

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PEDRO HENRIQUE DONDORI ZARAMELLA

**SÍNTESE E ESPECTROSCOPIA APLICADA NA CARACTERIZAÇÃO DE
COMPLEXOS DE CURCUMINA COM ÍONS METÁLICOS**

Uberlândia

2024

PEDRO HENRIQUE DONDORI ZARAMELLA

**SÍNTESE E ESPECTROSCOPIA APLICADA NA CARACTERIZAÇÃO DE
COMPLEXOS DE CURCUMINA COM ÍONS METÁLICOS**

Versão original

Tese apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia para obtenção do título de Doutor
em Física pelo Programa de Pós-graduação
em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Uberlândia

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

Z36
2024

Zaramella, Pedro Henrique Dondori, 1996-
Síntese e espectroscopia aplicada na caracterização de complexos de
curcumina com íons metálicos [recurso eletrônico] / Pedro Henrique
Dondori Zaramella. - 2024.

Orientador: Alexandre Marletta.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
Pós-graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.5005>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. I. Marletta, Alexandre, 1970-, (Orient.). II. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco
Bibliotecário-Documentalista - CRB-6/3408



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Doutorado				
Data:	Vinte de dezembro de 2024	Hora de início:	09:06	Hora de encerramento:	12:48
Matrícula do Discente:	12013FIS003				
Nome do Discente:	Pedro Henrique Dondori Zaramella				
Título do Trabalho:	<i>Síntese e espectroscopia aplicada na caracterização de complexos de curcumina com íons metálicos.</i>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Síntese e desenvolvimento de materiais avançados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Gustavo Foresto Brito de Almeida- INFIS/UFU, Jader de Souza Cabral - INFIS/UFU, Fernando Henrique Cristovan - UFJ, Roberto Shigueru Nobuyasu Júnior - UNIFEI e Alexandre Marletta - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Alexandre Marletta, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Henrique Cristovan, Usuário Externo**, em 20/12/2024, às 14:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/12/2024, às 14:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jader de Souza Cabral, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/12/2024, às 15:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/12/2024, às 07:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Shigueru Nobuyasu Junior, Usuário Externo**, em 23/12/2024, às 08:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5935594** e o código CRC **DFBDC84E**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, que sempre esteve presente com apoio durante toda essa jornada. Agradeço, em especial, aos meus pais, Márcia e Benedito, pelo exemplo de dedicação e pelos ensinamentos que levaram a este momento. À Clara, minha companheira, meu muito obrigado por estar ao meu lado durante toda essa caminhada. Aos meus amigos Danilo e Pedro pela amizade de todos esses anos.

Gostaria de agradecer também aos colegas do GEM, Bruno e Giovani, pelo companheirismo e pelas contribuições que enriqueceram o trabalho. Ao professor Alexandre Marletta, por aceitar ser meu orientador e por seu apoio tanto no lado acadêmico quanto nas conversas sobre carreira. Ao professor Erick, pelo suporte, pelas trocas de conhecimento e pela amizade construída ao longo do tempo.

Registro também minha gratidão ao professor Fernando Cristovan e ao Weligton de Oliveira, pelo auxílio na parte química deste projeto. Por fim, agradeço às agências de fomento FAPEMIG e CAPES, que tornaram possível a realização deste trabalho.

RESUMO

ZARAMELLA, Pedro Henrique Dondori. **Síntese e espectroscopia aplicada na caracterização de copmplexos de curcumina com íons metálicos**. 2024. 76 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

Este estudo investigou as propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos metálicos baseados em curcumina (CurcZn, CurcPb e CurcCa) utilizando espectroscopias Raman, FTIR, absorção óptica, fotoluminescência e elipsometria de emissão. Os resultados evidenciaram interações significativas entre os grupos oxigenados centrais da curcumina e os metais, com variações entre os complexos. As análises Raman e FTIR identificaram deslocamentos nos modos vibracionais, especialmente nos grupos enol e C=O, confirmando a coordenação metálica. Entretanto foi visto também que a complexação da amostra CurcCa não ocorreu de forma satisfatória. Os espectros de absorção óptica mostraram mudanças nas posições dos picos e o aparecimento de ombros, indicando alterações na densidade eletrônica e na geometria molecular. As medidas de fotoluminescência destacaram modificações sutis nos máximos de emissão devido a transições eletrônicas induzidas pelos metais. Como destaque temos a nova técnica de elipsometria de emissão aliada a campos magnéticos aplicados, onde temos uma visão final da variação dos parâmetros de Stokes em função da variação do campo magnético aplicado. Isso nos revelou efeitos magneto-ópticos distintos para os complexos: CurcZn apresentou uma mudança na direção preferencial de polarização emitida, enquanto CurcPb e CurcCa tiveram um aumento da porcentagem de luz polarizada em sua direção preferencial. Com isso ressaltamos o impacto das interações metal-curcumina nas propriedades ópticas e uma nova técnica.

Palavras-chaves: curcumina, complexos, espectroscopia óptica.

ABSTRACT

ZARAMELLA, Pedro Henrique Dondori. **Synthesis and Spectroscopy Applied in the Characterization of Curcumin Complexes with Metal Ions**. 2024. 76 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

This study investigated the structural and spectroscopic properties of metal-based complexes derived from curcumin (CurcZn, CurcPb, and CurcCa) using Raman spectroscopy, FTIR, optical absorption spectroscopy, photoluminescence, and emission ellipsometry. The results revealed significant interactions between the central oxygenated groups of curcumin and the metals, with variations observed among the complexes. Raman and FTIR analyses identified shifts in vibrational modes, particularly in the enol and C=O groups, confirming metal coordination. However, it was also observed that the complexation of the CurcCa sample did not occur satisfactorily. The optical absorption spectra showed changes in peak positions and the appearance of shoulders, indicating alterations in electron density and molecular geometry. Photoluminescence measurements highlighted subtle changes in emission maxima due to metal-induced electronic transitions. Notably, the new technique of emission ellipsometry combined with applied magnetic fields provided a final perspective on the variation of Stokes parameters as a function of the applied magnetic field. This revealed distinct magneto-optical effects for the complexes: CurcZn exhibited a change in the preferred direction of emitted polarization, while CurcPb and CurcCa showed an increase in the percentage of polarized light in their preferred direction. Thus, we emphasize the impact of metal-curcumin interactions on optical properties and the introduction of a novel technique.

Keywords: curcumin, complexes, optical spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de rizoma e curcumina em pó.	14
Figura 2 – Estrutura química da curcumina apresentando suas duas formas referentes à tautomeria. A forma keto (a) e enol (b).	15
Figura 3 – Representação das unidades presentes na molécula de curcumina susceptíveis a modificação.	16
Figura 4 – Representação da distribuição das áreas de pesquisa em curcumina ^[1] (modificado).	17
Figura 5 – Diagrama de Perrin-Jablonski, ilustrando os possíveis processos de transição sofridos por um elétron em uma molécula.	19
Figura 6 – Ilustração de uma luz elipticamente polarizada e suas relações geométricas.	22
Figura 7 – Ilustração dos componentes para obtenção dos parâmetros de Stokes experimentalmente.	23
Figura 8 – Diferentes mecanismos de espalhamento ^[2] . (modificado)	29
Figura 9 – Esquema simplificado do funcionamento de um interferômetro de Michelson.	31
Figura 10 – Esquema experimental do funcionamento do espectrofotômetro usado para realização das medidas de AO.	37
Figura 11 – Esquema experimental ilustrando como foi montado o experimento de fotoluminescência.	38
Figura 12 – Esquema experimental ilustrando como foi montado o experimento de Elipsometria de Emissão.	38
Figura 13 – Projeto de porta cubeta que acomoda dois ímãs de neodímio, feito com uma impressora 3D e utilizada nas medidas de elipsometria com campo magnético.	39
Figura 14 – Espectros Raman para todas as amostras.	41
Figura 15 – Espectro Raman de Curcumina e CurcZn normalizados e sobrepostos. .	43
Figura 16 – Espectro Raman de Curcumina e CurcPb normalizados e sobrepostos. .	44
Figura 17 – Espectro Raman de Curcumina e CurcCa normalizados e sobrepostos. .	45
Figura 18 – Imagem feita pelo microscópio do aparelho Raman, complexo CurcCa (à esq.) e complexo CurcPb (à dir.), vistos com 10x de magnificação. .	46

