

O EFEITO DO PH DO MEIO NO ESPECTRO DE EMISSÃO/EXCITAÇÃO DA CURCUMINA.

Diogo Monteiro Leite dos Santos, Pedro Henrique Pinto de Souza Gouvea de Mello, Aveline Ventura, Vitor Luca Moura Marmo, Pollyanna Ferrão Neves, Leandro José Raniero.

¹Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, diogo.monteiro.santos@gmail.com, pedrogoveiademello@gmail.com, aveline.ventura@hotmail.com, vitorl.marmo@gmail.com, pollyannaferraoneves@gmail.com, lraniero@univap.br

Resumo

Este estudo investigou as propriedades de absorção de fótons da curcumina ($C_{21}H_{20}O_6$) em função do pH do meio, com o objetivo de caracterizar a substância e contribuir para o desenvolvimento de novas metodologias. Para isso, foi realizada uma curva de calibração utilizando uma solução de curcumina dissolvida em etanol 95%, com concentrações variando de 1,812 mg/mL a $9,06 \times 10^{-3}$ mg/mL. As análises espectrofotométricas na região do UV-visível identificaram comprimentos de onda máximos de absorção em 430 nm para soluções com $pH \leq 10$ e em 527 nm para soluções com $pH > 10$, evidenciando um aumento da ressonância devido à desprotonação da molécula da curcumina. As medições de fluorescência mostraram excitações em 430 nm para $pH \leq 10$ e em 527 nm para $pH > 10$, com emissões correspondentes em 425 nm e 650 nm, respectivamente. Com a aplicação da Lei de Lambert-Beer foi possível determinar a diminuição do coeficiente de absorvidade molar da curcumina conforme o aumento do pH do meio.

Palavras-chave: Curcumina. Espectrofotometria ultravioleta. Espectro de emissão/excitação. Isomeria de Função. Absortividade molar

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra, Física, Química

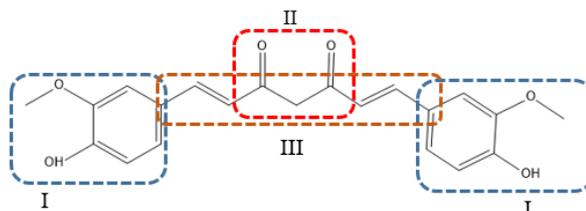
Introdução

A curcumina é um polifenol extraído da *Cúrcuma longa*, conhecida no Brasil como gengibre amarelo, açafraão-da-Índia e açafraão-da-terra (Selinger, 2024). Seus principais benefícios à saúde incluem propriedades anti-inflamatórias e antioxidantes, além de efeitos pleiotrópicos moleculares, que permitem a uma única molécula influenciar múltiplos processos biológicos simultaneamente (Reuter et al., 2011; Pereira, 2020).

A estrutura molecular da curcumina exibe isomeria de função, caracterizada por um equilíbrio dinâmico dependente do pH do meio. De acordo com Seuth-Santiago et al. (2015), a curcumina apresenta um equilíbrio ceto-enólico na porção β -dicetona, convertendo-se na forma enólica em solventes próticos devido à presença de espécies reativas de H^+ , o que leva à autoprotólise, na qual moléculas de uma mesma substância reagem para formar íons (Abrantes, 2023). Em soluções ácidas, o equilíbrio desloca-se predominantemente para a forma enol, devido à estabilização por ligações de hidrogênio na estrutura. Esse comportamento é favorecido pela desprotonação do metileno, que possui baixa densidade eletrônica em comparação com sua vizinhança eletrofílica, permitindo um mecanismo provável de ação antioxidante da curcumina (Camatari, 2017).

A estrutura funcional da curcumina é composta por três elementos principais: dois grupos fenólicos (I), uma porção β -dicetona/tautômero ceto-enol (II) e duas ligações duplas conjugadas (III), como ilustrado na Figura 1 (Camatari, 2017)

Figura 1 –Estrutura molecular da Curcumina ($C_{21}H_{20}O_6$), com ênfase nos grupos funcionais: (I) grupos fenólicos, (II) β -dicetona/tautômero ceto-enol (III) duas ligações duplas conjugadas .



Fonte: Adaptado de Aguilera (2024)

Este trabalho teve o objetivo de estudar as alterações nas propriedades físico-químicas da curcumina em função do pH do meio, permitindo a sua aplicabilidade com a configuração estrutural mais adequada. Neste contexto, a metodologia adotada foi baseada em dados da literatura e a caracterização das amostras foi feita pela Espectroscopia UV-Visível, devido a mudança da banda de absorção da curcumina em resposta às mudanças no meio. (Rosner, 2018).

