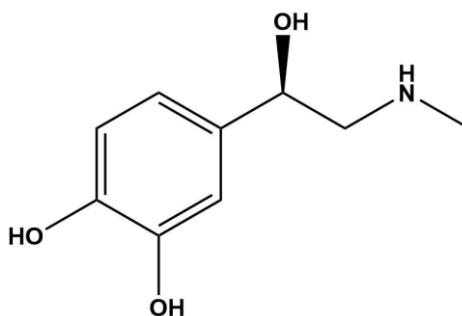
Este trabalho tem como objetivo principal investigar e comparar com a literatura o comportamento redox da ADR e do AA em meios aquosos sobre o ECV, com diferentes diâmetros e de diferentes fabricantes.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ADRENALINA

O 4-(1-hidroxi-2-(metilamino)etil)-1,2-benzenodiol, nome da ADR segunda a IUPAC, **Figura 1**, foi isolada pela primeira vez pelo cientista Takemine no ano de 1901. Em 1903, o alemão Hermann Pauly determinou sua estrutura e no ano seguinte foi sintetizada pela primeira vez pelo químico germânico Friedrich Stolz (RAO, 2019). A ADR, também é conhecida como epinefrina, é um hormônio produzido na medula adrenal e em algumas células do sistema nervoso central, sendo liberada na corrente sanguínea em diversas situações de estresses muito intensos relacionados a momentos de luta ou fuga. Além disso, a ADR exerce um importante papel na transmissão de impulsos nervosos no sistema nervoso periférico (VERBERNE *et al.*, 2016; YADAV; SAHU; MUKHERJEE, 2019).

**Figura 1.** Estrutura química da ADR.

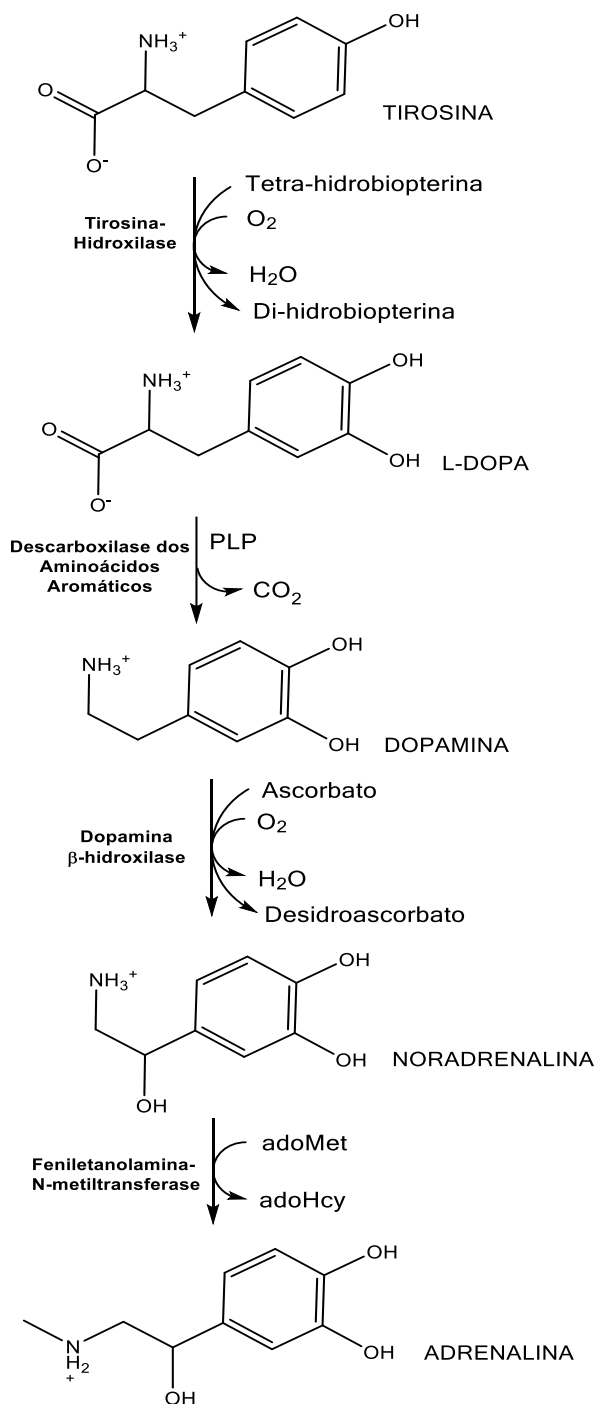


Fonte: Autor

A produção da ADR no corpo humano ocorre por meio da via metabólica das catecolaminas. Esse processo de biossíntese ocorre inicialmente no sistema nervoso, onde o aminoácido tirosina sofre o efeito da enzima tirosina-hidroxilase dentro do citosol dos neurônios simpáticos pós-ganglionares e é convertida em L-DOPA. Posteriormente ela é transformada em dopamina pela ação de enzimas descarboxilase dos aminoácidos aromáticos. Ainda no citoplasma dos neurônios, cerca de 50% da dopamina produzida na etapa anterior é armazenada em vesículas onde são transformadas em noradrenalina com a ação enzimática da dopamina- $\beta$ -

hidroxilase. A última etapa do processo de biossíntese da ADR ocorre na medula adrenal onde a enzima feniletanolamina-N-metiltransferase catalisa o processo de metilação da noradrenalina produzindo a ADR como podemos observa na **Figura 2** (NELSON; COX, 2014; VERBERNE *et al.*, 2016).

**Figura 2.** Biossíntese das catecolaminas



**Fonte:** Adaptado de Nelson e Cox (2014)

Após ser liberada no nosso corpo, a ADR vai exercer diversas e importantes funções que possuem tanto um caráter fisiológico como metabólico (NELSON; COX, 2014). Fisiologicamente, a ADR age como um vasopressor no corpo humano, ou seja, contribui para o processo de vasoconstrição profunda que resulta na elevação da taxa de batimentos cardíacos, no aumento da taxa de frequência respiratória, além de provocar a elevação do fluxo sanguíneo nos órgãos do cérebro, do coração e nos músculos esqueléticos com o objetivo de que haja uma maior disponibilidade de O<sub>2</sub> e de combustíveis biológicos para os processos de obtenção de energia nos tecidos musculares (NELSON; COX, 2014; NOVIKOVA *et al.*, 2020).

Já no nosso metabolismo, a ADR age no aumento da disponibilidade de glicose na corrente sanguínea por meio de um processo bioquímico em que ocorre a conversão do glicogênio armazenado no fígado em glicose com o objetivo de ser utilizado como combustível para os processos de produção de energia de forma anaeróbica nos tecidos musculares e da degradação do glicogênio muscular para ser utilizado na fermentação láctea e contribuir para uma produção suplementar de energia para os músculos. Além disso, a ADR contribui para aumentar a disponibilidade ácidos graxos que são utilizados nos processos de obtenção de energia para o corpo (NELSON; COX, 2014).

A desregulação da concentração da ADR pode ocasionar doenças muito graves como o parkinsonismo, a esquizofrenia e a doença de Huntington, além de estar relacionado ao processo de dependência química de drogas (FOUAD; EL-SAID, 2016; MEKASSA *et al.*, 2017). Dada a grande relevância da ADR no nosso corpo, o estudo eletroquímico deste neurotransmissor é importante para uma melhor compreensão de sua ação no sistema nervoso humano. Em hospitais a ADR é utilizada hoje para auxiliar no tratamento de choque anafilático, associado em anestésicos conhecidos como vasoconstritor, estimulante cardíaco em casos de reanimação, entre outras formas de utilização (JIANG *et al.*, 2017; NIEMI, 2005; NOVIKOVA *et al.*, 2020).

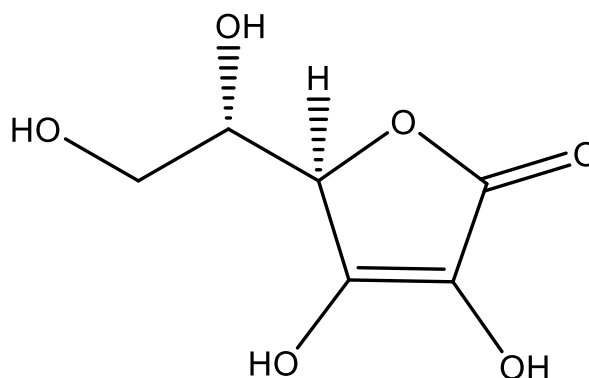
O mecanismo de oxirredução da ADR já foi amplamente estudado em vários tipos de eletrodos e o que se pode observar é que o comportamento eletroquímico deste neurotransmissor é extremamente dependente do pH do meio aquoso (WANG; HUANG; LIU, 2004). Além disso, ele possui um mecanismo do tipo EEQEE, que

significa que este processo envolve um processo bem complexo em diferentes etapas eletroquímica-química-eletroquímica (BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022; WANG; HUANG; LIU, 2004).

## 2.2 ÁCIDO ASCÓRBICO

O ácido ascórbico é uma vitamina classificada como hidrossolúvel que é essencial para o nosso corpo. Também conhecido como vitamina C, este ácido orgânico possui em sua estrutura a presença de um éster cíclico (lactona) e dois centros estereogênicos nos carbonos 4 e 5. O AA é um ácido poliprótico que possui dois prótons dissociáveis, por conta desta característica ele possui duas constantes ácidas ( $pK_{a1}$  igual a 4,04 e  $pK_{a2}$  igual a 11,34) (JOHNSTON; STEINBERG; RUCKER, 2007; KAUR *et al.*, 2013; PISOSCHI *et al.*, 2014).

**Figura 3.** Estrutura do ácido ascórbico.



**Fonte:** Autor

No corpo humano, a vitamina C exerce uma função muito importante de antioxidante tendo em vista a sua facilidade em sofrer o processo de oxidação e formar o ácido desidroascórbico. Essa propriedade permite que o AA aja como agente redutor no organismo humano impedindo a ação dos radicais livres e consequentemente

evitando doenças tais como alguns tipos de câncer e problemas cardíacos (ANDRADE *et al.*, 2002; CARDOSO FILHO *et al.*, 2019). Além deste fato, o AA tem a função metabólica de auxiliar na formação do colágeno no organismo humano, colaboração no crescimento da cartilagem dos ossos e dentes além de atua na manutenção do sistema imune (ANDRADE *et al.*, 2002; BA *et al.*, 2013; PISOSCHI *et al.*, 2014).

Por ser classificada como uma vitamina do tipo essencial, o AA deve ser consumida diariamente. Esta necessidade de vitamina C depende de alguns fatores tais como idade e condições de saúde do indivíduo (BARCIA *et al.*, 2010). Por conta disso, a quantidade de AA que é ingerida todos os dias pode acarretar problemas sérios a saúde humana prejudicando o funcionamento do nosso corpo (CARDOSO FILHO *et al.*, 2019). Neste quesito, tanto o consumo exagerado como a falta do mesmo são prejudiciais. A insuficiência de AA no organismo pode causar doenças como escorbuto, além de provocar o comprometimento do processo de cicatrização e o enfraquecimento dos ossos. Já as altas doses desse ácido orgânico podem gerar efeitos colaterais como a formação de cálculos renais, anemia hemolítica, diarreia e dores abdominais. (CARDOSO FILHO *et al.*, 2019)

O AA pode ser encontrada em duas formas: em sua forma reduzida (ácido L-ascórbico) e na sua forma oxidada (ácido dehidroascórbico), este último é encontrado em menor quantidade na natureza (BARCIA *et al.*, 2010). Sendo principais fontes de AA são as frutas cítricas, como limão, laranja e acerola, e as hortaliças, como a couve. Estas fontes podem ser classificadas em níveis diferentes: fontes elevadas de AA que possuem de 100 a 300 mg de vitamina C em 100 g; fontes médias que possuem de 50 a 100 mg em 100 g e fontes baixas de AA com 25 a 50 mg em 100 g (ANDRADE *et al.*, 2002; BARCIA *et al.*, 2010).