Figura 19 – Espectro de FTIR de Curcumina e complexos sobrepostos.	47
Figura 20 – Espectro de absorção normalizado de curcumina e complexos em DMSO.	49
Figura 21 – Espectro de emissão normalizado de curcumina e complexos em DMSO.	50
Figura 22 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros S1, S2 e S3 para a curcumina.	51
Figura 23 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros p, g e r para a curcumina.	52
Figura 24 – Processo de deconvolução do espectro Raman da Curcumina, parte 1.	64
Figura 25 – Processo de deconvolução do espectro Raman da Curcumina, parte 2.	64
Figura 26 – Imagem feita pelo microscópio do aparelho Raman, complexo CurcZn visto com 10x de magnificação.	65
Figura 27 – Espectro de FTIR para a curcumina pura.	66
Figura 28 – Espectro de FTIR do complexo CurcZn.	66
Figura 29 – Espectro de FTIR do complexo CurcPb.	67
Figura 30 – Espectro de FTIR do complexo CurcCa.	67
Figura 31 – Espectro de FTIR do acetato de cálcio.	68
Figura 32 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros S1, S2 e S3 para CurcZn.	69
Figura 33 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros p, g e r para CurcZn.	69
Figura 34 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros S1, S2 e S3 para CurcPb.	69
Figura 35 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros p, g e r para CurcPb.	70
Figura 36 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros S1, S2 e S3 para CurcCa.	70
Figura 37 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros p, g e r para CurcCa.	70
Figura 38 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S1, de todas as amostras.	71
Figura 39 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S2, de todas as amostras.	71

Figura 40 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S3, de todas as amostras.	72
Figura 41 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros g, de todas as amostras.	72
Figura 42 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros p, de todas as amostras.	73
Figura 43 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros r, de todas as amostras.	73
Figura 44 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S1, de todas as amostras.	74
Figura 45 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S2, de todas as amostras.	74
Figura 46 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S3, de todas as amostras.	75
Figura 47 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros g, de todas as amostras.	75
Figura 48 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros p, de todas as amostras.	76
Figura 49 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros r, de todas as amostras.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela explicitando o significado de cada um dos parâmetros de Stokes para elipsometria de emissão.	20
Tabela 2 – Tabela contendo o nome, número CAS, fórmula e peso molecular de diferentes acetatos.	34
Tabela 3 – Tabela com os nomes e abreviações dos diferentes complexos.	35
Tabela 4 – Distância e campo magnético relacionados com cada uma das posições dos ímãs no porta amostra.	40
Tabela 5 – Tabela relacionando cada número de onda encontrado com seu significado físico para o espectro Raman da curcumina.	42
Tabela 6 – Frequências de vibração obtidas por FTIR para os compostos analisados.	47
Tabela 7 – Área da curva para diferentes parâmetros e posições dos ímãs para amostra de curcumina.	53
Tabela 8 – Área da curva para diferentes parâmetros e posições dos ímãs para amostra CurcZn.	54
Tabela 9 – Área da curva para diferentes parâmetros e posições dos ímãs para amostra CurcPb.	55
Tabela 10 – Área da curva para diferentes parâmetros e posições dos ímãs para amostra CurcCa.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	Absorção óptica
BS	Beam splitter
CAS	<i>Chemical abstrac service</i> (serviço de resumos de química)
CCD	<i>Charged coupled device</i> (dispositivo de carga acoplada)
CurcCa	Curcumina + Acetado de cálcio
CurcPb	Curcumina + Acetado de chumbo
CurcZn	Curcumina + Acetado de zinco
Curc	Curcumina
CP	Computador
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DT	Detector
E1, E2	Espelhos
E_f	Espelho fixo
E_m	Espelho móvel
F	Filtro de intensidade
FS	Fenda de saída
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
GEM	Grupo de espectroscopia de materiais
GR	Grade de difração
IC	Conversão interna

INFIS	Instituto de Física
IQ	Instituto de Química
ISC	Conversão inter sistema
L1, L2	Lentes
LAMP	Lâmpada
LSR	Laser
mmol	Milimol
ml	Mililitro
mT	Militesla
P1, P2	Polarizadores
PA	Porta amostra
pH	Potencial hidrogeniônico
PL	<i>Photoluminescence</i> (fotoluminescência)
S_i	Estados singleto
T_i	Estados tripleto
RV	Relaxação vibracional
SPEC	Espectrofotômetro
UFU	Universidade Federal de Uberlândia

LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{E}$	Vetor campo elétrico
G	Fator de correção
g	Fator de assimetria
h	Constante de Planck
r	Fator de anisotropia
P	Grau de polarização
$\vec{P}$	Vetor polarização
S_0, S_1, S_2, S_3	Parâmetros de Stokes
q	coordenada generalizada
α	Polarizabilidade da molécula
δ	Diferença de fase
ψ	Ângulo de orientação
λ	Comprimento de onda
χ	Elipsidade

SUMÁRIO

1	Introdução	14
2	Fundamentação Teórica	18
2.1	Transições eletrônicas	18
2.2	Elipsometria de emissão	19
2.2.1	Determinando os parâmetros de Stokes de forma experimental . . .	23
2.3	Espectroscopia Raman	27
2.4	FTIR	30
3	Materiais e métodos	33
3.1	Síntese dos complexos de curcumina e metais	33
3.1.1	Solubilização da Curcumina	33
3.1.2	Solubilização dos Acetatos de metais	34
3.1.3	Síntese dos complexos	34
3.2	Métodos	36
3.2.1	Espectroscopia Raman	36
3.2.2	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	36
3.2.3	Absorção óptica	36
3.2.4	Fotoluminescência	37
3.2.5	Elipsometria de emissão	38
4	Resultados e discussões	41
4.1	Espectroscopia Raman	41
4.2	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	46
4.3	Absorção Óptica	48
4.4	Fotoluminescência	50
4.5	Elipsometria de emissão	51
5	Conclusão	56
	Referências	59

Apêndice A – Deconvolução Raman	64
Apêndice B – Imagem de microscópio do complexo CurcZn	65
Apêndice C – Espectros de FTIR	66
Apêndice D – Gráficos gerais de elipsometria de emissão	69
Apêndice E – Gráficos de área de elipsometria de emissão	71
Apêndice F – Gráficos de ponto de máximo na elipsometria de emissão	74

1 INTRODUÇÃO

A curcumina, ou (1E,6E)-1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene-3,5-dione, é um composto proveniente do arbusto conhecido como Cúrcuma Longa, mais especificamente de seu rizoma. Após ser moído e desidratado, o rizoma toma a forma de um pó com coloração alaranjada conhecido como açafrão-da-terra, ou tumérico, que, entre outros compostos, é constituído de 2-8% em seu total de massa por curcumina [3, 4, 5]. A Figura 1^[6] nos mostra como são encontrados o rizoma e a curcumina em pó.



Figura 1 – Exemplo de rizoma e curcumina em pó.

O consumo da curcumina na forma de açafrão-da-terra é datado desde o século I d.C., e suas propriedades aliadas à medicina são consideradas e utilizadas desde a antiguidade até os dias atuais [7, 8]. Entretanto, foi a partir do século XIX d.C. que esta molécula foi isolada e passou a estar presente em artigos científicos que relatam suas propriedades na medicina [3, 4, 5, 9, 10]. Dentre as características e propriedades medicinais relacionadas à curcumina estão: antitumoral, antimicrobial, anti-inflamatória, anti-oxidante, anti-hepatotóxica, antiviral, anti-Alzheimer e anti-psoríase [4, 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

A molécula curcumina pode ser encontrada em duas formas tautoméricas, como apresentado na Figura 2. O tautomerismo da curcumina envolve a interconversão entre duas formas estruturais principais: a keto e a enol.

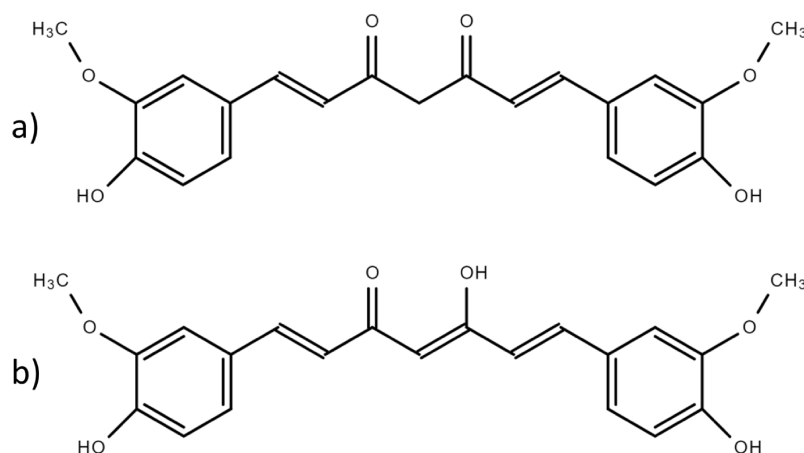


Figura 2 – Estrutura química da curcumina apresentando suas duas formas referentes à tautomeria. A forma keto (a) e enol (b).

