



## EXPLORAÇÃO ELETROQUÍMICA DA CURCUMINA: AVALIAÇÃO COMPARATIVA COM ANTIOXIDANTES CLÁSSICOS

Erik A.B. Guedes<sup>1</sup>; Isabelle R.S. Gama<sup>2</sup>; Elaine L.S.S. Mendonça<sup>2</sup>; André F.A. Xavier<sup>1</sup>; Rayane C.M. Nascimento<sup>1</sup>; Wanderson Silva<sup>3</sup>; Jadriane A. Xavier<sup>1</sup>; Marília O.F. Goulart<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química e Biotecnologia- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL.

<sup>2</sup> Faculdade de Nutrição- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL.

<sup>3</sup> Centro de Ciências da Natureza –Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI.

**Palavras-Chave:** Oxirredução, Produtos Naturais, Voltametria Cíclica.

### Introdução

Os compostos fenólicos têm ganhado destaque por suas atividades biologicamente ativas, associadas aos metabólitos secundários sintetizados pelas plantas em resposta a agressões externas. Esses compostos desempenham, principalmente, funções anti-inflamatórias e antioxidantes, sendo estas comumente avaliadas por ensaios fotométricos. Contudo, métodos alternativos, como a voltametria cíclica, também podem ser empregados, permitindo a análise dos antioxidantes com base em seu potencial de oxirredução (XAVIER *et al.*, 2017; SILVA, 2019; LEAL *et al.*, 2020; MASEK *et al.*, 2013).

A curcumina é um polifenol natural, presente nos rizomas da *Curcuma longa*, também conhecida como açafrão, amplamente reconhecido por suas propriedades medicinais, é um antioxidante de grande relevância científica. Além dele, o ácido ascórbico, cafeico, ferúlico, o ácido gálico e quercetina também são compostos fenólicos já conhecidos e que atuam nos mecanismos do sistema redox do organismo, ajudando a prevenir e reduzir o estresse oxidativo (EO) celular causado pelo acúmulo de espécies reativas de oxigênio (ERO's) e radicais livres (MASEK *et al.*, 2013; SEHRISH & HAROON, 2017; PANDIAN *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2023).

Esse estresse no sistema redox altera o equilíbrio da homeostase e gera compostos como o ânion superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), óxido nítrico ( $NO^*$ ) e radical hidroxila ( $HO^*$ ), que interrompem a sinalização redox e danificam biomoléculas, contribuindo para disfunções celulares. Quando em excesso no organismo, esses compostos desencadeiam uma série de mecanismos patogênicos, mas podem ser estabilizados e reduzidos com o auxílio de biomoléculas, como os polifenóis (PANDIAN *et al.*, 2019; FERNANDES *et al.*, 2019; SIES *et al.*, 2017).

Acredita-se que a atividade biológica da curcumina e de outros polifenóis derive de suas notáveis propriedades antioxidantes, principalmente devido à presença de grupos hidroxila, que facilitam a formação de quinonas e aprimoram o sistema de ressonância molecular, permitindo a captura eficiente de radicais livres em sistemas redox (MASEK *et al.*, 2013). Esses potenciais podem ser avaliados por meio de técnicas eletroquímicas, amplamente utilizadas na determinação de analitos farmacológicos e em fluidos biológicos, oferecendo uma alternativa

sensível e de baixo custo para a detecção de moléculas orgânicas. A voltametria cíclica, em particular, é empregada para a caracterização dos sistemas eletroativos envolvidos nesses processos redox (MASEK *et al.*, 2011; WUDARSKA *et al.*, 2013).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar eletroquimicamente a curcumina (CC) por meio da técnica de voltametria cíclica, visando identificar possíveis comportamentos redox, comparando seus resultados com outros antioxidantes clássicos, como ácido ascórbico, ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido gálico e quercetina. Essa análise busca aprofundar o entendimento dos mecanismos redox de compostos polifenólicos e alcalóides, assim como suas respectivas atividades antioxidantes.