Metodologia

Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$), sob condição de baixa iluminância, em virtude da fotodegradação da curcumina. Realizou-se uma solução de estoque com concentração de $1,812\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de curcumina ($C_{21}H_{20}O_6$) em etanol 95% (marca Neon) para realização de testes de indicadores de pH. Uma parte da solução foi separada para realização de diluição fracionada com o intuito de se realizar a curva de calibração, adaptado de Schlichting et. al, 2022. Utilizou-se da Lei de Lambert-Beer para se determinar a absorvidade molar, expressa pela equação 1. Onde Abs representa a Absorbância; “c” concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), “b” o caminho óptico (cm), e “ ϵ ”o absorvidade molar ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Equação 1 – Lei de Lambert-Beer

$$Abs = \epsilon \cdot b \cdot c$$

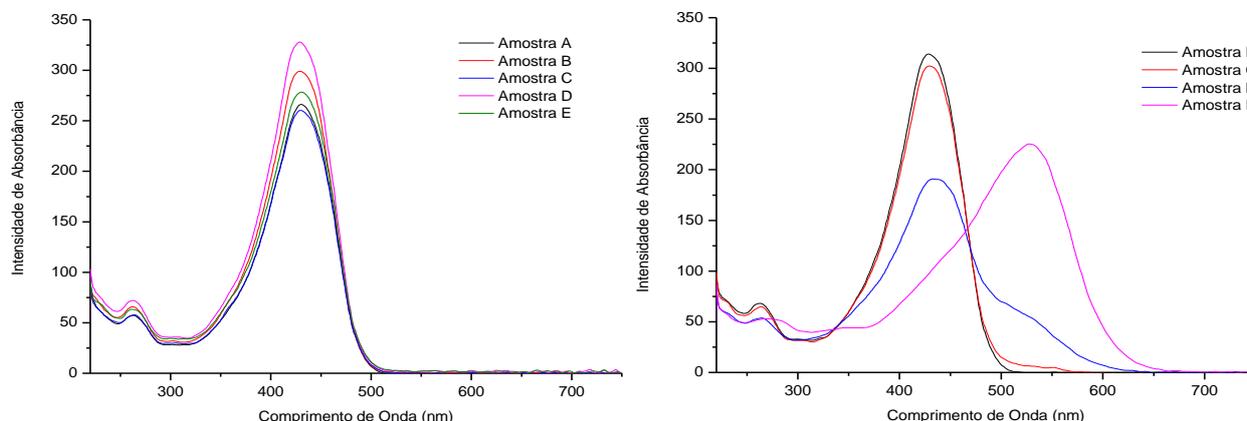
Para o estudo da influência do pH do meio, foram preparadas 9 amostras em meio com diferentes pHs, sendo designadas como amostras: A - 1,87; B - 2,60; C - 3,72; D - 5,97; E - 7,15; F - 8,20; G - 8,99; H - 9,61 e I - 10,40. O ajuste do meio foi realizado com soluções de Hidróxido de Sódio (NaOH) e Ácido Clorídrico (HCl), utilizando o pHmetro da marca Metrohm, modelo 848 Titrino plus.

As caracterizações na região do UV-visível foram feitas na região espectral de 230-740 com resolução espectral de 1nm, por meio do Espectrofotômetro da marca Denovix, modelo DS 11. As medidas de fluorescência no equipamento VANTASTAR, da marca BMG Labtech.

Resultados

A figura 2 apresenta os espectros de absorção no UV-visível das amostras em meio com diferentes pHs, quando podemos notar um deslocamento da banda de absorção máxima em função da mudança do pH do meio.