Em solução, a forma enol é geralmente mais estável devido à formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular e à maior conjugação eletrônica proporcionada pela planaridade da molécula ^[4]. Esse equilíbrio tautomérico é influenciado por fatores como a polaridade do solvente, pH e temperatura, sendo a forma enol predominante em condições específicas, como em solventes aquosos de maior polaridade^[4]. A prevalência da forma enol tem implicações importantes nas propriedades químicas e biológicas da curcumina, aumentando sua atividade antioxidante e capacidade de ligação a metais, o que potencializa suas propriedades terapêuticas, como atividades anti-inflamatórias e antitumorais.

Apesar de suas interessantes propriedades médicas, a curcumina sofre com um problema envolvendo seu processo metabólico no corpo humano que merece atenção. Devido à sua baixa biodisponibilidade, em sua maior parte pela baixa solubilidade em água, acarretando baixa absorção no organismo, rápida metabolização hepática e eliminação, a concentração da curcumina no organismo é baixa e seus efeitos dependem da sua forma de administração, podendo ser tanto por via oral quanto por cremes tópicos ^[4, 12, 18]. Como forma de aumentar a biodisponibilidade da curcumina, foram testados alguns métodos como a adição de alguns aldeídos de cadeia aromática, encapsulação da molécula e complexação com o uso de partículas cerâmicas ou metálicas, entre outros processos ^[5, 10, 16]. Esses processos de modificação molecular nos trazem também novos materiais a serem estudados do ponto de vista físico.

As mais diversas formas de promover os mecanismos de ação da curcumina englobam a adição ou modificação das partes de sua cadeia. Para explorarmos estes mecanismos, temos unidades moleculares específicas na curcumina suscetíveis a variação, podendo

citar, por exemplo, a diacetilcurcumina e o complexo formado pela curcumina com a etilenodiamina, que apresentam respectivamente modificações nas ramificações laterais e na cadeia central de sua molécula [4, 19].

A Figura 3 apresenta as três unidades da molécula que são alvo de modificações em estudos científicos. Cada unidade promove um tipo de mecanismo de ação diferente quando modificada. As unidades C são as unidades alvo de modificações com objetivo de se obter propriedades antioxidantes utilizando de adição de aldeídos, como já mencionado [4, 20]. Já a unidade de cadeia B, quando passa a abrigar um anel de 5 ou 6 átomos de carbono se mostra útil na atividade antitumoral [4, 21]. Em sua unidade A a molécula apresenta um grande potencial ligante para metais devido à distância adequada entre os oxigênios centrais [4, 5, 15, 16].

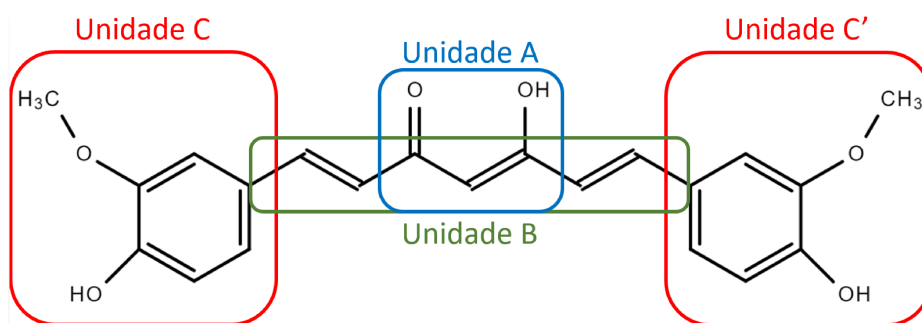


Figura 3 – Representação das unidades presentes na molécula de curcumina susceptíveis a modificação.

Além das já citadas ramificações que vêm sendo exploradas no campo da saúde, essas novas derivações nos trazem também aplicações no ramo da física, em sensores de outras moléculas e/ou elementos químicos [22, 1, 23], e recentemente o desdobramento de pesquisas em propriedades ópticas [23, 24]. Essa necessidade de modificação molecular na curcumina, ou seja, sua funcionalização, pode nos trazer um novo material, como uma ligação organometálica através da modificação da subunidade A, formando um complexo de curcumina e um metal. Sendo assim, estes novos materiais, que são sintetizados pela necessidade de funcionalização, carecem de caracterização e podem conter valiosas propriedades ópticas a serem exploradas, como podemos ver na Figura 4, nos mostrando que os estudos além da área médica ainda somam a minoria da distribuição de aplicações à partir da curcumina.

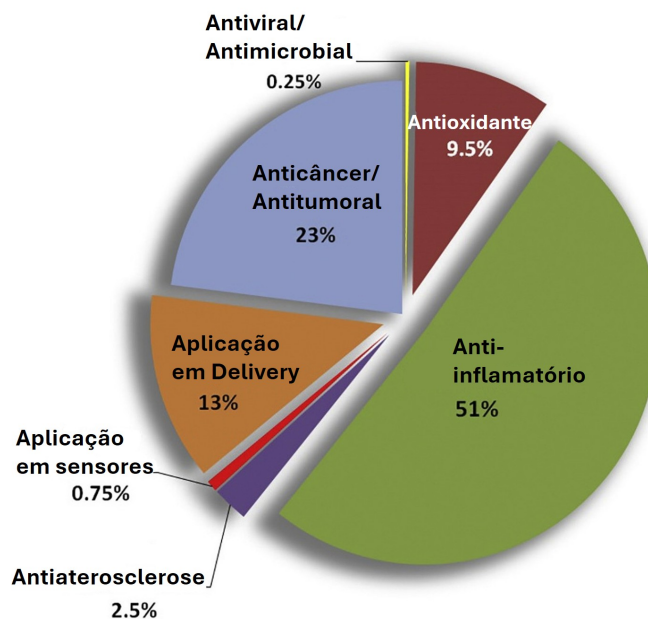


Figura 4 – Representação da distribuição das áreas de pesquisa em curcumina ^[1] (modificado).

Os metais que mais possuem volume na literatura nos complexos com curcumina são o zinco, cobre, manganês e o rutênio ^[5]. Nestes materiais, encontramos possíveis rotas de síntese dos complexos, informações sobre as solubilidades dos complexos e alguns resultados in-vitro para algumas das características médicas citadas. Dessa forma, o baixo número de estudos que exploram este tipo de complexo em termos da interação da radiação com a matéria torna este estudo essencial para a compreensão dos seus mecanismos e poderá lançar nova luz sobre a exploração da curcumina dentro das aplicações mencionadas. Neste estudo, usamos os metais zinco, chumbo e cálcio para a complexação com a curcumina, seguindo a proposta de uma análise espectroscópica, traçando também as possíveis características estruturais dos complexos, verificando o produto da rota de síntese escolhida, ou seja, qual subunidade da molécula estamos modificando. As técnicas utilizadas foram a absorção óptica, fotoluminescência, espectroscopia Raman, FTIR e também a elipsometria de emissão, na qual damos destaque por inserirmos um campo magnético que interage com a amostra durante as medidas, tentando induzir e analisar efeitos magneto-ópticos nas moléculas, mostrando a primeira contribuição teórica de um estudo dos parâmetros de Stokes sob efeito de um campo magnético variável.

Com isso, produzimos informações relevantes sobre a rota de síntese, estrutura molecular pós síntese, características ópticas e potenciais estudos futuros desse complexo, juntamente com a introdução de uma nova técnica que tenta induzir e avaliar efeitos magneto-ópticos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Quando tratamos de transições eletrônicas em moléculas poliatômicas, estas acontecem na promoção de um elétron de um orbital molecular no estado fundamental para um estado desocupado de mais alta energia, consequência da absorção de um fóton, de forma que nesta nova configuração a molécula encontra-se em um estado excitado.