O AA é uma biomolécula eletroativa, sendo esta característica eletroquímica o que possibilitou a determinação do mecanismo de oxidação deste composto em diversos estudos (ERDURAK-KILIÇ *et al.*, 2006; PISOSCHI *et al.*, 2014; RUEDA; ALDAZ, A.; SANCHEZ-BURGOS, 1978; RUIZ; ALDAZ; DOMINGUEZ, 1977). O processo de oxidação o AA tem uma influência muito grande do pH do meio quem ele estar inserido, podendo ter um mecanismo de eletroquímico totalmente diferente no meio ácido e no meio básico, entretanto o que é comum aos dois é o comportamento

de oxidação irreversível (RUEDA; ALDAZ; SANCHEZ-BURGOS, 1978). Além disso, devido a sua importância para o bom funcionamento do organismo humano, existem vários estudos eletroquímicos envolvendo esta biomolécula sendo realizados em diferentes tipos de eletrodo e em diferentes meios, estes estudos mostram que o mecanismo de oxirredução da AA possui um processo eletroquímico e um químico que produz um produto eletricamente inativo (PISOSCHI *et al.*, 2014).

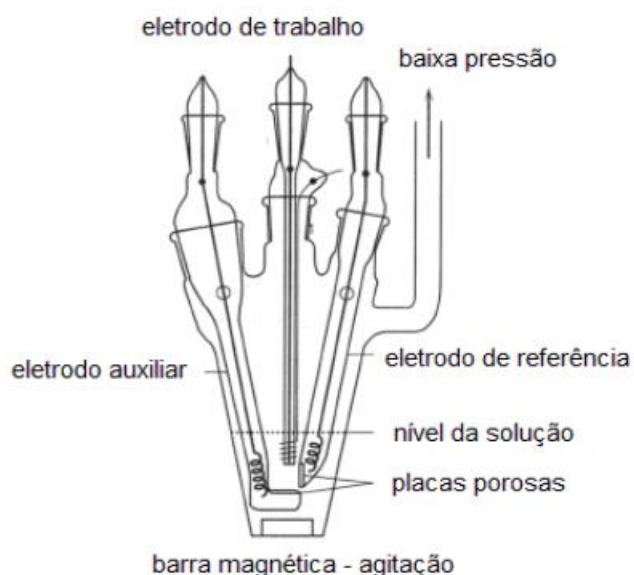
### 2.3 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

A eletroanalítica é um ramo da química que reúne uma série de métodos analíticos de cunho qualitativo e quantitativo baseados nas propriedades elétricas dos diversos compostos químicos, presente em uma solução, que podem ser mensuradas (corrente elétrica, diferença de potencial, entre outras propriedades) a partir de fenômenos nos quais a espécie química estudada interage de forma física e/ou química com os componentes do meio, ou até mesmo com as interfaces de estudo (PACHECO *et al.*, 2013).

Dentre as diversas técnicas eletroanalíticas, destacam-se as técnicas voltamétricas que são baseadas na medição de corrente elétrica promovida pela transferência de elétrons entre uma espécie química de interesse em uma superfície condutora (eletrodo). Elas são bastante utilizadas em diversos ramos da química como na inorgânica, físico-química, para fins analíticos, descoberta de mecanismo de oxidação e redução, entre outros (SKOOG *et al.*, 2008).

Nos processos voltamétricos, em geral, são utilizados três tipos de eletrodo: o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contra eletrodo (SKOOG *et al.*, 2008). Na superfície do eletrodo de trabalho, é o local onde ocorre as reações redox de interesse e esses fenômenos químicos são provocadas pela variação da diferença de potencial que ocorre entre os eletrodos de trabalho e o de referência (PACHECO *et al.*, 2013; SKOOG *et al.*, 2008). Já o contra eletrodo é utilizado com o objetivo de minimizar, principalmente, distorções nos voltamogramas gerada pela resistência da célula eletroquímica no controle no potencial do eletrodo de trabalho (PACHECO *et al.*, 2013).

**Figura 4.** Configuração de um sistema voltamétrico envolvendo três eletrodos



**Fonte:** (PACHECO et al., 2013)

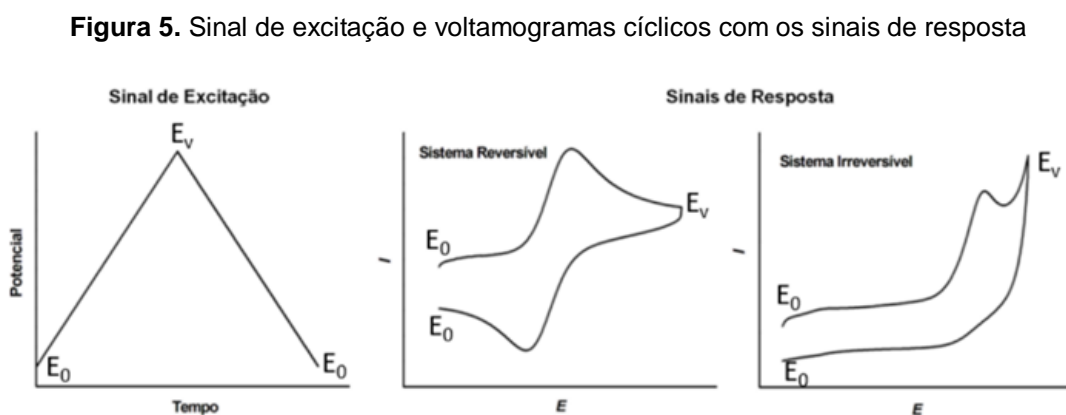
Nos procedimentos voltamétricos, ocorre uma transferência das espécies químicas para a interface do eletrodo de trabalho (eletrodo/solução) provocando a formação de uma dupla camada elétrica nessa interface e é na mesma que ocorre os processos de oxirredução desejados. Existem algumas correntes elétricas relacionadas a estes processos: a corrente capacitiva, faradáica e de migração. A corrente faradáica é proveniente do processo redox na superfície do eletrodo sendo essa a de principal interesse nas análises voltamétricas. Já a capacitiva é a corrente elétrica necessária para que haja a formação da uma dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/solução. A corrente de migração está relacionada ao “movimento de íons através da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho” (PACHECO *et al.*, 2013). Estas duas últimas são indesejadas nas análises.

Os eletrodos de trabalho podem ser constituídos por diversos materiais tais como ouro, prata, carbono. Existem diversos tipos de eletrodos de carbono variando de acordo com o tipo de alótropo de carbono que o constitui. Entre vários exemplos podemos citar os eletrodos de carbono vítreo (ECV), grafite, fibra de carbono, entre outros. O carbono vítreo é um sólido amorfo de cor negro fumo que é constituído por

em sua grande maioria por carbonos de hibridização  $sp^2$ , apresentando uma condutividade elétrica entre  $3,7 \times 10^{-3}$  a  $4,5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$  (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; USKOKOVIĆ, 2021). A obtenção desse composto carbônico é obtido por meio da pirólise de polímeros que são ricos em carbono em elevadas temperaturas (USKOKOVIĆ, 2021). Os ECVs são os mais utilizados em análises eletroquímicas entre os eletrodos de carbono e podem apresentar diversas configurações, como em forma de disco, fio e anel. (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; SWAIN, 2007; USKOKOVIĆ, 2021)

Já a VC é amplamente utilizada em diversos estudos eletroquímicos, possuindo um caráter exploratório, por conta disso, é usada de forma inicial para identificar algumas características das espécies redox envolvidas na análise, tais como as suas propriedades cinéticas, termodinâmicas e eletroquímicas, além de poder ser empregada para a investigação dos mecanismos de reação oxirredução, seus intermediários e acompanhar o acoplamento de reação envolvendo a superfície de eletrodos (PACHECO et al., 2013; SKOOG et al., 2008).

Na **Figura 5** nota-se que na VC o sinal de excitação é provocado pela variação linear de potenciais de forma triangular, portanto se inicia a varredura em um potencial ( $E_0$ ) até um determinado potencial ( $E_V$ ) e posteriormente volta ao potencial inicial ( $E_0$ ). Caso o sistema seja reversível os compostos formados no sentido direto irão formar as espécies iniciais, tal processo ocasiona dois picos um catódico e o outro anódico que possuem valores absolutos aproximadamente iguais, conforme é apresentado na **Figura 5** (PACHECO et al., 2013; SKOOG et al., 2008).



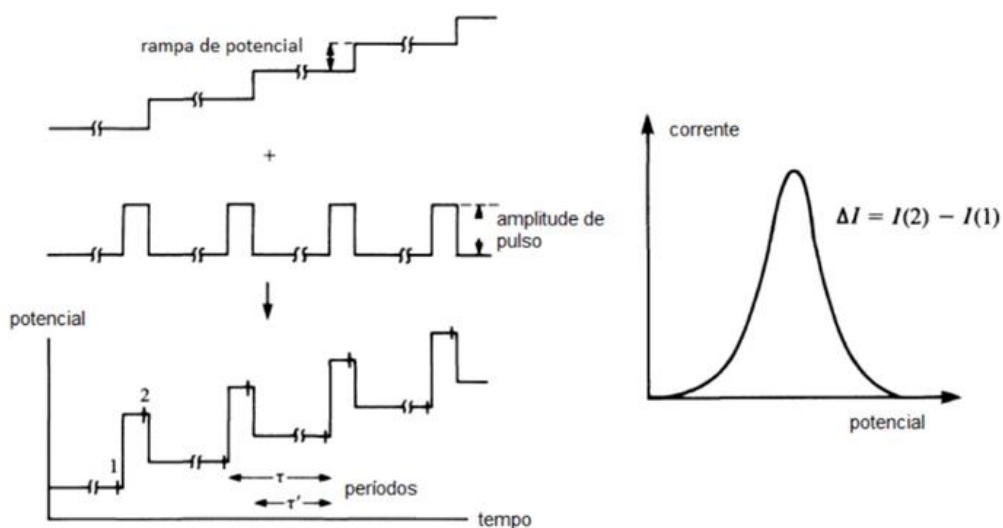
Fonte: (PACHECO et al., 2013)

Já nos sistemas irreversíveis a reação direta ou inversa é tão lenta que pode ser considerada completamente desprezível sem formação de picos anódicos e catódicos com valores absolutos semelhantes (SKOOG *et al.*, 2008). A voltametria cíclica pode ser usada em análises quantitativas, mas geralmente são utilizadas para fins qualitativos. A corrente capacitiva é totalmente indesejada nos processos voltamétricos por estar relacionada com a formação da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo sendo ela uma das principais causadora dos ruídos nos voltamogramas, por conta desses fatos foram criadas as técnicas voltamétricas de pulso (PACHECO *et al.*, 2013).