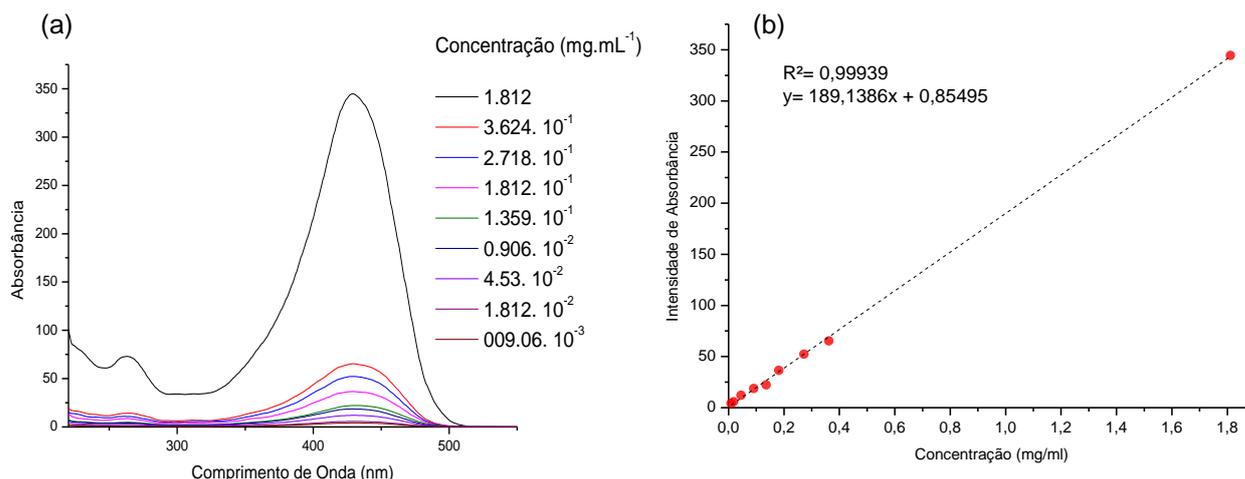
Figura 2 – Gráfico de Espectro de Absorção da curcumina no UV visível em relação ao pH do meio.



Fonte: o autor

Para a curva de calibração utilizou-se a concentração em estoque ($1,812 \text{ mg. mL}^{-1}$). Tal análise serviu como ferramenta estatística para precisão de modelos de proporções reais. Os valores para cada intensidade de absorção são apresentados na Figura 3a, sendo a correlação entre banda de absorção em 430 nm versus concentração na Figura 3b.

Figura 3 – Curva de calibração da curcumina por concentração (a), Função da reta para a curva de calibração (b).



Fonte: o autor

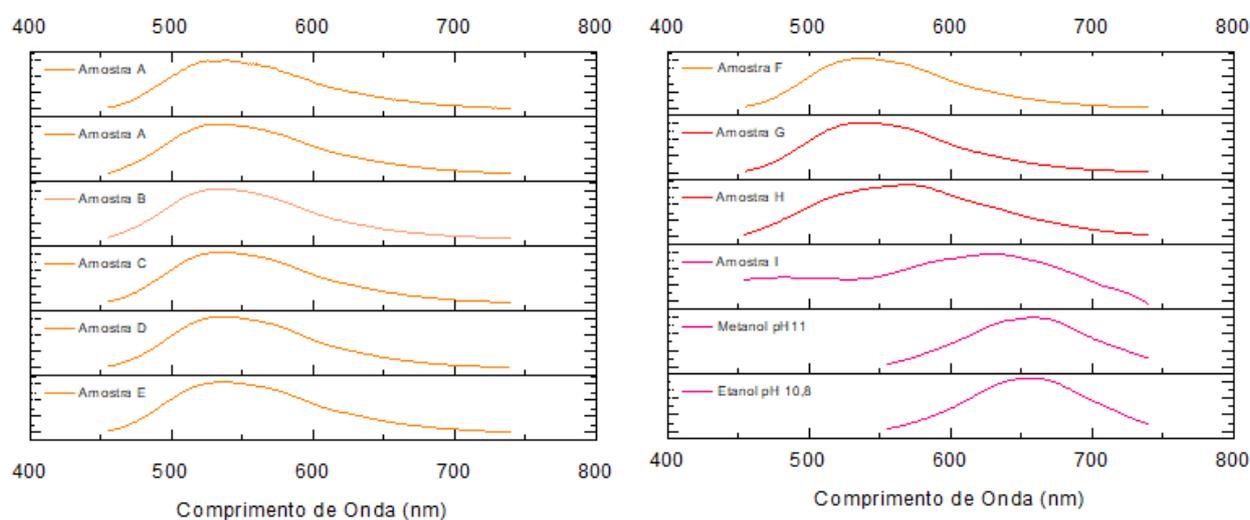
Os gráficos de calibração na Figura 3b apresentaram um coeficiente de determinação de $R^2 = 0,99939$, demonstrando a consistência de correlação linear entre os dados. A equação que descreve a curva de calibração, é determinada por “x” que representa a concentração e “y” a absorbância, sendo definida por:

Equação 2 – Curva de Calibração

$$Y = 189,1386x + 0,85495$$

Com base nos comprimentos de onda encontrados na Figura 2, foram estabelecidos os parâmetros para excitação das amostras, sendo na faixa de 350 nm a 500 nm para as amostras ácidas e levemente alcalinas. Para amostras com pH do meio > 10 , temos a faixa para a excitação no 550 nm a 600 nm. Os resultados de fluorescência são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Gráfico de Fluorescência d Curcumina em função do pH do meio



Fonte: o autor

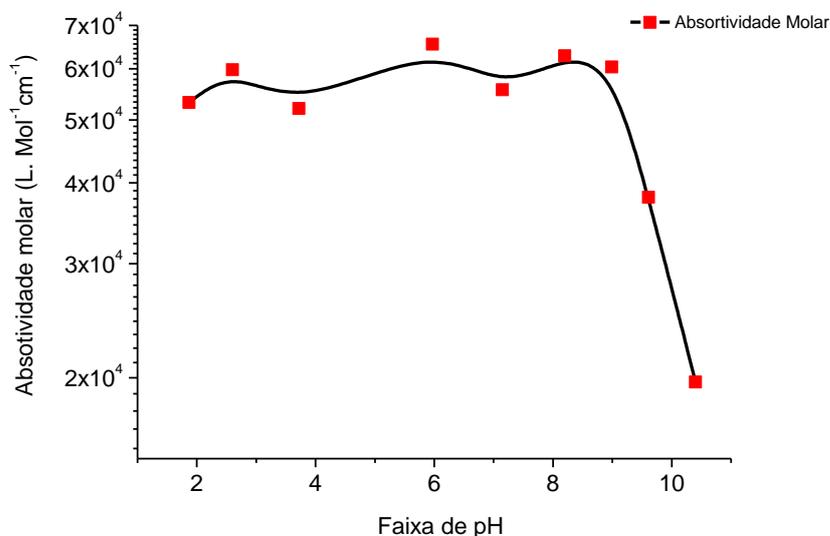
Os valores de absorvidade molar calculados estão dispostos na Tabela 1 e no gráfico 5 podemos notar a influência do pH do meio

Tabela 1 – Absortividade molar da Curcumina com variação de pH com concentração de $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ ($1,812 \text{ mg.mL}^{-1}$)

Amostra	pH	Absorbância 430	Absortividade Molar $\text{L. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
A	1,87	266,208	$5,32 \cdot 10^4$
B	2,60	298,931	$5,98 \cdot 10^4$
C	3,72	260,344	$5,21 \cdot 10^4$
D	5,97	327,598	$6,55 \cdot 10^4$
E	7,15	278,367	$5,57 \cdot 10^4$
F	8,20	313,787	$6,28 \cdot 10^4$
G	8,99	302,247	$6,04 \cdot 10^4$
H	9,61	190,048	$3,80 \cdot 10^4$
I	10,40	98,702	$1,97 \cdot 10^4$

Fonte: o autor

Figura 5 – Absortividade molar por variação de pH do meio.



Fonte: o autor

Discussão

A caracterização da curcumina em relação as bandas de absorbância, apresentados pelo gráfico da Figura 2, condizem com relatos da literatura com banda de absorção centrada na região de 420 nm a 440 nm. Estes espectro de absorção em função do pH do meio permitem observar, de forma específica, as transições isoméricas da estrutura. O que permite compreender a isomeria de função apresentada pela curcumina, pela presença do grupo de OH⁻ nas soluções alcalinas, com o efeito de desprotonação dos grupos metila (Abrantes, 2023). As bandas entre 250 nm a 290 nm são características do etanol utilizado na diluição. (Arguilera, 2024).

Para cada concentração de curcumina analisada na Figura 3, encontrou-se uma absortividade molar, corroborando com dados da literatura e obedecendo a Lei de Lambert-Beer (Fidalgo, 2022). Vale ressaltar que a variação da absortividade molar está diretamente relacionada aos lotes de produção, ou processos que possam interferir na concentração do reagente, alterando seu percentual de pureza. Desse modo, foi possível realizar o mapeamento para a absortividade molar de cada amostra, levando em consideração o meio de solubilização descritos na Tabela 1.