Neste processo de transição temos os chamados orbitais ligantes π e σ , produtos da sobreposição de orbitais atômicos, e seus chamados anti-ligantes correspondentes, neste caso π^* e σ^* . A absorção de um fóton com energia suficiente pode promover um elétron de um estado ligante para seu anti-ligante, de mesma maneira há a possibilidade de promoção de um elétron de um estado n , composto por elétrons não compartilhados, presente em um dos átomos da molécula e que não realiza ligação, para um estado anti-ligante. A energia necessária para cada tipo de transição eletrônica, em ordem crescente, é apresentada à seguir:

$$n \longrightarrow \pi^* < \pi \longrightarrow \pi^* < n \longrightarrow \sigma^* < \sigma \longrightarrow \pi^* < \sigma \longrightarrow \sigma^*$$

Tendo um par de elétrons de spins opostos em um orbital de menor energia (S_0), ao ocorrer a promoção de um destes elétrons não temos a alteração de seu spin, pensando em seu número quântico de spin temos que este se mantém igual a zero, já que $S = \sum s_i$, com $s_i = \pm 1/2$. Consequentemente a multiplicidade de spin, $M = 2S + 1$, resulta em $M = 1$, dando assim o nome à transição de singlete-singlete (estados S_1 e S_2). Após termos uma transição do tipo singlete-singlete, este elétron que foi promovido tem a possibilidade de passar pelo processo de inversão de spin, com isso terá seu $S = 1$ e $M = 3$, dando nome ao estado de spin de tripleto (estados T_1 e T_2). Para melhor explicar os processos envolvidos nessas transições eletrônicas temos o diagrama de Perrin-Jablonski, apresentado na Figura 5, mostrando as possíveis transições dada uma molécula na presença de radiação incidente. Ao promover um elétron de S_0 para S_2 , após incidência de radiação na molécula, pode ocorrer uma conversão interna (IC) após sofrer uma relaxação vibracional (RV) decaindo até o estado S_1 , onde após nova relaxação vibracional (RV) e se encontrando no nível mais baixo do estado S_1 este elétron tem a possibilidade de decair radiativamente, emitindo luz, em um processo chamado de fluorescência. Caso o elétron não decaia de forma radiativa ele ainda pode sofrer a chamada conversão inter sistema (ISC), alterando seu estado de spin e

passando para um estado de configuração tripleto onde, novamente após uma relaxação vibracional (RV), pode decair de forma radiativa, entretanto agora sendo chamada de fosforescência. Ambos os decaimentos podem se dar de forma não radiativa, não emitindo fótons, apenas na forma de relaxação térmica passando pelos níveis vibracionais.

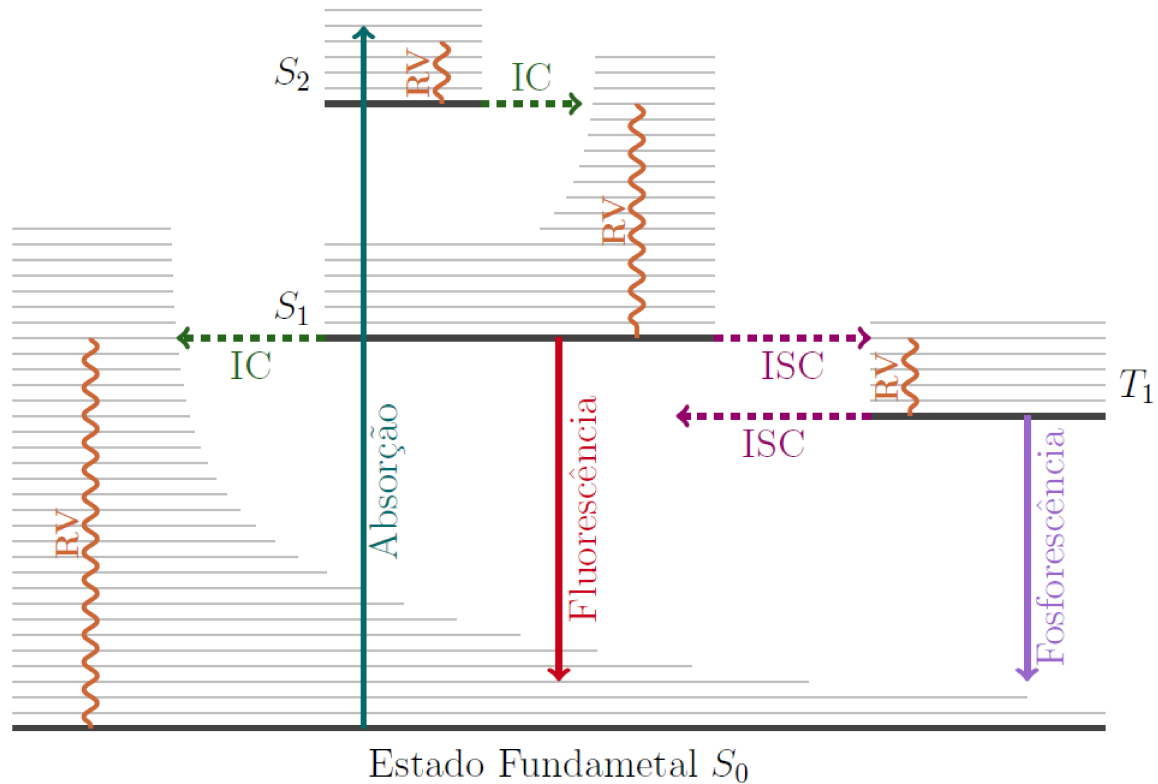


Figura 5 – Diagrama de Perrin-Jablonski, ilustrando os possíveis processos de transição sofridos por um elétron em uma molécula.

2.2 ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO

No ano de 1852, Sir George Gabriel Stokes (1819–1903) fez uma descoberta notável sobre o comportamento da polarização, demonstrando que ele poderia ser expresso em termos de observações mensuráveis. Ele identificou que qualquer estado de luz polarizada poderia ser totalmente caracterizado por quatro quantidades observáveis, hoje denominadas parâmetros de polarização de Stokes. Na tabela abaixo estão explícitos o que cada um dos parâmetros significa ^[25].

Tabela 1 – Tabela explicitando o significado de cada um dos parâmetros de Stokes para elipsometria de emissão.

Parâmetros de Stokes	O que representam
S_0	Intensidade total do campo eletromagnético
S_1	Diferença de polarização linear na direção horizontal e vertical
S_2	Diferença de polarização linear rotacionada de $+45^\circ$ e -45°
S_3	Diferença de polarização circular direita e esquerda

Podemos derivar os parâmetros de Stokes partindo de um par de campos elétricos E se propagando no plano xy , sendo a propagação da onda perpendicular a esse plano. Representamos as equações destes campos E abaixo:

$$E_x(t) = E_{0x}(t)\cos[\omega t + \delta_x(t)] \quad (2.2.1)$$

$$E_y(t) = E_{0y}(t)\cos[\omega t + \delta_y(t)] \quad (2.2.2)$$

Nessas equações temos as amplitudes representadas por E_{0x} e E_{0y} , $\delta_x(t)$ e $\delta_y(t)$ mostram as fases e ω é a frequência angular. Essas variáveis são suscetíveis à variação de tempo. Considerando um instante específico em t e que $\delta(t) = \delta_y(t) - \delta_x(t)$ o conjunto: Equação 2.2.1 e Equação 2.2.1, levando em conta uma onda monocromática, nos levam a:

$$\frac{E_x^2(t)}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2(t)}{E_{0y}^2} - \frac{2E_x(t)E_y(t)}{E_{0x}E_{0y}}\cos\delta = \sin^2\delta \quad (2.2.3)$$

Após levarmos em conta as médias dos fatores dependentes do tempo a Equação 2.2.3 pode ser escrita da forma:

$$2E_{0x}^2E_{0y}^2 + 2E_{0x}^2E_{0y}^2 - (2E_{0x}E_{0y}\cos\delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y}\sin\delta)^2 \quad (2.2.4)$$

Manipulando a Equação 2.2.4 podemos expressar o resultado final em termos da intensidade na forma:

$$\left(E_{0x}^2 + E_{0y}^2\right)^2 - \left(E_{0x}^2 - E_{0y}^2\right)^2 - (2E_{0x}E_{0y}\cos\delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y}\sin\delta)^2 \quad (2.2.5)$$

Partindo da Equação 2.2.5 foram definidos os parâmetros:

$$S_0 = \left(E_{0x}^2 + E_{0y}^2\right) \quad (2.2.6)$$

$$S_1 = \left(E_{0x}^2 - E_{0y}^2\right) \quad (2.2.7)$$

$$S_2 = (2E_{0x}E_{0y}\cos\delta) \quad (2.2.8)$$

$$S_3 = (2E_{0x}E_{0y}\sin\delta) \quad (2.2.9)$$

Substituindo esses parâmetros diretamente na Equação 2.2.5 obtemos que:

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.2.10)$$

ou

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.2.11)$$

Para uma luz totalmente polarizada os parâmetros de Stokes satisfazem a Equação 2.2.10, de modo que, por englobar os casos de uma luz parcialmente ou não polarizada, podemos reescreve-la utilizando um sinal de maior ou igual, como visto na Equação 2.2.11.