### Material e Métodos

Para a realização do estudo, a solução eletrolítica (eletrólito) usada foi  $\text{HClO}_4$  0,1 M (pH 1,2) e o eletrodo de trabalho foi um eletrodo de carbono vítreo. Antes de qualquer conjunto de experimentos, este eletrodo foi polido em uma almofada macia, com uma suspensão aquosa de alumina (diâmetro de partícula de 0,10 $\mu\text{m}$ ; 0,05 $\mu\text{m}$ ; 0,03 $\mu\text{m}$ ), enxaguado sucessivamente com água deionizada e banho no ultrassom por 2 minutos, em seguida seco em ar livre. Um fio de platina foi utilizado como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Por fim, os eletrodos foram conectados a um potenciostato  $\mu$ -Autolab (Metrohm) controlado pelo software NOVA 2.1.

Durante os experimentos eletroquímicos, a concentração inicial de curcumina, ácido ascórbico, ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido gálico e quercetina na solução eletrolítica foi definida em 0,5 mM com soluções preparadas em etanol como solvente. Os sinais foram registrados em eletrodo estacionário por voltametria cíclica (CV) com potencial de -0,5 V a 1,2 V com uma taxa de escaneamento de 50  $\text{mVs}^{-1}$ .

### Resultados e Discussão

O comportamento eletroquímico da curcumina foi avaliado por meio dos potenciais de transferência de elétrons, na qual tais potenciais de oxidação, onde Masek e colaboradores (2013) permitem analisar a capacidade de doação de elétrons da molécula. Essa capacidade é essencial para entender melhor seus mecanismos de eliminação de radicais oxidantes (PRIYADARSINI *et al.*, 2003). Além disso, conforme observado por Wudarska *et al.*, 2013, essas características podem ser monitoradas por voltametria cíclica, que revela picos de oxidação em faixas específicas de potencial via caráter adsorptivo (BARD & FAULKNER 2001). Esses picos correspondem às reações eletroquímicas dos compostos, possibilitando a compreensão dos mecanismos redox, utilizando eletrólitos de suporte para gerar picos característicos.

Os voltamogramas apresentados abaixo (Figura 1) mostram picos em ambos os ciclos na direção anódica (Pa) e catódica (Pc), respectivamente, em meio prótico de ácido perclórico (pH = 1.30). Todos os compostos analisados apresentaram picos de oxidação e redução. No caso da curcumina (CC), conforme observado na figura 1A, foi identificado um valor de Pa = 0,8 V no primeiro ciclo e Pa = 0,61-0,79 V no segundo ciclo, embora com uma redução na amplitude do pico e a formação de Pc = 0,44 V em ambos os ciclos, com um aumento mais pronunciado no segundo. Esse comportamento pode ser explicado, conforme sugerido por

Masek et al. (2013) e Wudarska et al. (2013), pela maior densidade eletrônica nos átomos de carbono do anel benzênico da curcumina, que estão ligados a grupos hidroxila. Isso indica que os grupos hidroxila nas posições são facilmente oxidados. Além disso, a formação de um produto irreversível é evidenciada pela presença de  $P_a = 0,61$  V e o aumento de  $P_c = 0,44$ V.

Para o ácido ascórbico (Figura 1B), foram observados picos em  $P_a = 0,59$  V tanto no primeiro quanto no segundo ciclo, com uma diminuição na intensidade do pico e a formação de  $P_c = 0,46$  V em ambos os ciclos, o que indica uma reação irreversível. A literatura descreve que o processo de oxidação do ácido ascórbico resulta na formação de ácido desidroascórbico, sendo este um processo irreversível (FORNARO & COICHEV, 1998; ROSA et al., 2007; NOGUEIRA, 2011; ARAÚJO, 2017). Além disso, observou-se que o pico do segundo ciclo foi menor que o do primeiro, evidenciando a facilidade de oxidação do composto, o que reforça sua característica antioxidante, conforme citado por Silva (2019).

O ácido cafeico (Figura 1C) apresentou picos em  $P_a = 0,60$  V e  $P_c = 0,50$  V, com reversibilidade em ambos os ciclos. Esses resultados indicam a oxidação da hidroquinona em quinona, envolvendo a transferência de dois elétrons e dois prótons. Um aspecto importante observado foi a manutenção da intensidade de corrente após o segundo ciclo, o que sugere que a espécie não se adsorve na superfície do eletrodo. Resultados semelhantes são relatados na literatura, sugerindo que, durante a etapa de oxidação, as hidroxilas ligadas ao anel aromático são convertidas em carbonilas, enquanto na etapa de redução, essas hidroxilas são restauradas (HAPIOT et al., 1996; HOTTA et al., 2002; ZAMARCHI, 2019).