Os métodos de pulso são baseados nas técnicas cronoamperométricas, ou seja, a corrente dos processos redox são medidas antes e no final de um determinado pulso de potencial, seguida de uma subtração desses valores de correntes registrados, o que minimiza de maneira significativa a corrente capacitiva, aumentando a sensibilidade das técnicas quando comparado a voltametria cíclica (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). Dentre essas técnicas podemos destacar a VPD e VOQ. Estas técnicas possuem uma maior sensibilidade e são preferencialmente usadas para fins quantitativos (PACHECO *et al.*, 2013; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Na VPD, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a um sinal em forma de escada de potencial são aplicados ao eletrodo de trabalho, conforme a **Figura 6**. O resultado da subtração instrumental da corrente inicial da segunda corrente obtidos dos pulsos de potencial dessa técnica é a formação de um voltamograma (corrente versus potencial aplicado) com carácter gaussiano, conforme a **Figura 6** apresenta. Métodos analíticos utilizando essa técnica podem ter limites de detecção na ordem de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> (PACHECO *et al.*, 2013).

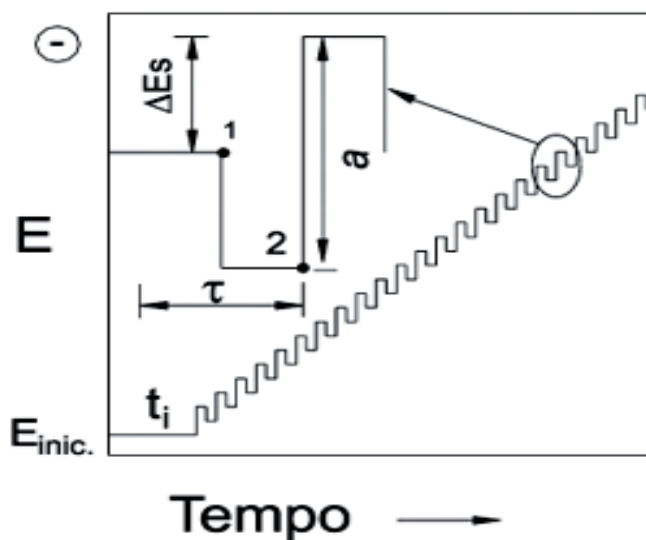
**Figura 6.** Sinais de excitação e resposta da voltametria de pulso diferencial.



Fonte: (PACHECO et al., 2013)

Já na VOQ, é aplicado no eletrodo de trabalho pulsos de potencial na forma de onda quadrada com amplitude simétrica de altura  $a$  sobreposta por uma rampa de potencial de largura  $\Delta E_s$  conforme a **Figura 7**. A corrente produzida pela aplicação dessa escada de potencial é medida no início do pulso direto e no final do pulso reverso.

**Figura 7.** Forma de aplicação de potencial da voltametria de onda quadrada.



Fonte: (SOUZA et al., 2004)

O voltamograma obtido desta técnica é o resultado da intensidade da corrente obtido pela diferença das correntes citadas anteriormente (SOUZA et al., 2004). A VOQ é também utilizada para a obtenção de informações referentes ao mecanismo de oxirredução de espécies químicas envolvidas na análise assim como na VC, esse estudo ocorre por meio da análise das correntes direta e inversas obtidas nos voltamogramas (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Por conta da maior velocidade de varredura de potencial, a VOQ possui um menor tempo de análise em comparação com a VPD. Ambas as técnicas de pulso citadas podem ser utilizadas para o estudo da cinética e mecanístico de oxirredução de compostos químicos. (PACHECO et al., 2013; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003)

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar o mecanismo redox da adrenalina e do ácido ascórbico em meios aquosos, sobre diferentes eletrodos de carbono vítreo, por meio de técnicas voltamétricas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o comportamento eletroquímica da ADR em meios aquosos, sobre o ECV, de diferentes tamanhos e fabricantes, utilizando as técnicas de VC, VPD e VOQ.
- Estudar o comportamento eletroquímica do AA em meios aquosos, sobre o ECV, de diferentes tamanhos e fabricantes, utilizando as técnicas de VC, VPD e VOQ.
- Discutir e comparar os resultados experimentais obtidos com os resultados já estabelecidos na literatura.
- Investigar potencialidades das propriedades eletroquímicas da ADR e do AA para aplicações eletroanalíticas dessas espécies.
- Elaborar um material didático experimental para disciplinas de eletroanalítica e eletroquímica.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1 acompanhados de seus respectivos graus de pureza.

**Tabela 1.** Relação dos reagentes utilizados.

Reagentes	Pureza (%)
Adrenalina	-
Ácido Ascórbico	99,0
Acetato de Sódio	99,0
Ácido Acético	99,7
Dihidrogenofosfato de Sódio	99,5
Hidrogenofosfato de Sódio	99,0

As soluções mãe da adrenalina (ADR) foram preparadas nas soluções tampões de pH 4,3 ou pH 7 com concentração de  $2,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,58 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Posteriormente, essas soluções foram diluídas para a obtenção da ADR na concentração de  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$  para a realização dos estudos. A Tabela 2 apresenta a composição e os valores de pH das soluções tampão utilizadas nos experimentos.

**Tabela 2.** Composição e pH das soluções tampão diluídas em 500 mL.

Tampão	pH	Composição
--------	----	------------

HAcO / AcO <sup>-</sup>	4,0	0,0368 mol HAcO + 0,0132 mol AcO <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,0	0,0195 mol H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 0,0305 mol HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

## 4.2 EQUIPAMENTOS E ELETRODOS

Os experimentos voltamétricos foram realizadas utilizando um potenciostato / galvanostato Autolab Electrochemical Instruments PGSTAT302N (Utrecht, Holanda) controlado via computador através do software GPES (General Purpose Electrochemical System) versão 4.9 da Echo-Chemie (Utrecht, Holanda) ou NOVA 2.1.4. Foi utilizado para determinar as concentrações da ADR um Espectrofotômetro Agilent 8453 UV-Visible Spectrophotometer (Califórnia, Estados Unidos) utilizando o software UV-Visible ChemStation na versão B.04.01.

**Figura 8.** Imagem do Potenciostato.



**Fonte.** [www.metrohm-autolab.com](http://www.metrohm-autolab.com) (2022)

A célula eletroquímica utilizada era composta por três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar). O eletrodo de trabalho utilizado no desenvolvimento do estudo da ADR e do AA foi um eletrodo de carbono vítreo (ECV) com  $\phi$  (diâmetro) de 1,6 mm

da ALS-JAPAN ou 3,0 mm da Metrohm-Brasil, o qual era polido em “spray” de grão de diamante de 1  $\mu\text{m}$  numa placa de polimento, antes de iniciar os experimentos e sempre que se julgava necessário. O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo de  $\text{Ag|AgCl|KCl}$  (3 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e o eletrodo auxiliar, um fio de platina. A célula utilizada para a realização dos experimentos possui capacidade de 10 mL.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ADRENALINA

#### 5.1.1 Voltametria Cíclica

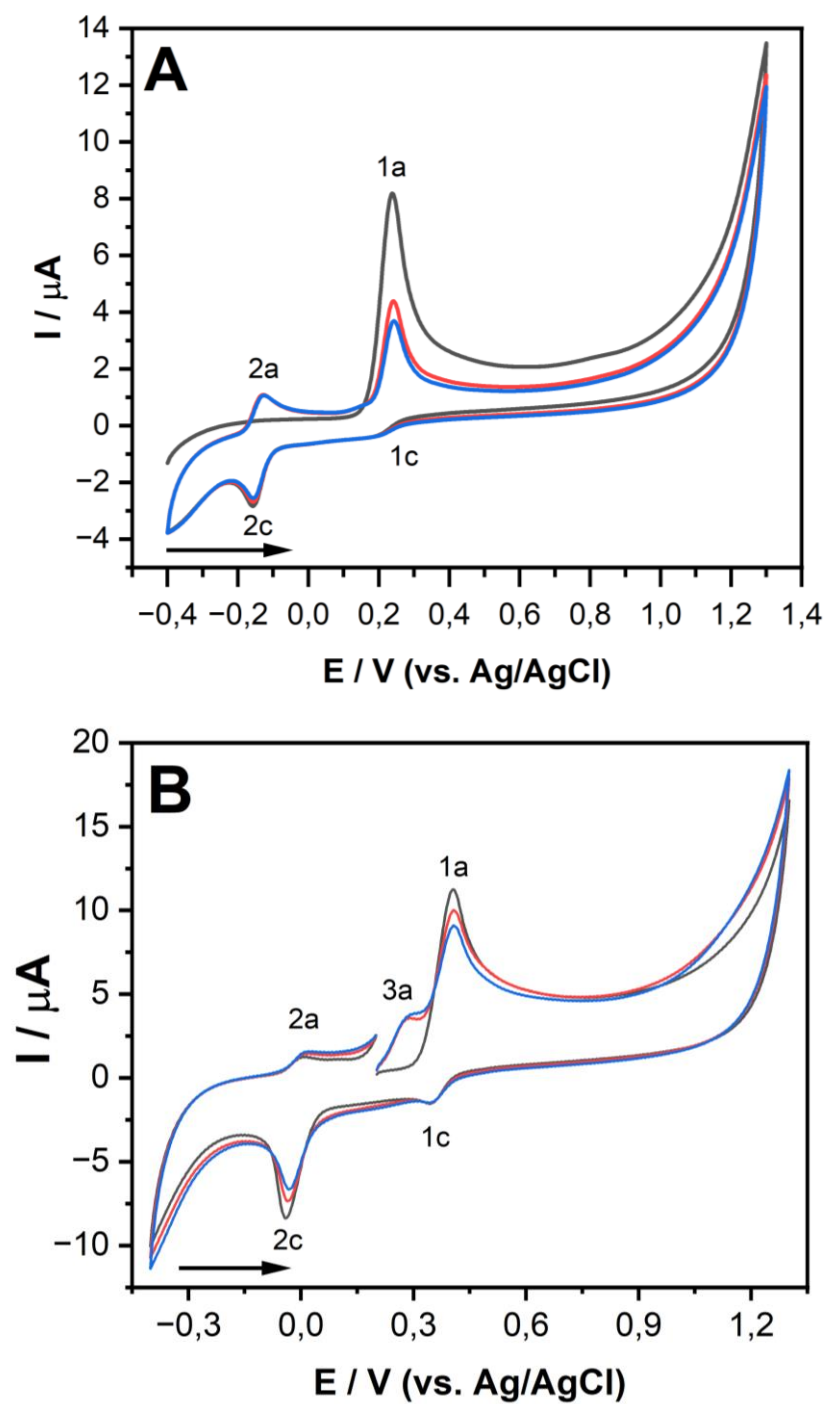
Inicialmente, o comportamento eletroquímico da ADR ( $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), em meio neutro, sobre o ECV (diâmetro de 1,6 mm) foi investigado por VC, em varreduras sucessivas na faixa de potencial de  $-0,4$  até  $+1,3$  V,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , **Figura 9A**.

Conforme os voltamogramas da ADR, representados na **Figura 9A**, na primeira varredura de potencial foram identificados três processos redox, no sentido direto o pico anódico 1a em  $E_{p1a} = +0,23$  V e no reverso dois picos catódicos, 1c em  $E_{p1c} = +0,21$  V com baixo valor de corrente e o pico 2c em  $E_{p2c} = -0,18$  V. A partir da segunda varredura de potencial um novo processo de oxidação ( $E_{p2a} = -0,12$  V) foi claramente observado. Este resultado demonstra que o mecanismo redox da ADR é complexo e ocorre em várias etapas, concordante com um trabalho recente da literatura (BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022).