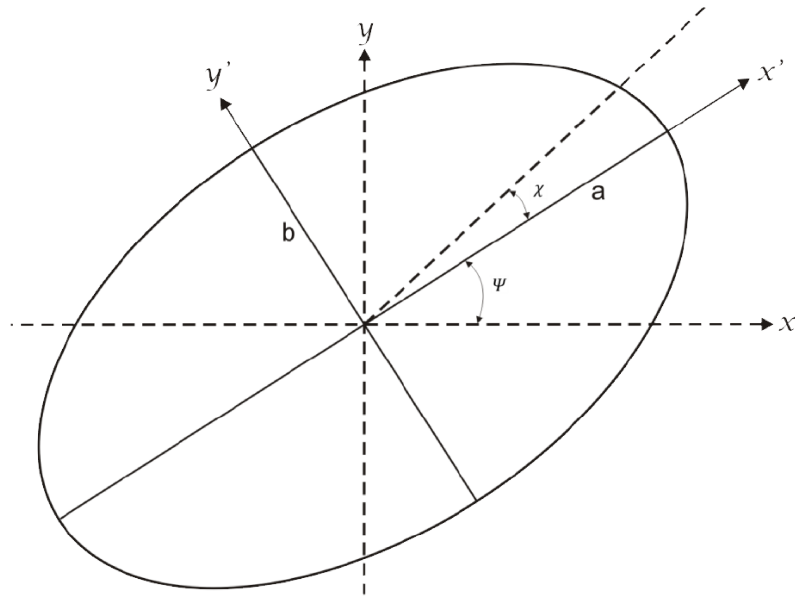


Figura 6 – Ilustração de uma luz elípticamente polarizada e suas relações geométricas.

Considerando o caso mais geral de representação de uma luz polarizada, a elipse de polarização, podemos encontrar relações entre os parâmetros de Stokes previamente apresentados (Equação 2.2.6 a Equação 2.2.9) e as relações geométricas da elipse. A elipse juntamente com suas relações são apresentadas na Figura 6. Seguimos então com as relações:

$$\tan(2\psi) = \frac{S_2}{S_0} \quad (2.2.12)$$

$$\sin(2\chi) = \frac{S_3}{S_0} \quad (2.2.13)$$

$$\tan(\chi) = \pm \frac{b}{a} \quad (2.2.14)$$

Sendo χ a elipcidade da elipse de polarização e ψ o seu ângulo de rotação, ambos sendo vistos na Figura 6, juntamente com os parâmetros a e b que representam os semi-eixos da elipse. Além do que já foi apresentado, os parâmetros de Stokes ainda nos dão a possibilidade de calcular o grau de polarização P , sendo válido para qualquer grau de polarização, onde $0 \leq P \leq 1$ representado pela equação:

$$P = \frac{I_{pol}}{I_{tot}} = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2}}{S_0} \quad (2.2.15)$$

sendo a intensidade da soma dos componentes polarizados I_{pol} dividida pela intensidade total do feixe eletromagnético I_{tot} , nos retornando assim um valor de P que quando é igual a 1 diz que a luz é completamente polarizada, quando esse valor está entre 0 e 1 temos uma luz parcialmente polarizada e quando é igual a zero temos uma luz não polarizada.

2.2.1 Determinando os parâmetros de Stokes de forma experimental

Uma das formas mais conhecidas de se determinar experimentalmente os parâmetros de Stokes é usando uma lâmina $\lambda/4$. A seguir será mostrado como podemos modelar a elipsidade do feixe de luz e analisar através de um polarizador linear que sucede o retardador $\lambda/4$. Abaixo será apresentada a figura ilustrando o esquema e a ordem dos elementos ópticos citados na Figura 7.

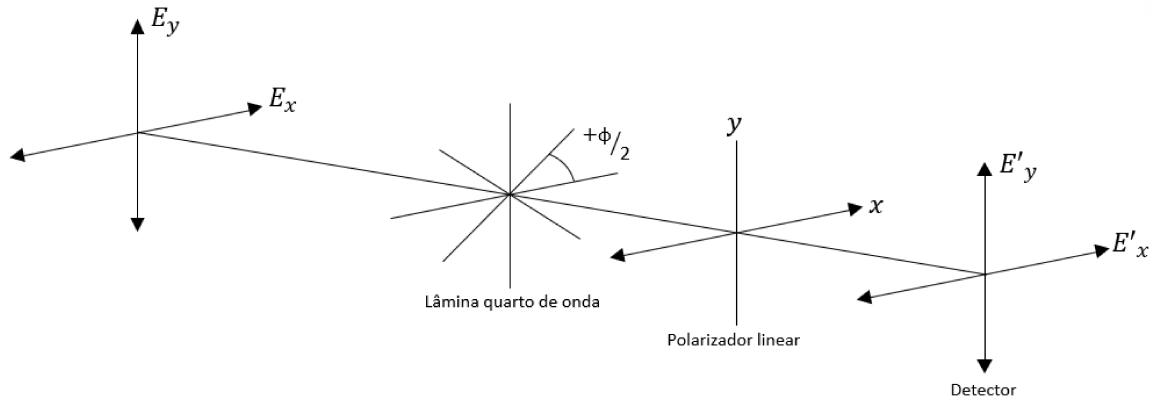


Figura 7 – Ilustração dos componentes para obtenção dos parâmetros de Stokes experimentalmente.

Manipulando as matrizes de Muller dos elementos ópticos e da onda incidente podemos encontrar uma equação que nos diz sobre a intensidade que será vista no detector. Sendo a matriz de Muller de uma placa quarto de onda:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & -\sin 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & \cos 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.16)$$

Sendo o vetor de Stokes S da radiação incidente dado por:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (2.2.17)$$

Ao calcularmos o produto de Equação 2.2.16 e Equação 2.2.17 temos a matriz resultante da interação entre estes elementos, dada por:

$$S' = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta + -S_3 \sin 2\theta \cos 2\theta \\ S_1 \sin 2\theta \cos 2\theta + S_2 \sin^2 2\theta + S_3 \cos 2\theta \\ S_1 \sin 2\theta - S_2 \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (2.2.18)$$

O próximo passo será a interação desse estado, representado pela Equação 2.2.18, com um polarizador linear horizontal, de forma que o resultado dessa interação é representado por:

$$S' = \frac{1}{2} (S_0 + S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta) \quad (2.2.19)$$

dessa equação podemos obter a intensidade em função do ângulo:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} (S_0 + S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta) \quad (2.2.20)$$

A Equação 2.2.20, após algumas manipulações, pode ser reescrita da forma:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left(\left(S_0 + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos 4\theta + \frac{S_2}{2} \sin 4\theta - S_3 \sin 2\theta \right) \quad (2.2.21)$$

que é uma série de Fourier truncada, admitindo uma única solução, tal que com isso podemos estimar os parâmetros A, B, C e D com precisão. Estes termos se relacionam

com os parâmetros de Stokes, de forma que, usando um polarizador com seu eixo de transmissão na horizontal teríamos:

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2} \quad (2.2.22)$$

$$B = S_3 \quad (2.2.23)$$

$$C = +\frac{S_1}{2} \quad (2.2.24)$$

$$D = +\frac{S_2}{2} \quad (2.2.25)$$

Obtendo assim a equação fundamental para a técnica de elipsometria:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} (A - B \sin 2\theta + C \cos 4\theta + D \sin 4\theta) \quad (2.2.26)$$

Munidos dessas informações podemos também calcular propriedades adicionais relacionadas à luz incidente do material. Unindo as características da elipse de polarização, apresentadas na Figura 6, o grau de polarização P e os parâmetros de Stokes é possível obtermos a anisotropia r e o fator de assimetria g da radiação eletromagnética.