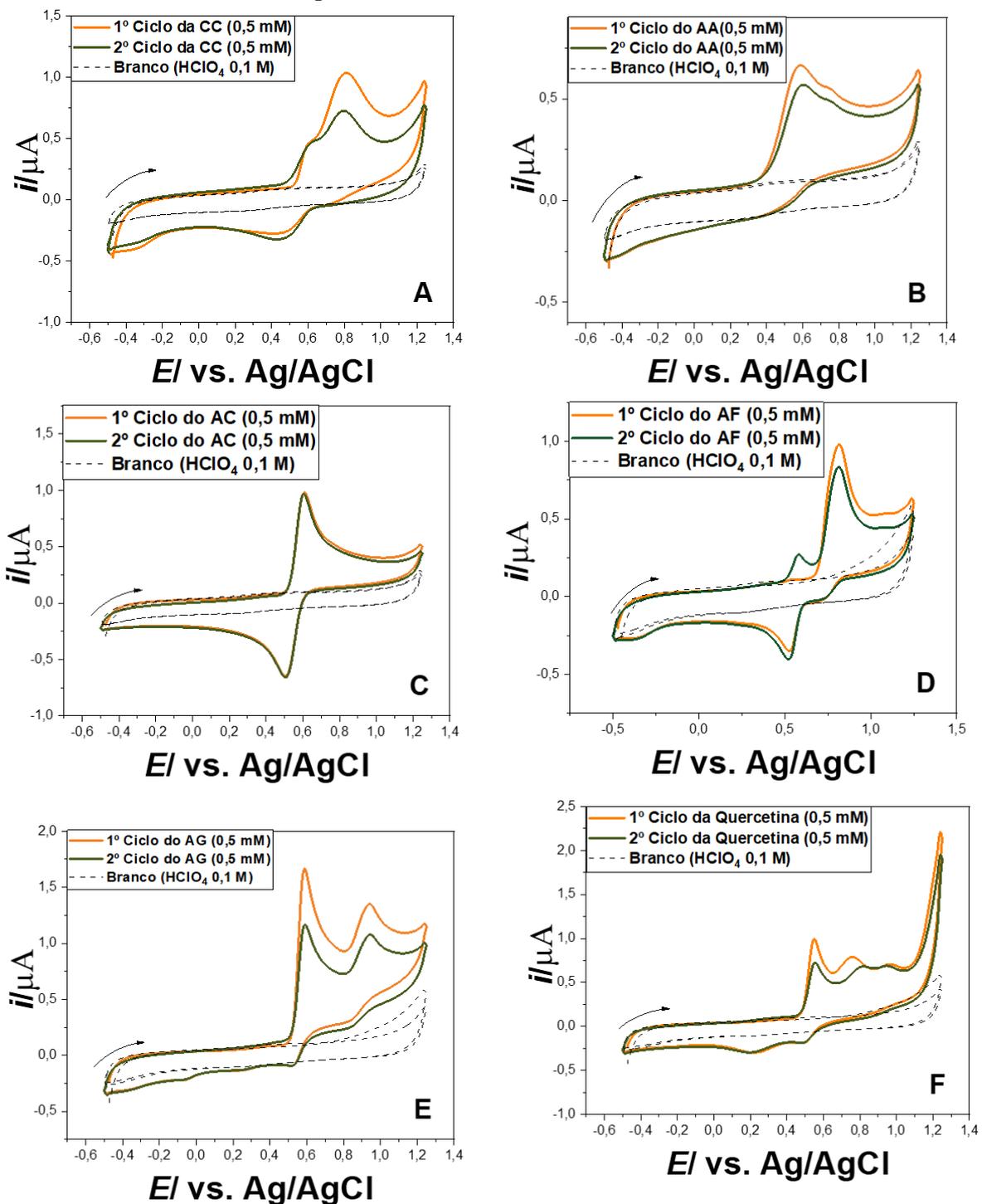
Para o ácido ferúlico (Figura 1D) o primeiro ciclo apresentou  $P_a = 0,81$ V e  $P_c = 0,53$ V, Já no segundo ciclo, apresentou 2 picos no  $P_a = 0,57$ - $0,81$ V com formação e deslocamento no primeiro. Para  $P_c = 0,52$ V com um aumento de pico, demonstrando uma pequena reversibilidade. Segundo Da Silva (2017), isso pode ser indicativo da redução das espécies formadas na superfície do eletrodo após a oxidação do composto, levando a diminuição da área eletroativa livre. Além disso, no segundo ciclo de varrimento é possível observar novos picos, tanto de oxidação quanto de redução, evidenciando a reversibilidade no processo redox do produto de oxidação.