Posteriormente, o estudo da oxidação da ADR foi realizado, agora sobre o ECV de 3,0 mm da Metrohm, em meio aquoso ácido, tampão acetato  $\text{pH} = 4,3$ , e voltamogramas sucessivos numa faixa de potencial aplicado de potencial de  $-0,4$  até  $1,3$  V partindo do potencial de  $+0,2$  V foram registrados (**Figura 9B**).

Vários processos redox foram então facilmente identificados, dois pares redox, picos 1a/1c ( $E_{p1a/1c} = +0,40/ +0,35$  V) e picos 2a/2c ( $E_{p2a/2c} = +0,00/ -0,04$  V) e um processo irreversível, pico 3a ( $E_{p3a} = +0,28$  V). Além disso, em  $\text{pH} = 4,3$  os potenciais dos picos ocorreram em valores mais positivos em relação ao meio aquoso neutro, indicando protonação dos grupos eletroativos (QUEIROZ; *et al*, 2017).

**Figura 9.** Voltamogramas cíclicos sucessivos da ADR  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  em: (A) pH = 7,0 (tampão fosfato) e (B) pH = 4,3 (tampão acetato). 1ª Varredura (—), 2ª Varredura (—) e 3ª Varredura (—),  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . ECV de (A) 1,6 mm e (B) 3,0 mm.

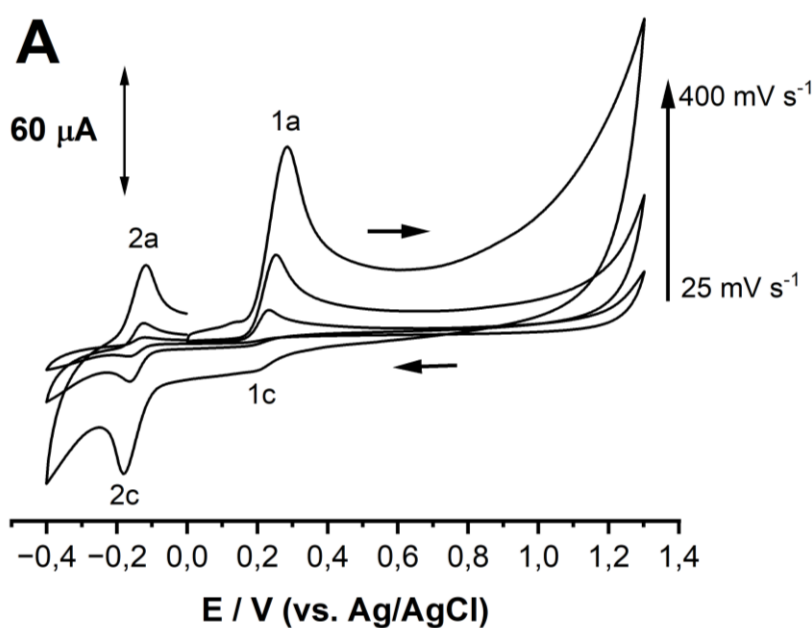


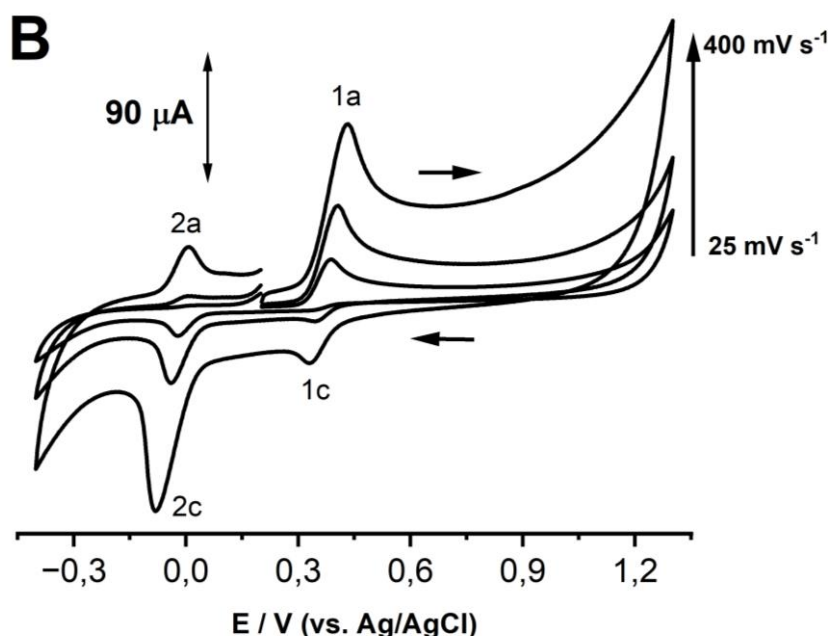
### 5.1.2 Estudo dos Efeitos da Velocidade de Varredura

Para verificar o efeito da velocidade de varredura sobre os processos redox da ADR no ECV, voltamogramas cíclicos foram então registrados em três diferentes velocidades de varredura, 25, 100 e 400  $\text{mV s}^{-1}$ , na janela de potencial entre  $-0,4 \text{ V}$  até  $+1,3 \text{ V}$ , na solução de ADR  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão aquoso fosfato e acetato, **Figura 10**. Nos ensaios envolvendo o tampão fosfato a varredura iniciou no potencial de  $0,0 \text{ V}$  e nos testes no tampão a varredura começou no potencial de  $+0,2 \text{ V}$ .

No meio neutro dois picos anódicos (pico 1a e 2a) no sentido direto da varredura e dois catódicos (pico 1c e 2c) no sentido reverso, conforme é apresentado na **Figura 10A**, foram registrados.

**Figura 10.** Voltamogramas cíclicos da ADR  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  em (A)  $\text{pH} = 7,0$  (tampão fosfato) e (B)  $\text{pH} = 4,3$  (tampão acetato), para diferentes velocidades de varreduras,  $v = 25, 100$  e  $400 \text{ mV s}^{-1}$ . ECV de (A)  $1,6 \text{ mm}$  e (B)  $3,0 \text{ mm}$ .





A partir dos dados, foi observado que ocorreu um aumento da corrente do pico 1a linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura em  $V s^{-1}$ , **Figura 11A**, indicando que o transporte de massa da ADR até a superfície do eletrodo é controlado pela sua difusão, uma vez que na VC as equações de Randles-Sevcik (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; SKOOG *et al.*, 2008), são:

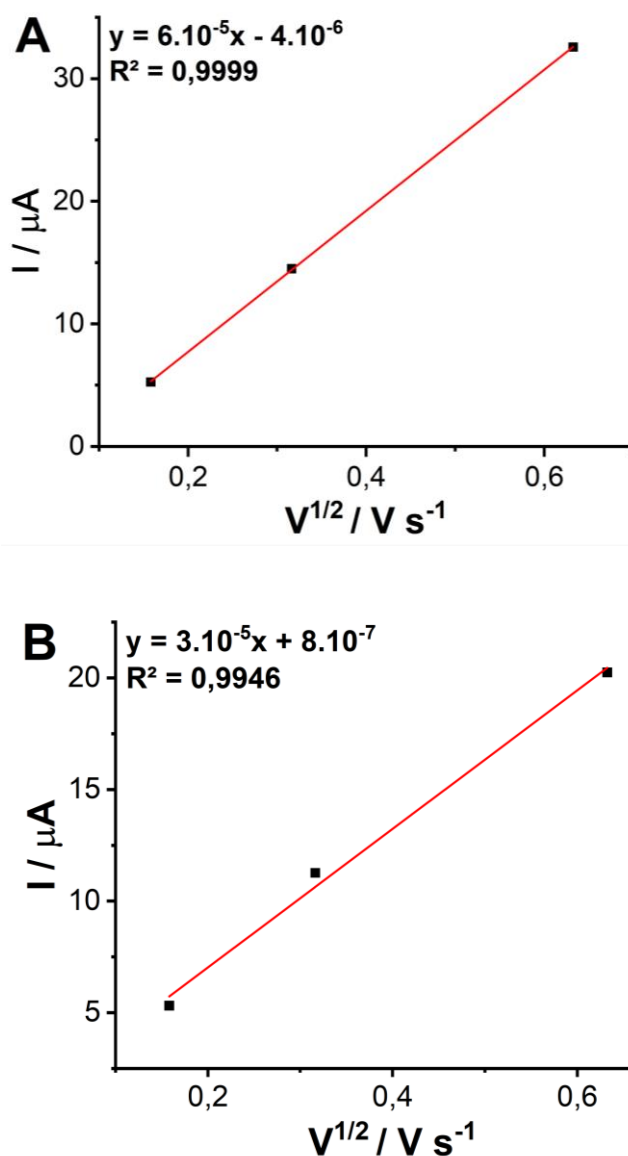
$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \text{ (reação reversível)}$$

$$I_p \text{ (A)} = 2,99 \times 10^5 n (\alpha_a + n')^{1/2} A C_o D_o^{1/2} v^{1/2} \text{ (reação irreversível)}$$

Onde,  $I_p$  é a corrente de pico em ampère (A),  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo,  $\alpha_a$  é o coeficiente de transferência de carga,  $A$  é a área eletroativa do eletrodo ( $cm^2$ ),  $C_o$  é a concentração da espécie oxidada no seio da solução em  $mol cm^{-3}$ ,  $D_o$  é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em  $cm^2 s^{-1}$  e  $v$  é a velocidade de varredura em  $V s^{-1}$  (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; SKOOG *et al.*, 2008).

A mesma análise foi observada no tampão acetato e os voltamogramas (**Figura 10B**) registraram dois picos anódicos (pico 1a e pico 2a) e dois catódicos (pico 1c e 2c). Os resultados sobre o regime de transferência de massa da ADR até a superfície do ECV obtidos foram semelhantes à da solução no tampão fosfato, sendo observado um aumento linear da corrente do pico 1a em relação a raiz quadrada da velocidade de varredura, conforme é descrito na **Figura 11B**. (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; SKOOG *et al.*, 2008).

**Figura 11.** Gráficos da  $I_{p1a}$  vs.  $v^{1/2}$  referentes aos voltamogramas cíclicos da ADR  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  registrados em diferentes velocidades de varredura. (A) em pH = 7 (tampão fosfato) e (B) pH = 4,3 (tampão acetato).



Os voltamogramas da **Figura 10A** registrados em meio aquoso neutro e da **Figura 10B** registrados em meio ácido indicam forte influência da velocidade de varredura, bem como do pH sobre o processo catódico 1c, uma vez que sua corrente de pico é maior em meio ácido e é melhor identificada em  $400 \text{ mV s}^{-1}$ . Este fenômeno indica que o processo 1c é um produto de eletro-oxidação do pico 1a e que sofre paralelamente uma reação química no meio (BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022).