O fator de anisotropia, representado por r , é tradicionalmente determinado pela seguinte fórmula:

$$r = \frac{I_{\parallel,\parallel} - GI_{\parallel,\perp}}{I_{\parallel,\parallel} + 2GI_{\parallel,\perp}} \quad (2.2.27)$$

Onde $I_{\parallel,\parallel}$ é a intensidade da luz analisada devido à excitação paralela e detectada com o polarizador paralelo à direção paralela, enquanto $I_{\parallel,\perp}$ é a intensidade da luz analisada devido à excitação paralela e detectada com o polarizador perpendicular. Neste contexto,

adotamos o sistema de referência do laboratório, onde a direção vertical é considerada a paralela e a direção horizontal, a perpendicular.

$$G = \frac{I_{\perp,\parallel}}{I_{\perp,\perp}} \quad (2.2.28)$$

O fator G , introduzido na Equação 2.2.28, é uma correção devido aos elementos ópticos envolvidos na análise das intensidades de luz. Além disso, o valor de G pode ser diretamente obtido dos parâmetros de Stokes, como será demonstrado a seguir. Suponha uma luz linearmente polarizada incidente na amostra, onde a intensidade total é S_0 e a diferença entre as intensidades de luz na vertical e na horizontal é S_1 , após algumas manipulações algébricas, é fácil demonstrar que:

$$r = \frac{-2S_1/S_0}{3 + S_1/S_0} \quad (2.2.29)$$

Já o fator de assimetria g é dado por:

$$g = \frac{I_D - I_E}{I_D + I_E} \quad (2.2.30)$$

onde I_D e I_E representam as intensidades de luz analisada com excitação de luz circularmente polarizada à direita (D) e à esquerda (E), respectivamente. Este fator está relacionado com o parâmetro δ , diferença de luz circular, pela equação $\delta = -g/2$. No entanto, na nova formulação, este parâmetro será derivado da determinação dos parâmetros de Stokes, conforme a equação (79), da luz analisada com excitação polarizada linearmente. Uma vez que podemos decompor uma luz linearmente polarizada como a soma de duas luzes com polarização circular à direita e à esquerda, o parâmetro de Stokes S_3 representa exatamente a diferença $I_D - I_E$ e o parâmetro S_0 a soma das intensidades $I_D + I_E$. Portanto, o parâmetro g será dado por:

$$g = 2 \frac{S_3}{S_0} \quad (2.2.31)$$

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espectro Raman é uma consequência de um espalhamento inelástico de radiação monocromática incidente. Diferentemente do infravermelho, onde consideramos o momento dipolar intrínseco, o efeito Raman está ligado a uma variação do momento de dipolo induzido na molécula devido à radiação incidente [26]. O vetor polarização induzida é classicamente escrito, em primeira aproximação, como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (2.3.1)$$

sendo α a polarizabilidade da molécula e $\vec{E}$ o vetor campo elétrico referente à radiação incidente. Vamos considerar a coordenada generalizada q e o campo $\vec{E}$ da seguinte forma [26].

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t), \quad (2.3.2)$$

e

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2.3.3)$$

apresentando uma diferença entre ν_ν que é a frequência vibracional e ν_0 sendo a frequência da radiação incidente. Podemos escrever a polarizabilidade α como uma série de Taylor em função de q .

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots, \quad (2.3.4)$$

com isso o momento de dipolo induzido terá, levando em conta apenas termos de menor ordem para α devido à pequena variação de q , a seguinte forma:

$$\vec{P} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \right] \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \vec{E}$$

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_\nu t), \quad (2.3.5)$$

e usando a propriedade trigonométrica

$$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)], \quad (2.3.6)$$

e que nos retorna

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \left(\frac{q_0 \vec{E}_0}{2}\right) \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_\nu)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_\nu)t]. \quad (2.3.7)$$

Podemos analisar a Equação 2.3.7 de forma a perceber algumas características, como: o primeiro termo diz respeito apenas à radiação incidente inalterada que corresponde ao espalhamento Rayleigh, ou seja, o espalhamento elástico da luz ^[26]. Já no segundo termo temos presentes radiações espalhadas com frequências $\nu_0 - \nu_\nu$ (conhecido como espalhamento Raman Stokes) e $\nu_0 + \nu_\nu$ (espalhamento Raman Anti-Stokes). Vemos que para esse fenômeno ocorrer temos:

$$\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0, \quad (2.3.8)$$

isso significa que deve haver uma variação na polarizabilidade, dependendo de um pequeno deslocamento da coordenada q em torno de sua posição de equilíbrio ^[26].

Teremos dois espalhamentos relacionados de modo simétrico no efeito Raman, em escala de número de onda, inversamente proporcional ao comprimento de onda, em cm^{-1} . Teremos a banda referente ao espalhamento Rayleigh ao centro, uma banda ao lado, de frequências mais baixas, Stokes e outra ao lado de frequências mais altas, anti-Stokes.

A Figura 8 representa os diferentes mecanismos de espalhamento. No espalhamento Raman Stokes, a molécula no estado fundamental interage com um fóton e acessa a um estado intermediário (também chamado de virtual) momentaneamente, nesse processo é

criado um fônon na rede, de modo que o fóton é espalhado com frequência, ou energia, menor que a inicial.

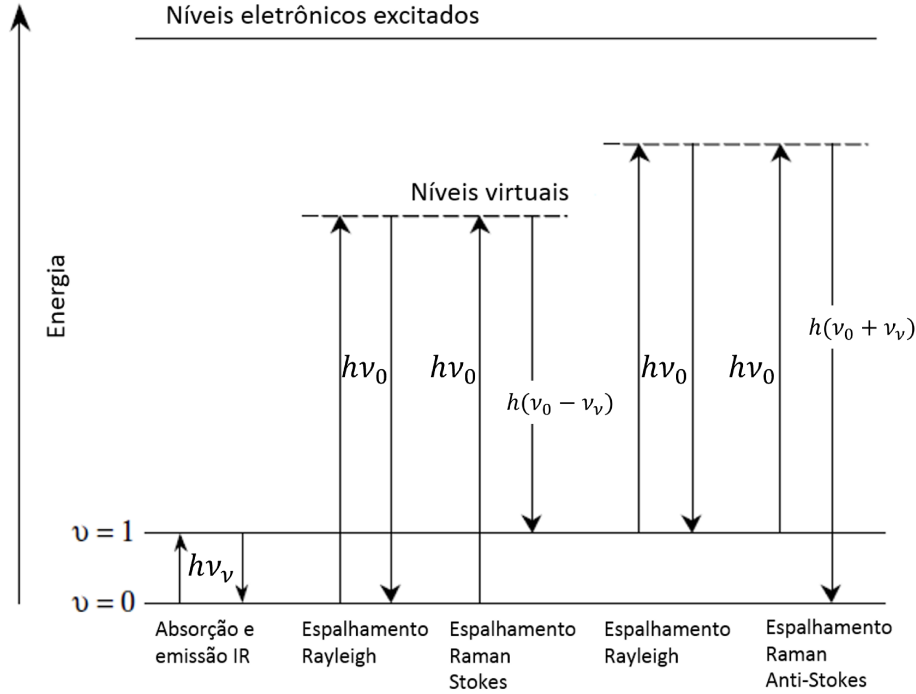


Figura 8 – Diferentes mecanismos de espalhamento [2].(modificado)

Já no espalhamento anti-Stokes o fóton incidente aniquila um fônon na rede, sendo espalhado com frequência, ou energia, maior que a inicial. No espalhamento Rayleigh, por ser totalmente elástico, não há alteração no momento de dipolo, portanto o fóton incidente é igual ao espalhado. [2].

Experimentalmente verificamos que as bandas de espalhamento Stokes e anti-Stokes não possuem a mesma intensidade, assim. Essa diferença em intensidades é descrita no modelo quântico para o efeito Raman [26].

A intensidade Raman se relaciona ao quadrado do momento de transição, e à quarta potência da frequência da radiação espalhada, da seguinte forma [26]:

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4} \right) I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j |(\mu_{ij})_{mn}|^2, \quad (2.3.9)$$

sendo por definição I_0 a intensidade da radiação incidente e ν a frequência da radiação espalhada.

Como a distribuição da população de fônons segue a distribuição de Bose-Einstein, temos que as bandas Stokes devem possuir maior intensidade do que as bandas anti-Stokes, já que os estados vibracionais de maior energia possuem menor ocupação à temperatura ambiente, e assim consequentemente a probabilidade de criar fônons é maior do que aniquilar. A relação experimental entre as intensidades anti-Stokes (I_A) e Stokes (I_S) é dada pela distribuição mencionada:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_\nu}{\nu_0 - \nu_\nu} \right)^4 \exp \left(-\frac{e_\nu}{KT} \right). \quad (2.3.10)$$

Para frequências vibracionais menores as duas intensidades são comparáveis, e para frequências vibracionais maiores é mais difícil vermos as bandas anti-Stokes [26].

Sendo assim, o espectro Raman pode ser comparado a uma "impressão digital" das moléculas, já que, cada modo vibracional possui um número de onda específico, e assim, cada molécula possui um único espectro característico [26].

2.4 FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica utilizada em diversas áreas da ciência, desde química e física até biologia e engenharia, amplamente empregada em diversas disciplinas científicas para a caracterização de materiais [27]. Desde sua concepção na década de 1950, a FTIR tem sido fundamental para a identificação e análise de compostos químicos, explorando suas propriedades de absorção de luz infravermelha [28, 29]. Seu uso abrange uma variedade de aplicações, incluindo, mas não se limitando, a análise de alimentos, controle de qualidade de produtos farmacêuticos, estudos de polímeros e análise de materiais de patrimônio cultural [30, 31].