Para o ácido gálico (Figura 1E), foi observado no primeiro ciclo  $P_a = 0,84$ - $0,51$ V. No segundo ciclo, apresentou valores de  $P_a = 0,58$ - $0,94$ V e  $P_c = 0,83$ - $0,52$ V, já no segundo ciclo houve apenas redução do pico de  $P_a$  e um aumento no primeiro pico de  $P_c = 0,94$ V. O mecanismo de oxidação do ácido gálico pode sugerir a formação do radical semiquinona (primeiro pico), seguido da oxidação para sua forma quinona (segundo pico), ambos envolvem a perda de um próton e um elétron (SOUZA et al., 2012).

A quercetina (Figura 1F), apresentou em seu voltamograma 3 picos no primeiro ciclo  $P_a = 0,55$ - $0,75$ - $0,97$ V e dois picos no  $P_c = 0,5$ - $0,2$ V, com  $P_c$  iguais para ambos os ciclos. No segundo ciclo,  $P_a = 0,55$ V- $0,81$ - $0,95$ V com redução no primeiro e deslocamento no segundo e terceiro pico, demonstrando ser uma reação não reversível, mas com uma modificação sem sua dissociação. De acordo com a literatura, os picos de oxidação encontrados são sugestivos de maior nucleofilicidade da espécie, associada a sua atividade antioxidante que é

termodinamicamente favorecida pelo pH ácido (TIMBOLA, *et al.* 2006; SOKOLOVÁ *et al.*, 2012; CASTRO *et al.*, 2020).

**Imagem 1.** Voltamogramas de eletro-oxidação de compostos fenólicos no eletrodo de Pt. de (A) Curcumina (CC); (B) ácido ascórbico (AA); (C) ácido caféico (AC); (D) ácido ferúlico (AF); (E) ácido gálico AG; e (F) quercetina. Voltamograma 1ª Cíclico (Laranja), voltamograma 2ª Cíclico (verde) – registrado no eletrólito de suporte;  $c = 5,0 \times 10^{-3}$  M em 0,1 M HClO<sub>4</sub> em acetonitrila,  $\nu = 50$  mVs<sup>-1</sup> nos potenciais de varredura de -0,5 V a 1,2 V.





## Conclusões

A partir das correntes e potenciais associados aos picos anódicos e catódicos, foi possível avaliar tanto as características eletroquímicas quanto o potencial antioxidante dos compostos analisados. Dessa forma, os métodos eletroquímicos demonstram ser eficazes para a análise quantitativa da capacidade de doação de elétrons desses compostos.

Com base nos perfis voltamétricos observados, o ácido ascórbico destacou-se como o composto com maior atividade antioxidante. No caso do ácido cafeico e do ácido gálico, foi possível inferir a formação de quinonas durante o processo de oxidação, enquanto a piperina apresentou a formação de um composto do tipo diona.

Além disso, observou-se uma semelhança nos processos de oxidação do ácido ferúlico, curcumina e ácido cafeico, exibindo um mecanismo reversível de oxirredução, caracterizado pela transferência de dois elétrons e dois prótons. Nos voltamogramas, tal como ocorre com o ácido ascórbico e o ácido gálico, verificou-se uma diminuição do pico anódico no segundo ciclo, o que pode ser atribuído à oxidação dos produtos e à sua subsequente adsorção na superfície do eletrodo.

## Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pelos órgãos de fomento CAPES, CNPq, FAPEAL, UFAL e LEEO. Os autores agradecem o apoio científico.