### 5.1.3 Voltametria de Pulso Diferencial

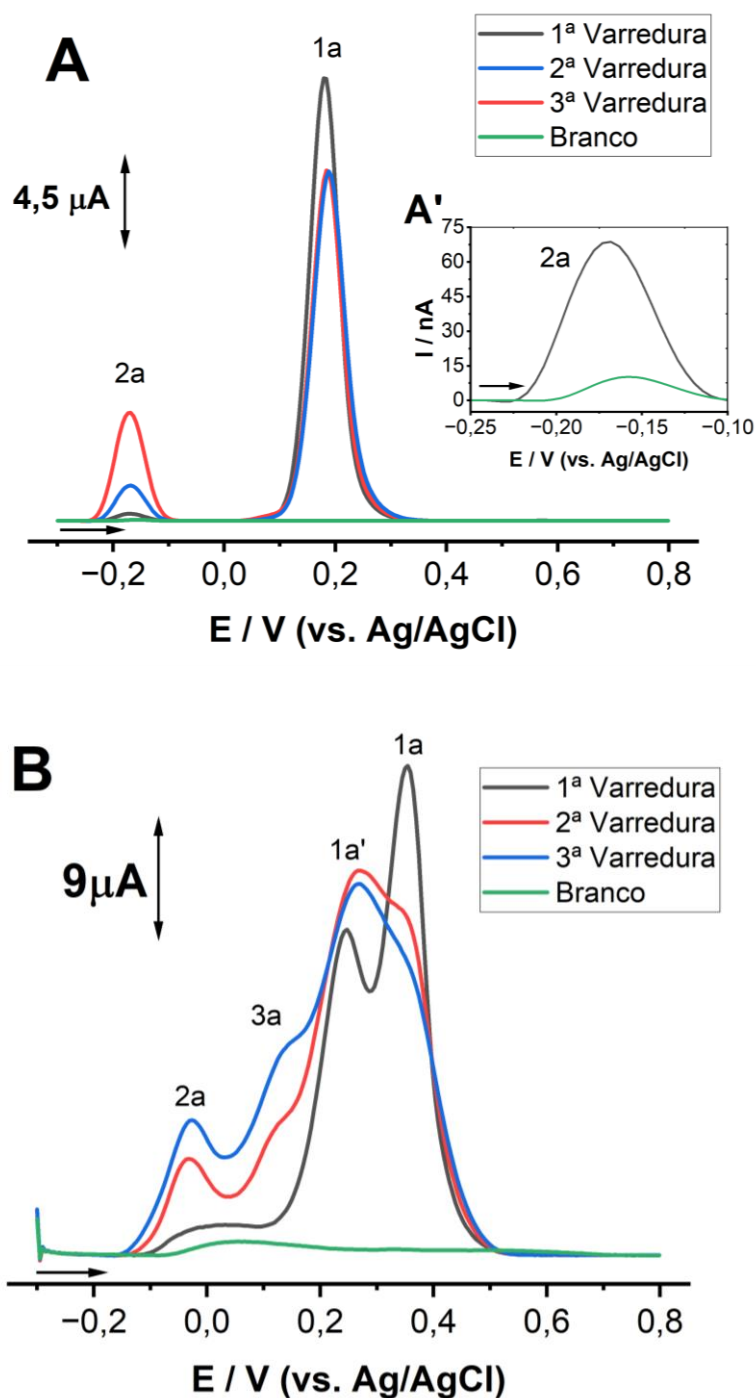
Voltamogramas de PD sucessivos foram registrados em soluções de ADR  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  preparadas em diferentes meios aquosos, **Figura 12**.

Os voltamogramas registrados em uma solução de ADR  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  em pH 7,0, **Figura 12A**, detectaram dois processos de oxidação, um pico anódico principal 1a, com valor de potencial em  $E_{p_{1a}} = + 0,17 \text{ V}$  e corrente de pico de  $I_{p_{1a}} = 4,28 \mu\text{A}$ , e o pico 2a em  $E_{p_{2a}} = - 0,17 \text{ V}$ .

Em meio ácido os voltamogramas sucessivos, **Figura 12B**, identificaram 4 processos anódicos. Entretanto, na primeira varredura de potencial apenas o processo 1a' e 1a foram observados, em  $E_{p_{1a'}} = + 0,25 \text{ V}$  e  $E_{p_{1a}} = + 0,35 \text{ V}$  respectivamente. Já a partir da segunda varredura de potencial dois novos processos 2a ( $E_{p_{2a}} = - 0,03 \text{ V}$ ) e 3a ( $E_{p_{3a}} = + 0,14 \text{ V}$ ) foram identificados e associados com produtos dos processos anódicos 1a' e 1a eletroativos, após eletrólise do ADR.

O número de elétrons de cada processo observado em meio aquoso ácido foi aqui estabelecido pela equação  $W_{1/2} = 90/n$ , onde ( $W_{1/2}$ ) é largura a meia altura em mV e ( $n$ ) número de elétrons transferidos (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993). Assim, considerando que o pico anódico 1a' e 1a temos uma  $W_{1/2} = 62,868$  e  $63,379 \text{ mV}$ , o  $n = 1$  para ambas as etapas.

**Figura 12.** Voltamogramas sucessivos de PD (com correção de linha de base) da ADR a  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  em (A) tampão fosfato pH= 7,  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , ECV de diâmetro 1,6 mm e em (B) pH= 4,5 (tampão acetato),  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , ECV de diâmetro de 3,0 mm.



Assim, esses resultados de VPD sobre a eletro-oxidação da ADR no ECV, são em parte concordantes os resultados anteriores de VC (seção 5.1.1), uma vez que

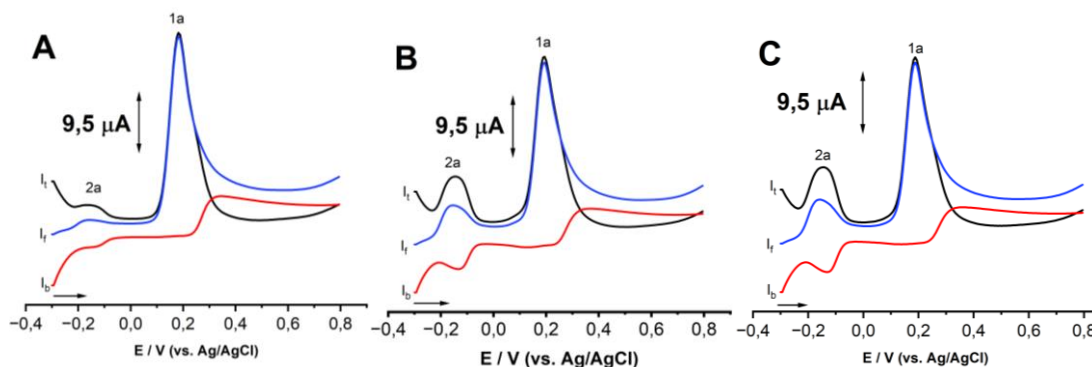
novos processos foram observados, e também indicam que o comportamento eletroquímico da ADR é complexo e com forte influência do pH do meio aquoso. Em meio fisiológico praticamente apenas um pico principal 1a foi facilmente observado, enquanto no meio ácido já na primeira varredura a eletro-oxidação da ADR ocorreu via dois processos subsequentes e com formação de dois produtos eletroativos, claramente identificados a partir da segunda varredura de potencial, 2a e 3a. Como explanado em trabalhos anteriores a oxidação da ADR está associada aos grupos fenólicos da molécula (RAFIEE *et al.*, 2017; BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022).

#### 5.1.4 Voltametria de Onda Quadrada

A VOQ foi utilizada para investigar o comportamento redox da ADR. Foram realizadas varreduras sucessivas no sentido anódico em soluções de ADR 250  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em meio aquoso tampão acetato, sobre o ECV de diâmetro de 3,0 mm, como no tampão fosfato, utilizando o ECV de 1,6 mm.

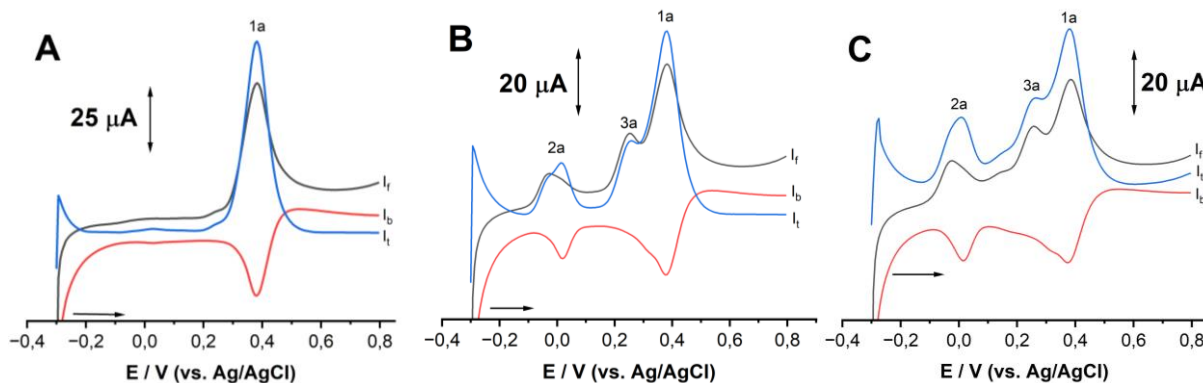
Nos resultados da VOQ obtidos no tampão fosfato (**Figura 13**) os voltamogramas registraram formação de dois picos anódicos. Na primeira varredura (**Figura 13A**) foram detectados o pico 2a em  $E_{p_{2a}} = -0,16 \text{ V}$  e com  $I_{p_{2a}} = 0,95 \mu\text{A}$  e um pico principal 1a em  $E_{p_{1a}} = +0,18 \text{ V}$  e  $I_{p_{1a}} = 6,90 \mu\text{A}$ . Além disso, a corrente direta e reversa demonstram que apenas o processo 2 é reversível. Na segunda varredura de potencial (**Figura 13B**) o pico 2a foi detectado no potencial  $E_{p_{2a}} = -0,14 \text{ V}$  e  $I_{p_{2a}} = 2,17 \mu\text{A}$  e o pico 1a no  $E_{p_{1a}} = +0,19 \text{ V}$  e  $I_{p_{1a}} = 6,28 \mu\text{A}$ . Na terceira e última varredura de potencial registrada (**Figura 13C**) o pico 2a foi detectado em  $E_{p_{2a}} = -0,15 \text{ V}$  e  $I_{p_{2a}} = 2,41 \mu\text{A}$  e o pico 1a no  $E_{p_{1a}} = +0,19 \text{ V}$  e  $I_{p_{1a}} = 6,16 \mu\text{A}$ . Esses resultados indicam claramente o aumento da corrente do pico 2a com as varreduras sucessivas, sugerindo que o mesmo está relacionado com um produto eletroativo do processo principal 1a. Entretanto, a justificativa do mesmo ser identificado já na primeira varredura de potencial, com baixa corrente de pico, justifica-se possivelmente por uma oxidação química da ADR devido o  $\text{O}_2$  dissolvido, uma vez que aqui nenhuma solução foi previamente deaerada, bem como pela elevada sensibilidade da VOQ.

**Figura 13.** Voltamogramas de OQ da ADR  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{pH}=7$  (tampão fosfato): (A) 1ª varredura; (B) 2ª varredura e (C) 3ª varredura. ( $i_t$ ) corrente total, ( $i_f$ ) corrente direta e ( $i_b$ ) corrente reversa,  $\nu=50 \text{ mVs}^{-1}$ .