A técnica de FTIR funciona através da interação da luz infravermelha com as moléculas de uma amostra. A incidência da luz infravermelha desencadeia vibrações moleculares específicas nas moléculas da amostra, resultando na absorção seletiva de determinadas frequências. O espectrômetro registra essas alterações, gerando no final do processo um espectro característico que reflete as frequências de absorção da amostra.

Através de uma análise precisa do espectro obtido, é possível identificar os componentes presentes na amostra [32].

O processo da técnica consiste na geração de um interferograma, relacionando intensidade com uma diferença de caminho óptico, que ocorre na aplicação da técnica e é parte fundamental de seu funcionamento [32]. Esse interferograma passará por um processo de transformada de Fourier, resultando no espectro que relaciona a porcentagem de luz transmitida pelo número de onda incidente na amostra [32, 33]. O instrumento, que é a base de funcionamento dessa técnica, é o chamado interferômetro de Michelson [32]. Explicamos então seu funcionamento. A representação básica de um interferômetro de dois feixes, desenvolvido por Michelson, está na Figura 9.

Temos a luz de uma fonte F colimada e dividida após a interação com um divisor de feixe (DF). Um dos feixes resultantes da divisão encontra o espelho E_f e o outro encontra o espelho E_m , retornando para o elemento DF que previamente dividiu os feixes. Como temos o espelho E_m podendo se movimentar, e ao realizar seu movimento, no detector DT observamos então um padrão de interferência.

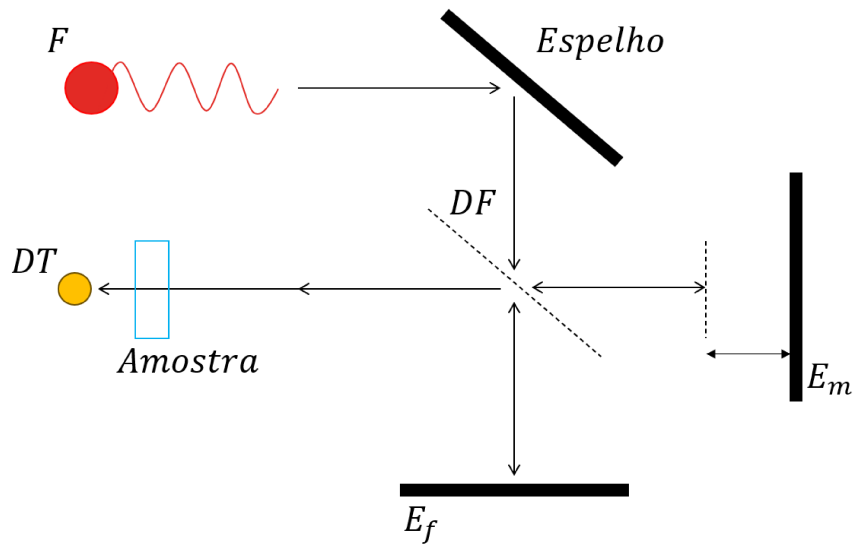


Figura 9 – Esquema simplificado do funcionamento de um interferômetro de Michelson.

Sendo a fonte de radiação monocromática, a diferença dos caminhos ópticos percorridos é dada por um delta $\Delta = x_1 - x_2$, resultando em uma diferença de fase:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} (x_1 - x_2) \quad (2.4.1)$$

sendo essas coordenadas x_1 e x_2 as distâncias que são percorridas pelos feixes 1 e 2. Caso movamos o espelho E_m por uma distância de $x_1/2$, como o feixe percorre o caminho de ida e volta deste espelho, a intensidade que será observada em P é dada por^[33]:

$$I(\Delta) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right) \Delta \quad (2.4.2)$$

Sendo os dois feixes (1 e 2) refletidos e transmitidos de mesma forma pelo elemento BS temos que as intensidades I_1 e I_2 podem ser escritas como I_0 , levando a equação anterior à forma^[33]:

$$I(\Delta) = 2I_0 \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right) \Delta \right] \quad (2.4.3)$$

Com isso chegamos à representação de intensidade por diferença de deslocamento do espelho, ou caminho óptico, chamada de interferograma. Esse interferograma nos mostra como a amostra absorve a radiação infravermelha. Para obtermos um espectro, que relaciona a absorção ou transmitância pelo número de onda, podemos tomar a transformada de Fourier da 2.4.3, de modo que sendo $\sigma = 1/\lambda$ ^[33]:

$$B(\sigma) = \int_{-x}^x \left[I(\Delta) - \frac{1}{2}I(0) \right] \cos(2\pi\sigma\Delta) d\Delta \quad (2.4.4)$$

Assim calculamos os valores da expressão entre colchetes para cada ponto de deslocamento Δ . Obtendo o espectro que relaciona a transmitância com o número de onda das frequências absorvidas pela amostra^[32, 33].

Esse espectro resultante nos mostra os picos, que tem suas posições de número de onda correlacionadas com a estrutura molecular da amostra, sendo a radiação incidente absorvida ou não por algum grupamento molecular. Com essa comparação espectral, de uma amostra com a literatura, podemos inferir sobre o que está sendo medido e inferir a estrutura molecular de forma qualitativa^[32].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo iremos tratar sobre a rota de síntese química dos complexos de curcuma com metais, juntamente das técnicas experimentais para caracterização destes. Estas técnicas são necessárias para o entendimento do impacto nas características estruturais e ópticas na molécula ao adicionarmos o metal.

Para análise óptica dos materiais realizamos medidas de absorção óptica, fotoluminescência e elipsometria de emissão. Já para o entendimento estrutural, e também possível correlação com suas características ópticas do material, foram realizados experimentos de espectroscopia Raman e a FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier).

3.1 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CURCUMINA E METAIS

Dividimos o processo de síntese dos complexos em três partes principais: Solubilização da curcumina, solubilização dos acetatos dos metais e a junção destas soluções visando obtermos um complexo de curcumina com cada um dos metais selecionados, utilizando a mesma rota de síntese para todos. A princípio, os seguintes metais foram selecionados para compor o estudo: Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Cobalto (Co), Cálcio (Ca) e Sódio (Na). Nas próximas subseções serão descritos os processos, como também as concentrações utilizadas para cada material.

3.1.1 Solubilização da Curcumina

A curcumina, que tem sua estrutura apresentada na Figura 2, foi adquirida da fabricante Sigma-Aldrich® com número de produto C1386-10G.

Como em meio aquoso a curcumina apresenta baixa solubilidade ^[18], para este processo utilizamos etanol ^[9] mantido a 60 °C e em constante agitação, onde a curcumina permanece em torno de 3 h. A concentração utilizada foi de 0,65 mmol de curcumina para 15 ml de solvente (etanol), como descrito em uma rota já conhecida na literatura para a solubilização deste material ^[19]. O produto deste processo foi armazenado em refrigeração

e protegido da luz ambiente para evitar fotodegradação^[18]. Essa solubilização foi feita seis vezes, sendo cinco para sínteses de complexos e uma para análise da própria curcumina.

3.1.2 Solubilização dos Acetatos de metais

Os acetatos de metais, que tem seus nomes e registro CAS exibidos na Tabela 2, foram adquiridos da empresa Êxodo Científica®.

Tabela 2 – Tabela contendo o nome, número CAS, fórmula e peso molecular de diferentes acetatos.

Nome	CAS	Fórmula	Peso Molecular
Lead Acetate	301-04-2	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	325,29 g/mol
Zinc Acetate	5970-45-6	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219,53 g/mol
Cobalt Acetate	6147-53-1	$\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	249,08 g/mol
Calcium Acetate	5743-26-0	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	176,18 g/mol
Sodium Acetate	127-09-3	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	82,03 g/mol

De forma análoga à curcumina, os materiais listados na tabela foram solubilizados em etanol separadamente, seguindo também a rota conhecida na literatura^[19]. De cada um dos materiais foi utilizado 0,65mmol de acetato com o metal e 1 ml de solvente (etanol), permanecendo essa mistura por aproximadamente 3 h a 60 °C e agitação constante. Após essa solubilização, seguimos diretamente para o último passo da síntese, sem armazenamento da solução.