## Referências

- ARAUJO, K. R. O. Estudo da determinação de ácido ascórbico em solução utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion®. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 236, 503.
- CASTRO, G. S. et al. Estudo eletroquímico dos flavonóides: quercetina e naringenina. *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação*. 20 (1), 2020.
- DA SILVA L.V. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em nanotubos de carbono e polímeros de ácido ferúlico e capsaicina para detecção e quantificação de 3-nitro-L-Tirosina epinefrina e dopamina. Tese do programa de pós graduação em química e biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas. 2017.
- FERNANDES, L. A. Antioxidantes naturais para aplicação em alimentos. Conclusão de Curso (Graduação). Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Uberlândia, 2019.
- FORNARO, A.; COICHEV, Nina. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. *Química Nova*, 21(5), 1998.
- HAPIOT, P. et al. Oxidation of caffeic acid and related hydroxycinnamic acids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 405 (1/2): 169-176, 1996.
- HOTTA, H. et al. Mechanistic study of the oxidation of caffeic acid by digital simulation of cyclic voltammograms. *Analytical Biochemistry*, 303 (1): 66-72, 2002. .



LEAL, A. E. B. P. et al. Determination of phenolic compounds, in vitro antioxidant activity, and characterization of secondary metabolites in different parts of *Passiflora cincinnata* by HPLC-DAD-MS/MS analysis. *Natural Product Research*, 2020.

MASEK, A.; CHRZESCIJANSKA, E.; ZABORSKI, M. Characteristics of curcumin using cyclic voltammetry, UV-vis, fluorescence and thermogravimetric analysis. *Electrochimica Acta*, v. 107, p. 441–447, 2013.

MASEK, A.; ZABORSKI, M.; CHRZESCIJANSKA, E. Electrooxidation of flavonoids at platinum electrode studied by cyclic voltammetry. *Food Chemistry*, v. 127, n. 2, p. 699, 2011.

NOGUEIRA, Fernanda dos Santos. Teores de ácido L-ascórbico em frutas e sua estabilidade em sucos. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2011.

PANDIAN, K.; MOHANA S.D.; RUDRA S.P. et al. Voltammetric determination of caffeic acid by using a glassy carbon electrode modified with a chitosan-protected nanohybrid composed of carbon black and reduced graphene oxide. *Microchimica Acta*, v. 186, p. 54, 2019.

PRIYADARSINI, K. I. et al. MOHAN, H. Role of phenolic O-H and methylene hydrogen on the free radical reactions and antioxidant activity of curcumin. *Chemical Physics Letters*, v. 35, n. 5, p. 475–484, 2003.

ROSA, J. S. et al. Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 4 (27): 837-846, 2007.

SEHRISH, R.; HAROON, K. Advances in antioxidant potential of natural alkaloids. *Current Bioactive Compounds*, v. 13, n. 2, p. 101-108, 2017.

SILVA, A. C. da. Determinação voltamétrica de ácidos orgânicos em sucos utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto (II) associado à calibração de segunda ordem. 2019. 95 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós- Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

SOUZA, Renata Beraldo Alencar de. Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando eletrodo de diamante dopado com boro. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

SOKOLOVÁ, R. et al. The oxidation of natural flavonoid quercetin. *Chemical Communications*, 48 (28): 3433-3435, 2012.

TIMBOLA, A. K. et al. Electrochemical Oxidation of Quercetin in Hydro-Alcoholic Solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (1): 139-148, 2006.

WUDARSKA, E.; CHRZESCIJANSKA, E.; KUSMIEREK, E.; RYNKOWSKI, J. Voltammetric studies of acetylsalicylic acid electrooxidation at platinum electrode. *Electrochimica Acta*, v. 93, p. 189, 2013.

XAVIER, J. A. et al. Polyphenol profile by uhplc-ms/ms, anti-glycation, antioxidant, and cytotoxic activities of several samples of propolis from the northeastern semi-arid region of Brazil. *Pharmaceutical Biology*, v. 55, n. 1, p. 1884–1893, 2017.

ZAMARCHI, F. Eletrodo de pasta de carbono modificado com polietilenoimina para detecção de ácido cafeico. Relatório (Estágio). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

ZHANG, J.; FU, Y.; LI, L.; YAN, L.; WU, X.; LEI, C. Ratiometric electrochemical determination of ascorbic acid using a copper nanoparticle@resin nanosphere (CuNPs@RNS) modified glassy carbon electrode (GCE) by differential pulse voltammetry (DPV). *Analytical Letters*, v. 56, n. 16, p. 2649–2660, 2023.