No tampão acetato, na primeira varredura (**Figura 14A**) foi detectado a presença de apenas um único pico anódico em  $E_{p1a} = +0,38 \text{ V}$ . Considerando o voltamograma direto e reversa obtidos a partir do total, fica evidente que o processo 1a é reversível, uma vez que possui corrente de pico no sentido direto e no sentido reverso (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; PACHECO, 2013). Já na segunda varredura de potencial registrada (**Figura 14B**) o primeiro pico de oxidação apareceu em  $E_{p1a} = +0,38 \text{ V}$  e dois novos processos anódicos sucessivos foram observados, em  $E_{p2a} = +0,01 \text{ V}$  e  $E_{p3a} = +0,26 \text{ V}$ . O terceiro voltamograma foi bem similar ao segundo, com três processos anódicos, o primeiro e o segundo reversíveis e o terceiro irreversível, **Figura 14C**.

**Figura 14.** VOQs da adrenalina  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{pH}= 4,3$  (tampão acetato): (A) 1ª varredura; (B) 2ª varredura e (C) 3ª varredura, ( $i_t$ ) corrente total, ( $i_f$ ) corrente direta e ( $i_b$ ) corrente reversa,  $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$ .



Esses resultados de VOQ são importantes e complementares aos de VC, seção 5.1.1, e VPD, seção 5.1.3. Eles indicam claramente que o processo de oxidação da ADR ocorre nos grupos fenólicos via uma reação principal com formação de produtos eletroativos, entretanto paralelamente com uma reação química associada e com forte influência do pH do meio (RAFIEE *et al.*, 2017; BACIL; SAINZ *et al.*, 2020; BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022).

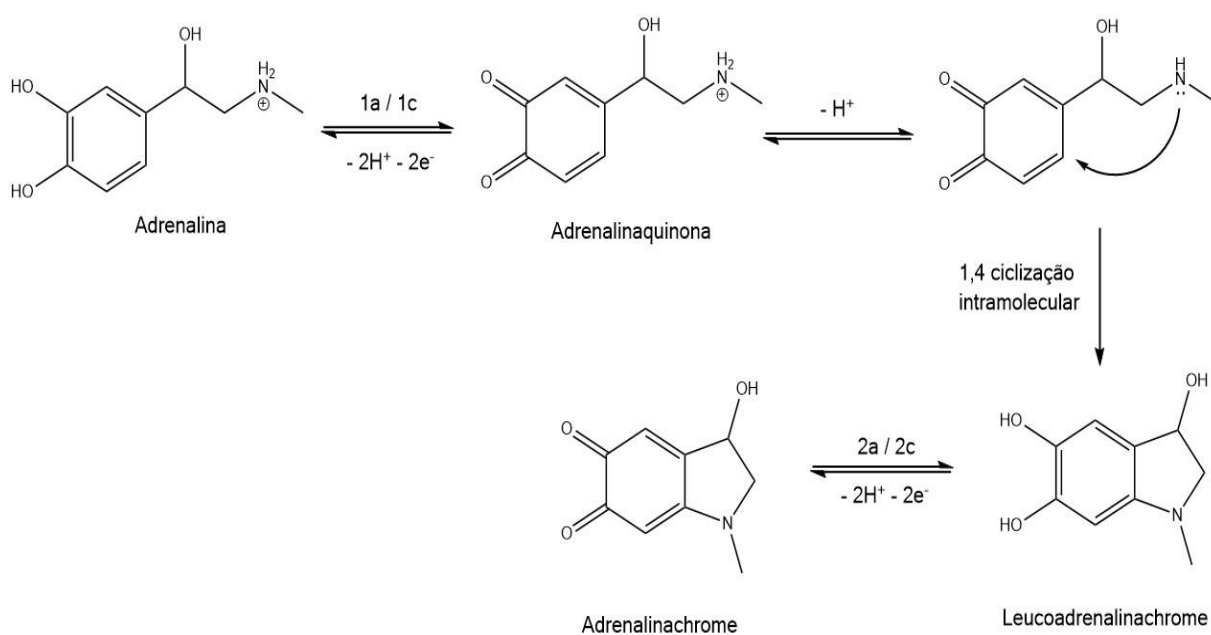
### 5.1.5 Mecanismo Redox da ADR

Os resultados voltamétricos de VC, VPD e VOQ apresentados sobre a oxidação da ADR em meios aquosos sobre os ECVs utilizados foram bem complementares e concordantes com resultados anteriores da literatura (RAFIEE *et al.*, 2017; BACIL; SAINZ *et al.*, 2020; BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022).

Os dados eletroquímicos aqui indicaram que a oxidação da ADR é bem complexa e ocorre inicialmente a partir da retirada de um elétron e um próton de cada grupo fenólico, pico 1a' e 1a, com formação de um produto quinona derivado, **Figura 15**. Este produto resultante pode ser reversivelmente reduzido principalmente em meio ácido, baseado nos resultados de VOQ, pico 1c, **Figura 14**, e/ou pode sofrer um ataque nucleofílico do átomo de nitrogênio com uma ciclização intramolecular, uma adição de Michael, formando uma espécie instável e que pode ser facilmente oxidada

(SAINZ et al., 2020). Esta adição de Michael é favorecida em meio aquoso neutro e alcalino, justificando a identificação da reversibilidade do pico 1a em meio ácido (pH 4,5) tendo em vista que o par de elétrons do nitrogênio da estrutura química do ADR fica livre em pH neutro e alcalino o que possibilita a realização do ataque nucleofílico. Novos produtos eletroativos são eletrogerados, pico 2a/2c e 3a, **Figura 9B**, um deles apresentando característica eletroquímica reversível (pico 2a/2c) como é descrito na **Figura 12 e 14** e o outro produto apresenta um caráter irreversível (pico 3a) como é observado nos resultados da VC (**Figura 9B**) e VOQ (**Figura 14**).

**Figura 15.** Mecanismo de Oxidação da Adrenalina.



**Fonte:** Adaptado de Sainz *et al* (2020)

No geral todos os resultados aqui foram complementares a resultados recentes da literatura pois os resultados da VPD (**Figura 12**) e VOQ (**Figura 14**) mostram de forma mais detalha o envolvimento de dois elétrons no processo de oxidação da ADR (SAINZ et al., 2020; BACIL; GARCIA; SERRANO, 2022) e de fato indicam um mecanismo de oxirredução complexo, com transferência de elétrons na superfície do ECV, posteriormente uma reação química acoplada e outra transferência heterogênea de elétrons (EQE), **Figura 15**.

## 5.2 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ÁCIDO ASCÓRBICO

### 5.2.1 Voltametria Cíclica

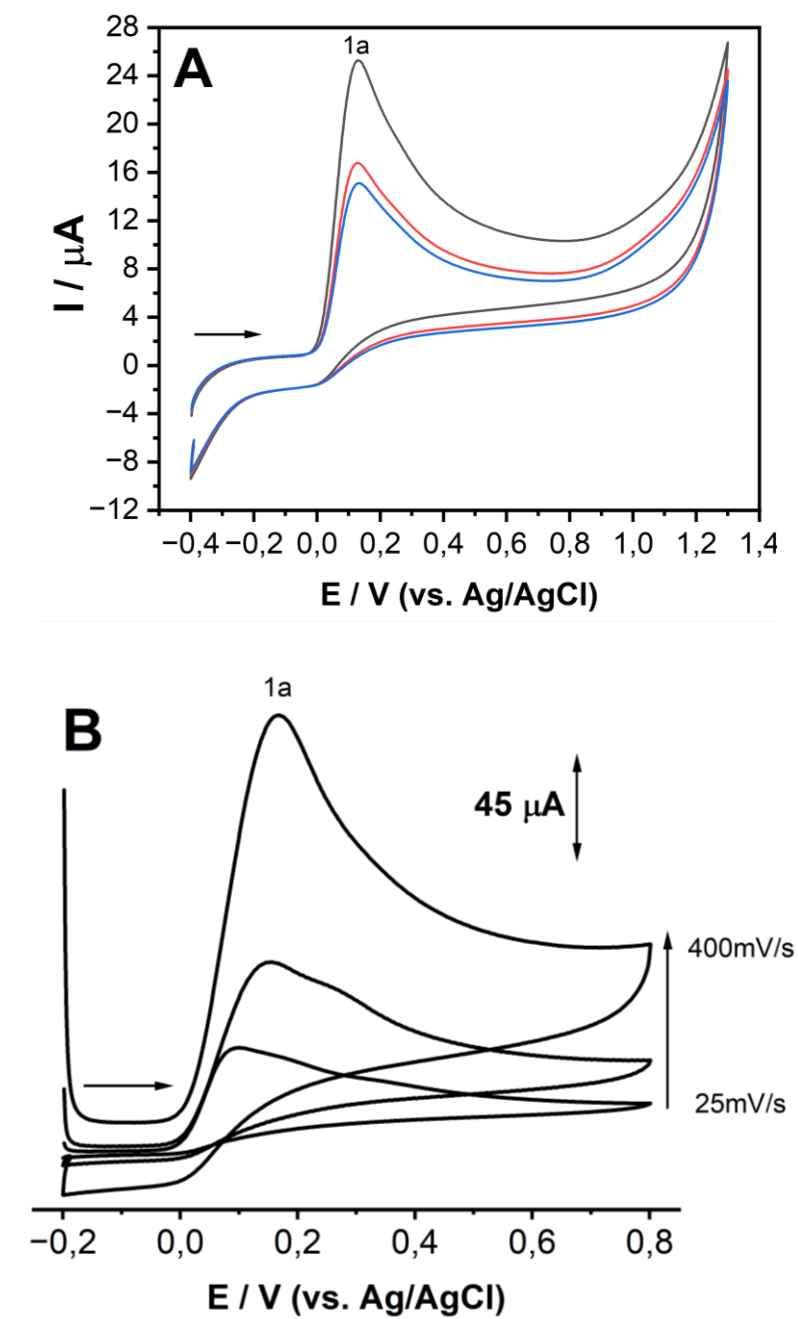
Nos estudos envolvendo o AA, inicialmente foram realizadas varreduras sucessivas por VC, em uma janela de potencial entre  $-0,4$  a  $+1,4$  V,  $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>, em uma solução de AA  $1$  mmol L<sup>-1</sup> em tampão aquoso fosfato, pH 7,0, sobre o ECV de 3 mm de diâmetro, **Figura 16**.

Como é possível observar nos voltamogramas cíclicos do AA, **Figura 16A**, foi detectado a formação de um único pico anódico irreversível em  $E_{p1a} = +0,13$  V e com elevada corrente de pico,  $i_{p1a} = 25,27$  (primeira varredura de potencial).

A VC é também utilizada para estabelecer o número de elétrons em processos redox pela equação  $E_p - E_{p/2} = 47.7$  mV/ $\alpha n$ , onde  $E_{p/2}$  é o potencial no qual a corrente está na metade do seu valor de pico,  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga e  $n$  o número de elétrons transferido (WANG, L. *et al.*, 2017). Assim, considerando os dados dos voltamogramas do AA: o  $E_p - E_{p/2} = 58,28$  mV e que  $\alpha = 0,5$ , sendo assim o número de elétrons envolvidos no processo 1a aqui foi de 2. Além disso, conforme a literatura é estabelecido, em pH superiores ao primeiro pKa do ácido ascórbico (pKa = 4,17), devido ao equilíbrio ácido base, a espécie química predominante no meio é na forma de sua base conjugada ascorbato (PISOSCHI *et al.*, 2014; RUEDA; ALDAZ, A.; SANCHEZ-BURGOS, 1978; RUIZ; ALDAZ, Antonio; DOMINGUEZ, 1977). Então no seu processo de oxidação em pH = 7 existe o envolvimento de apenas um próton.