Na Figura 4, pode-se observar a transição das intensidades de emissão por faixa de pH, atribuída à isomeria de função, que implica em alterações nas emissões (Pereira, 2020). Para efeito comparativo, as amostras contendo etanol e metanol apresentaram comportamento semelhante. Os intervalos de excitação para as amostras com pH <10 foram de 420 nm a 440 nm, com a banda centralizada em 430 nm, apresentando emissão fluorescente entre 450 nm e 750 nm. Para o pH do meio ≥10, a excitação variou entre 500 nm e 600 nm, com banda central em 527 nm, resultando em emissão entre 550 nm e 750 nm. Esses resultados são consistentes com os achados de Camatari (2017), que reportou comportamentos semelhantes em suas análises.

Assim, a Figura 5, explora a relação da absortividade molar em relação ao aumento do pH do meio, indicando que nas amostras alcalinas a absortividade molar alcança o limite esperado para a desprotonação de H⁺ nos grupos metila, de modo a alterar a função estrutural da curcumina, fazendo com que haja uma banda entre 450nm a 600, com absortividade molar de 5,10. 10⁴ L. Mol⁻¹ cm⁻¹.

Conclusão

Os experimentos realizados permitiram identificar com sucesso a isomeria de função da curcumina, resultando em mudanças perceptíveis na coloração da solução para meios mais alcalinos. Observou-se uma banda de absorção no UV-Visível independente do pH do meio, na região espectral entre 460

nm a 470 nm. Os valores de absorvidade molar para a curcumina atenderam às faixas de valores esperados em estudos referenciados no trabalho, o que evidencia a diminuição da absorvidade molar conforme o aumento do pH do meio. O estudo identifica que a isomeria de função da curcumina interfere em sua absorvidade molar. Todavia observou-se excelentes resultados na correlação entre a banda de absorção centrada em 430 nm e a concentração com $R=0,99939$

Referências

ABRANTES, Poliana Gomes de et al. **Síntese otimizada de 2-aminocromenos via reação sequencial Knoevenagel-Michael e avaliação da atividade biológica em células tumorais.** Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química - João Pessoa – PB, 2023.

AGUILERA, Laís Fernandes. **Síntese e caracterização de nanopartículas de quitosana carreando curcumina para avaliação de inativação fotodinâmica.** Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, 2024.

CAMATARI, Fabiana Oliveira dos Santos et al. **Determinação de curcuminóides e avaliação da capacidade antioxidante contra espécies reativas de Oxigênio e Nitrogênio de extratos de Curcuma longa e constituintes isolados.** Universidade Federal de Alagoas, 2017.

FIDALGO, Ana Carolina Domingues et al. **Material polimérico nanoestruturado para a liberação pH-responsiva da curcumina.** Universidade federal de santa catarina centro de ciências físicas e matemáticas departamento de química programa de pós-graduação em química, 2022.

PEREIRA, L. D. A. **O potencial nutracêutico da curcumina da Curcuma longa Linn no tratamento do câncer. 44f.** Trabalho de Conclusão de Curso. Graduação em Farmácia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Campus Realengo, Rio de Janeiro, RJ, 2020.

REUTER, S. et al. **Epigenetic changes induced by curcumin and other natural compounds.** *Genes & Nutrition*. v. 6, n. 2, p. 93-108, 2011.

ROSNER, R. F., & Olleotti, L. (2018). **EFEITOS DA CURCUMINA EM CÉLULAS TUMORAIS.** *Revista Saúde E Desenvolvimento*, 12(12), 30–31. Recuperado de <https://www.revistasuninter.com/revistasaudef/index.php/saudeDesenvolvimento/article/view/945>

SELINGER, Vitória Brunel et al. Os efeitos da curcumina sobre parâmetros cognitivos, comportamentais e inflamatórios na doença de Alzheimer: uma revisão de literatura. **RBONE-Revista Brasileira de Obesidade, Nutrição e Emagrecimento**, v. 18, n. 115, p. 842-854, 2024.

SUETH-SANTIAGO, Vitor et al. **Curcumina, o pó dourado do açafrão-da-terra: introspecções sobre química e atividades biológicas.** *Química Nova*, v. 38, n. 4, p. 538-552, 2015. doi.org/10.5935/0100-4042.20150035

SCHLICHTING, Layla et al. **Caracterização e avaliação de eficácia de um sistema auto nanoemulsionável com curcumina.** 2022.

Agradecimentos

O autor Diogo Monteiro agradece ao CNPq e UNIVAP pela bolsa de estudo no programa de Pós-graduação em Física e Astronomia. Os autores agradecem ao CNPq, o suporte financeiro concedido por meio do projeto nº 302158/2022-7.