Em seguida foram registrados voltamogramas em 25, 100 e 400 mV s<sup>-1</sup>, na faixa de potencial entre  $-0,2$  até  $+0,8$  V, **Figura 16B**. na solução aquosa de AA  $1$  mmol L<sup>-1</sup> em tampão fosfato pH 7. Entre cada velocidade de varredura a superfície do ECV era sempre polida e pré-tratada quimicamente, seção 4.3. Como esperado, apenas um único processo anódico foi identificado 1a, com sua corrente de pico aumentando e o seu potencial deslocando para valores mais positivos com o aumento da velocidade de varredura, confirmando a irreversibilidade desta reação (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; SKOOG *et al.*, 2008; WANG, L. *et al.*, 2017).

**Figura 16.** Voltamogramas cíclicos do AA a  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em tampão aquoso fosfato,  $\text{pH} = 7$  utilizando o ECV de diâmetro 3 mm (A) VC sucessivas, (—) 1ª varredura, (—) 2ª varredura, (—) 3ª varredura,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  (B) VC para diferentes velocidades de varreduras,  $\nu = 25$  a  $400 \text{ mV s}^{-1}$ .

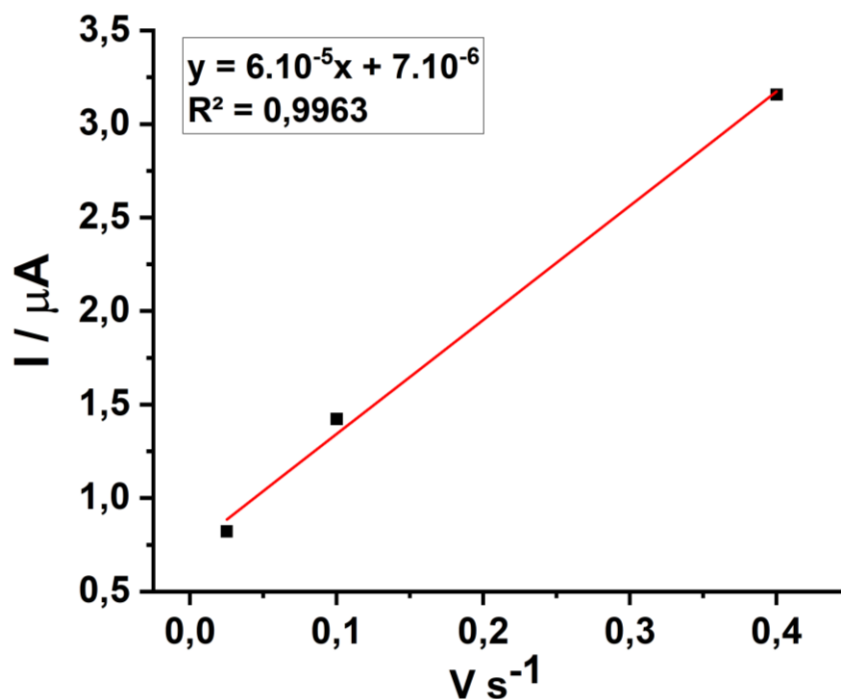


Em seguida foram registrados voltamogramas em 25, 100 e  $400 \text{ mV s}^{-1}$ , na faixa de potencial entre  $-0,2$  até  $+0,8 \text{ V}$ , **Figura 16B**. na solução aquosa de AA  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $\text{pH} 7$ . Entre cada velocidade de varredura a superfície do ECV era sempre polida e pré-tratada quimicamente, seção 4.3. Como esperado,

apenas um único processo anódico foi identificado 1a, com sua corrente de pico aumentando e o seu potencial deslocando para valores mais positivos com o aumento da velocidade de varredura, confirmando a irreversibilidade desta reação (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; SKOOG *et al.*, 2008; WANG, L. *et al.*, 2017).

Com os dados obtidos envolvendo o estudo da velocidade de varredura no tampão de pH 7, foi possível observar o aumento de forma linear da corrente de pico com a velocidade de varredura em  $V s^{-1}$  (**Figura 17**) Este fato indica que a transporte de massa da AA até a superfície do eletrodo de carbono vítreo é controlado pela sua adsorção, conforme é descrito nas equações de Randles-Sevcik (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993; SKOOG *et al.*, 2008).

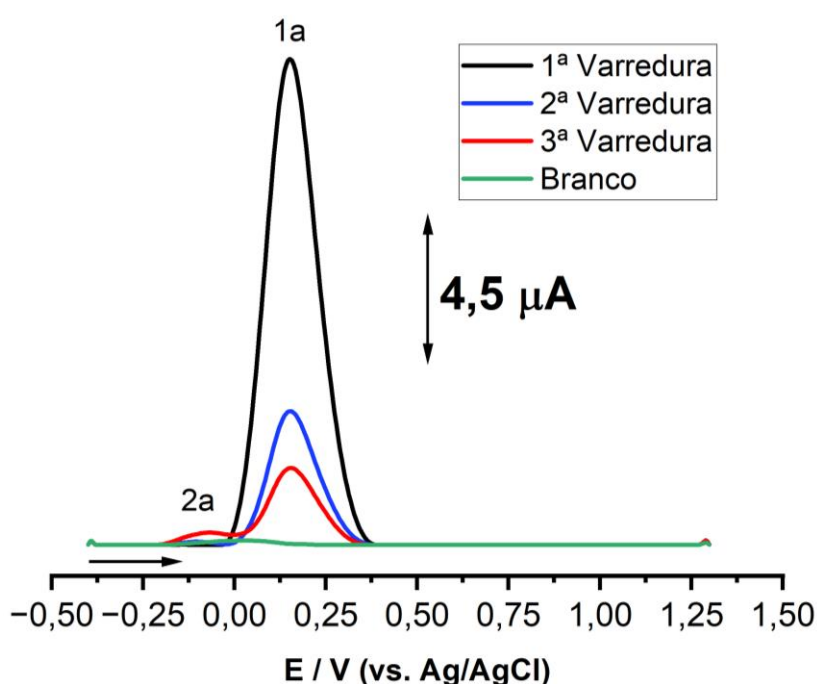
**Figura 17** Gráficos da  $I_{p1a}$  vs.  $v s^{-1}$  referentes aos voltamogramas cíclicos do AA a  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em tampão fosfato de pH 7 registrados em diferentes velocidades de varredura.



### 5.2.3 Voltametria de Pulso Diferencial

Na continuação do estudo do comportamento eletroquímico do AA, foram realizados voltamogramas de PD sucessivos, no ECV de 3 mm, em uma solução de AA 1 mmol L<sup>-1</sup> preparada em tampão aquoso fosfato.

**Figura 18.** Voltamogramas de pulso diferencial sucessivos (com correção de linha de base) do AA 1 mmol L<sup>-1</sup> em tampão fosfato pH = 7,  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . ECV com 3 mm.

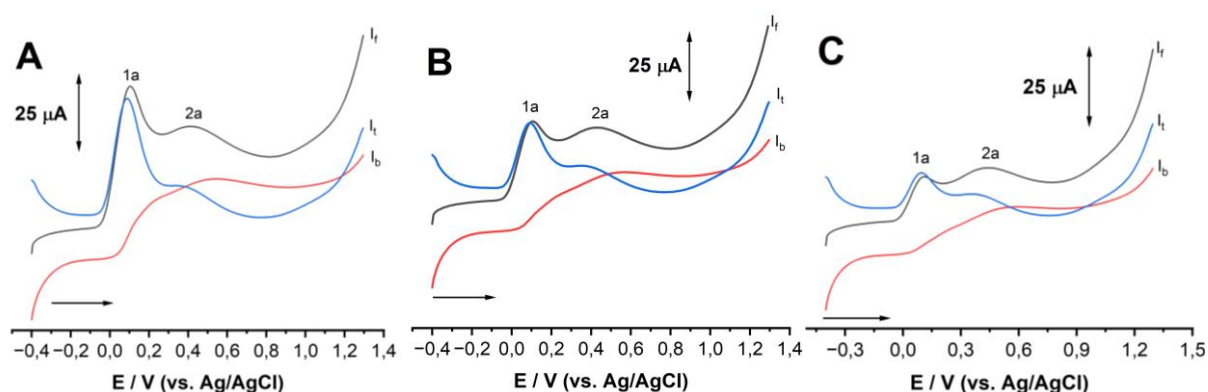


Todos os voltamogramas de PD do AA (**Figura 18**) detectaram apenas um único pico anódico (pico 1a) em  $E_{p1a} = + 0,15 \text{ V}$  com pico de corrente elétrica  $i_{p1a} = 3,91 \mu\text{A}$ . Entretanto, a partir da segunda varredura de potencial uma queda substancial da corrente de pico 1a foi observada, bem como um novo processo 2a,  $E_{p1a} = - 0,07 \text{ V}$ , foi detectado. Esses resultados de DPV estão concordantes e complementares aos de VC, seção 5.2.1.

### 5.2.4 Voltametria de Onda Quadrada

Posteriormente, foram realizados voltamogramas de OQ sucessivos, na faixa de potencial de  $-0,4$  até  $1,3$  V, em uma solução de AA  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $\text{pH} = 7$ , **Figura 19**.

**Figura 19.** Voltamogramas de OQ do AA  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 7$  (tampão fosfato): (A) 1ª varredura; (B) 2ª varredura e (C) 3ª varredura. ( $i_t$ ) corrente total, ( $i_f$ ) corrente direta e ( $i_b$ ) corrente reversa,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



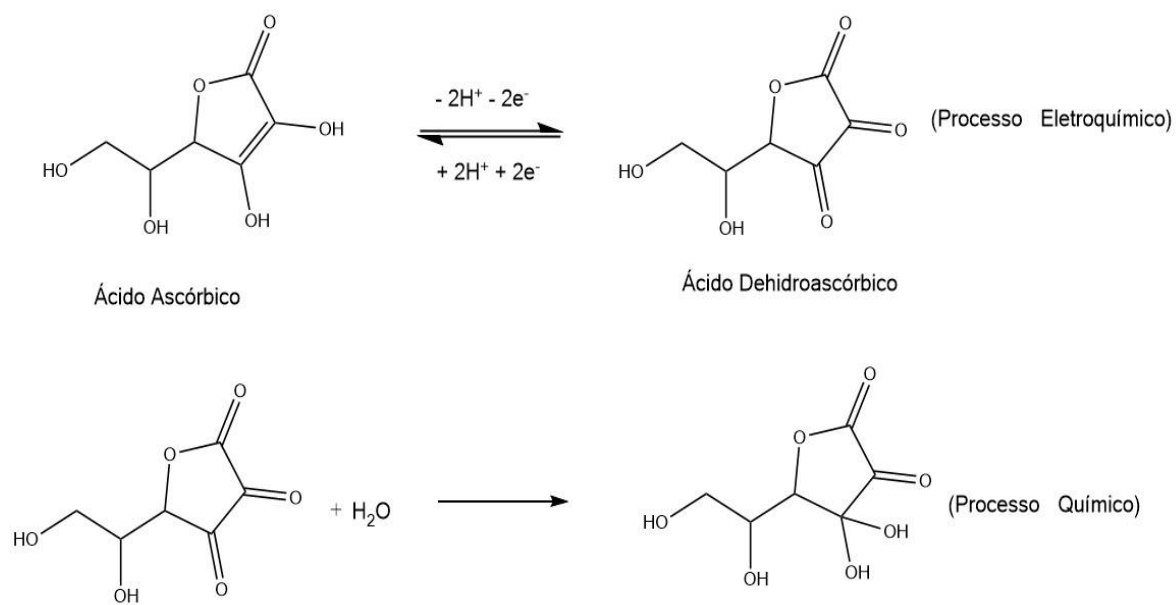
Conforme é demonstrado na **Figura 19**, na primeira varredura do voltamograma (**Figura 19A**), foi detectado um primeiro pico anódico (pico 1a) no potencial de  $+0,09$  V e um segundo (pico 2a) de menor intensidade de corrente por volta de  $+0,39$  V este último ficou mais evidente no voltamograma da corrente do sentido direto. Na segunda varredura (**Figura 19B**) ocorreu um comportamento semelhante ao da varredura anterior, entretanto foi detectada uma queda da intensidade de corrente do pico 1a quando comparado ao primeiro voltamograma (**Figura 19**). Já o terceiro voltamograma realizado neste estudo (**Figura 19C**) também dois picos anódico foram registrados.

Por meio dos resultados referentes a corrente do sentido direto e reverso da segunda e terceira varredura foi demonstrado que existem dois processos

eletroquímicos de oxidação do AA e ambos possuem um perfil irreversível tendo em vista que não ocorreu a formação de picos de perfil reversível na corrente reversa.

### 5.2.5 Mecanismo Redox do AA

Os vários estudos do mecanismo de oxidação do ácido ascórbico propostos pela literatura estabelecem que ocorre em uma etapa eletroquímica com caráter reversível envolvendo a liberação de dois prótons e dois elétrons em pH ácidos, entretanto em pH acima do primeiro pKa do ácido ascórbico ocorre a transferência de apenas um próton e dois elétrons (ERDURAK-KILIÇ *et al.*, 2006; RUEDA; ALDAZ, A.; SANCHEZ-BURGOS, 1978; RUIZ; ALDAZ; DOMINGUEZ, 1977). Neste processo eletroquímico, os carbonos 3 e 4 que estão na região cíclica do ácido ascórbico são oxidados formando o ácido dehidroascórbico conforme é descrito na **Figura 20**. A oxidação desses dois carbonos provoca a formação de duas carbonilas e esta reação redox foi detectada na **Figura 19** por meio da formação dos picos 1a e 2a descritos nos voltamogramas de onda quadrada realizados nesse estudo. Após essa etapa, ocorre um rápido processo químico envolvendo o produto da oxidação do ácido ascórbico e a água provocando a formação de um novo composto, este com característica eletricamente inativo, por conta disso a oxidação do AA possui um comportamento irreversível indo de encontro com os resultados experimentais realizados neste trabalho (ERDURAK-KILIÇ *et al.*, 2006; PISOSCHI *et al.*, 2014; RUEDA; ALDAZ, A.; SANCHEZ-BURGOS, 1978; RUIZ; ALDAZ; DOMINGUEZ, 1977).

**Figura 20.** Mecanismo de oxidação proposto do AA.

**Fonte:** Adaptado de ERDURAK-KILIÇ *et al.* (2006)

## 6. CONCLUSÃO

O estudo do comportamento eletroquímico da ADR por meio das técnicas voltametrias (VC, VPD e VOQ) demonstrou que na superfície do ECV o mecanismo de oxidação desta biomolécula possui uma forte interferência do pH do meio e ocorre em várias etapas, eletroquímica, química e eletroquímica. No primeiro processo eletroquímico a ADR é oxidada, com a retirada de dois elétrons e dois prótons, para um derivado de quinona. Já na etapa química este derivado, com o equilíbrio ácido-base associado, sofre um processo de ciclização com formação do produto final, o qual é reversivelmente reduzido. O transporte de massa da ADR foi também aqui demonstrado que ocorre via difusão da ADR do seio da solução para a superfície do ECV.

A eletro-oxidação do AA em meio fisiológico sobre a superfície do ECV foi também aqui facilmente demonstrada e pela VC e VPD ela ocorre em uma única etapa irreversível controlada por difusão, com a retirada de dois elétrons e um próton. Já pela VOQ o processo ocorre em duas etapas sucessivas. Este trabalho demonstra claramente as potencialidades das técnicas voltamétricas para estudos de mecanismos de reações redox, para determinação de parâmetros termodinâmicos e para aplicações eletroanalíticas. Um material aqui foi elaborado com resultados e dados experimentais que poderão ser utilizados em disciplinas de eletroquímica e eletroanalítica, nos cursos de química da UFRPE.

## 7. REFERÊNCIAS

ANDRADE, R. S. G. De *et al.* Determinação e distribuição de ácido ascórbico em três frutos tropicais. **Eclética Química**, 2002. v. 27, n. spe, p. 393–401.

BA, X. *et al.* Determination of L-tryptophan in the presence of ascorbic acid and dopamine using poly(sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 2013. v. 187, p. 27–32.

BACIL, R. P.; GARCIA, P. H. M.; SERRANO, S. H. P. New insights on the electrochemical mechanism of epinephrine on glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, mar. 2022. v. 908, p. 116111. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665722001035>>.

BARCIA, M. T. *et al.* Determinação de ácido ascórbico e tocoferóis em frutas por CLAE. **Semina: Ciências Agrárias**, 2010. v. 31, n. 2, p. 381–389. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445744096011>>.

BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA BRETT, A. Maria. **Electrochemistry : principles, methods, and applications**. [S.I.]: Oxford University Press, 1993.

CARDOSO FILHO, O. *et al.* Vitaminas Hidrossolúveis (B6, B12 E C): Uma Revisão Bibliográfica. **Revista Eletrônica Acervo Saúde**, 7 abr. 2019. v. 11, n. 8, p. e285.

ERDURAK-KILIÇ, C. S. *et al.* Anodic voltammetric behavior of ascorbic acid and its selective determination in pharmaceutical dosage forms and some Rosa species of Turkey. **Journal of Analytical Chemistry**, nov. 2006. v. 61, n. 11, p. 1113–1120.

FOUAD, D. M.; EL-SAID, W. A. Selective Electrochemical Detection of Epinephrine Using Gold Nanoporous Film. **Journal of Nanomaterials**, 2016. v. 2016, p. 1–8.

HERNÁNDEZ, P. *et al.* Cyclic voltammetry determination of epinephrine with a carbon fiber ultramicroelectrode. **Talanta**, ago. 1998. v. 46, n. 5, p. 985–991.

JIANG, H. *et al.* Changes in cardiovascular function based on adrenalin and norepinephrine metabolism in ovariectomized rats. **Experimental Gerontology**, maio. 2017. v. 91, p. 15–24.

JOHNSTON, C. S.; STEINBERG, F. M.; RUCKER, R. B. Ascorbic Acid. *Em*: RUCKER, R. B. *et al.* (Org.). **Handbook of Vitamins**. 3<sup>a</sup> ed. Nova York: Marcel Dekker, 2007, p. 529–554.

KAUR, B. *et al.* Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan with silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide modified electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2013. v. 111, p. 97–106. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.05.023>>.

MEKASSA, B. *et al.* Sensitive electrochemical determination of epinephrine at poly(L-aspartic acid)/electro-chemically reduced graphene oxide modified electrode by square wave voltammetry in pharmaceuticals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, dez. 2017. v. 807, p. 145–153.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios da Bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Ed. Artmed, 2014.

NIEMI, G. Advantages and disadvantages of adrenaline in regional anaesthesia. **Best Practice & Research Clinical Anaesthesiology**, jun. 2005. v. 19, n. 2, p. 229–245.

NOVIKOVA, I. N. *et al.* Adrenaline induces calcium signal in astrocytes and vasoconstriction via activation of monoamine oxidase. **Free Radical Biology and Medicine**, nov. 2020. v. 159, p. 15–22.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, 2013. v. 5, n. 4, p. 516–537.

PELICHY, L. D. G. DE; SMITH, E. T. A Study of the Oxidation Pathway of Adrenaline by Cyclic Voltammetry: An Undergraduate Analytical Chemistry Laboratory Exercise. **The Chemical Educator**, jun. 1997. v. 2, n. 2, p. 1–13.

PISOSCHI, A. M. *et al.* Electrochemical methods for ascorbic acid determination. **Electrochimica Acta**, 1 mar. 2014. v. 121, p. 443–460. . Acesso em: 16 ago. 2022.

RAFIEE, M. *et al.* Electrochemical Cyclization of Adrenaline, the Simplest Derivatization for its Selective Determination. **Electroanalysis**, 1 set. 2017. v. 29, n. 9, p. 2004–2007.

QUEIROZ, N. L. *et al.* Oxidation Mechanism of Fluorescein at Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**, v. 29, p. 489-496, 2017.

RAO, Y. The First Hormone: Adrenaline. **Trends in Endocrinology & Metabolism**, jun. 2019. v. 30, n. 6, p. 331–334.

RUEDA, M.; ALDAZ, A.; SANCHEZ-BURGOS, F. Oxidation of L-ascorbic acid on a gold electrode. **Electrochimica Acta**, maio. 1978. v. 23, n. 5, p. 419–424. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468678870406>>.

RUIZ, J. J.; ALDAZ, Antonio; DOMINGUEZ, M. Mechanism of L-ascorbic acid oxidation and dehydro-L-ascorbic acid reduction on a mercury electrode. I. Acid medium. **Canadian Journal of Chemistry**, 1 ago. 1977. v. 55, n. 15, p. 2799–2806.

SAINZ, R. *et al.* Chemically synthesized chevron-like graphene nanoribbons for electrochemical sensors development: determination of epinephrine. **Scientific Reports**, 1 dez. 2020. v. 10, n. 1.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos da Química Análítica**. 8ª Edição ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOUZA, D. *et al.* Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, out. 2004. v. 27, n. 5, p. 790–797.

\_\_\_\_\_; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, 2003. v. 26, n. 1, p. 81–89.

SWAIN, G. M. Solid electrode materials: Pretreatment and activation. **Handbook of Electrochemistry**. [S.l.]: [s.n.], 2007.

TORALLES, R. P. *et al.* Determinação das constantes cinéticas de degradação do ácido ascórbico em purê de pêssego: efeito da temperatura e concentração. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, mar. 2008. v. 28, n. 1, p. 18–23.

USKOKOVIĆ, V. A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications. **Carbon Trends**, out. 2021. v. 5, p. 100116.

VERBERNE, A. J. M. *et al.* Adrenaline: insights into its metabolic roles in hypoglycaemia and diabetes. **British Journal of Pharmacology**, maio. 2016. v. 173, n. 9, p. 1425–1437.

WANG, H.-S.; HUANG, D.-Q.; LIU, R.-M. Study on the electrochemical behavior of epinephrine at a poly(3-methylthiophene)-modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, ago. 2004. v. 570, n. 1, p. 83–90.

WANG, L. *et al.* A novel ratiometric electrochemical biosensor for sensitive detection of ascorbic acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, abr. 2017. v. 242, p. 625–631.

YADAV, T.; SAHU, R. K.; MUKHERJEE, V. Molecular modeling and spectroscopic investigation of a neurotransmitter: Epinephrine. **Journal of Molecular Structure**, jan. 2019. v. 1176, p. 94–109.