3.1.3 Síntese dos complexos

Para começar o último processo da síntese, aquecemos separadamente uma amostra de um acetato de metal solubilizado e uma amostra de curcumina solubilizada. Após as soluções atingirem 60 °C, mantendo a solução de acetato de metal em constante agitação, depositamos por gotejamento a curcumina sobre esta. A deposição da curcumina por gotejamento deve ser feita de forma que o processo dure em torno de 15 min, após isso deixamos a solução resultante em refluxo por 3 h, utilizando uma coluna de resfriamento e mantendo constantes a agitação e a temperatura de 60 °C.

Após o processo de refluxo, retiramos o conteúdo do balão volumétrico e depositamos em um papel filme. O precipitado então ficou visível e começamos o processo de lavagem deste com etanol gelado. Este processo de lavagem foi feito três vezes, garantindo assim apenas a presença do precipitado e retirada do sobrenadante. O passo que procedeu à lavagem foi o processo de secagem. O precipitado do complexo foi levado à estufa a temperatura de 60 °C para evaporação do etanol. Com o complexo já seco em papel filme, pudemos retirá-lo e armazená-lo em uma dissecadora, evitando a contaminação por umidade. Este processo foi repetido para cada um dos complexos produzidos. Ao final do processo temos as amostras na forma de pó e diluídas. Para algumas análises foi necessária a solubilização dos complexos e, para tanto, utilizamos DMSO (Dimetilsufóxido) já que é sabido que solventes como água e outros solventes alcoólicos são ineficientes para esta tarefa nos complexos ^[19].

Entre os metais selecionados para o estudo, não foi possível obter resultado do processo de síntese apenas para o cobalto e o sódio, pois ao final do refluxo para a formação dos complexos, não houve formação de precipitado. Os complexos que apresentaram precipitado e foram selecionados para análise estão listados na Tabela 3, juntamente com as abreviações utilizadas para identificá-los.

Tabela 3 – Tabela com os nomes e abreviações dos diferentes complexos.

Nome	Abreviação
Acetato de Chumbo + Curcumina	CurcPb
Acetato de Zinco + Curcumina	CurcZn
Acetato de Cálcio + Curcumina	CurcCa
Curcumina	Curc

O processo de solubilização dos complexos foi realizado sob agitação constante, a uma temperatura de 60 °C, por um período de 90 min. A tabela também inclui a solução de curcumina pura, reunindo em um único local todas as amostras analisadas neste trabalho.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas usando o setup presente no laboratório multiusuário do Instituto de Física (INFIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). O equipamento é constituído por um espectrômetro LabRAM HR Evolution, da Horiba, composto por quatro linhas de laser, sendo estas: 325, 532, 633 e 785 nm. Além das linhas de laser, o equipamento possui grades de difração com três resoluções diferentes para separação de sinal enviado para o detector CCD, onde o sinal é coletado e tratado por um software. As grades de difração presentes possuem: 600 gr/mm, 1800 gr/mm e 2400 gr/mm. O responsável pela interação do espectrofotômetro com a amostra é um microscópio Olympus BX41, com objetivas de 10x, 40x e 100x para foco do laser na amostra.

Para a análise Raman as amostras se encontravam em pó, sem diluição, da forma em que se encontravam diretamente após a síntese.

3.2.2 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizada também a análise de FTIR, feita pelo laboratório multi-usuário localizado no Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). O equipamento utilizado foi o FTIR Cary 630 da Agilent. Nesse caso as amostras, tanto de curcumina pura quanto os complexos, foram apresentados em pó.

3.2.3 Absorção óptica

Foi utilizado um espectrofotômetro de feixe único, modelo 800 XI da FEMTO, localizado no instituto de Física (INFIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), para a aquisição das medidas de AO. As medidas foram feitas à temperatura ambiente e com complexos e curcumina pura diluídos, em solução. Na Figura 10 temos o esquema simplificado do funcionamento do equipamento mencionado acima.

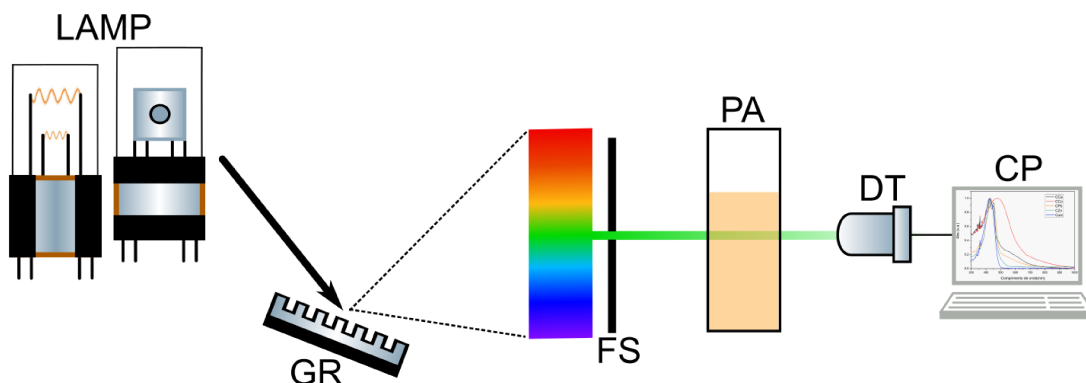


Figura 10 – Esquema experimental do funcionamento do espectrofotômetro usado para realização das medidas de AO.

No espectrofotômetro temos duas lâmpadas (LAMP), sendo uma de deutério e outra de tungstênio, uma grade de difração (GR) com 1200 gr/mm, fenda de saída de luz para a amostra (FS), um porta amostra para cubetas de 2 e 10 mm, um detector (DT) fotodiodo de silício e um computador (CP) para análise dos dados adquiridos.

3.2.4 Fotoluminescência

As medidas e fotoluminescência foram realizadas em um setup montado conforme a Figura 11, onde utilizamos um laser (LSR), dois espelhos (E1 e E2), um porta amostra para cubetas de 10 e 20 mm (PA), duas lentes (L1 e L2), um filtro (F), um espectrofotômetro (SPEC) modelo USB4000 da OceanOptics e um computador para manipulação e exibição dos dados. Neste setup utilizamos um laser de diodo iZi (405 nm) da empresa Laserline. Esta montagem foi realizada no laboratório do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM), da Universidade Federal de Uberlândia.

A aquisição de dados de fotoluminescência foi realizada à temperatura ambiente, com as amostras de complexos e curcumina pura em solução, realizando uma medição para cada amostra e fornecendo uma importante informação sobre os cromóforos.

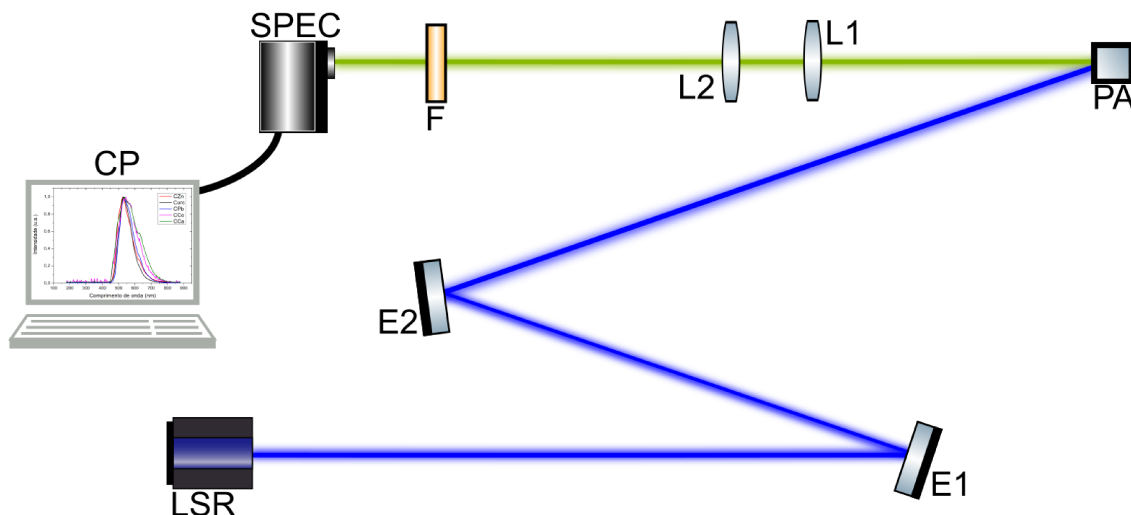


Figura 11 – Esquema experimental ilustrando como foi montado o experimento de fotoluminescência.

3.2.5 Elipsometria de emissão

Além das medidas de fotoluminescência também foram realizadas medidas de elipsometria de emissão, cujo setup utilizado está representado na Figura 12. Este setup foi montado no laboratório do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM), da Universidade Federal de Uberlândia. Para esta aquisição de dados dispusemos das amostras de complexos e curcumina pura em solução.

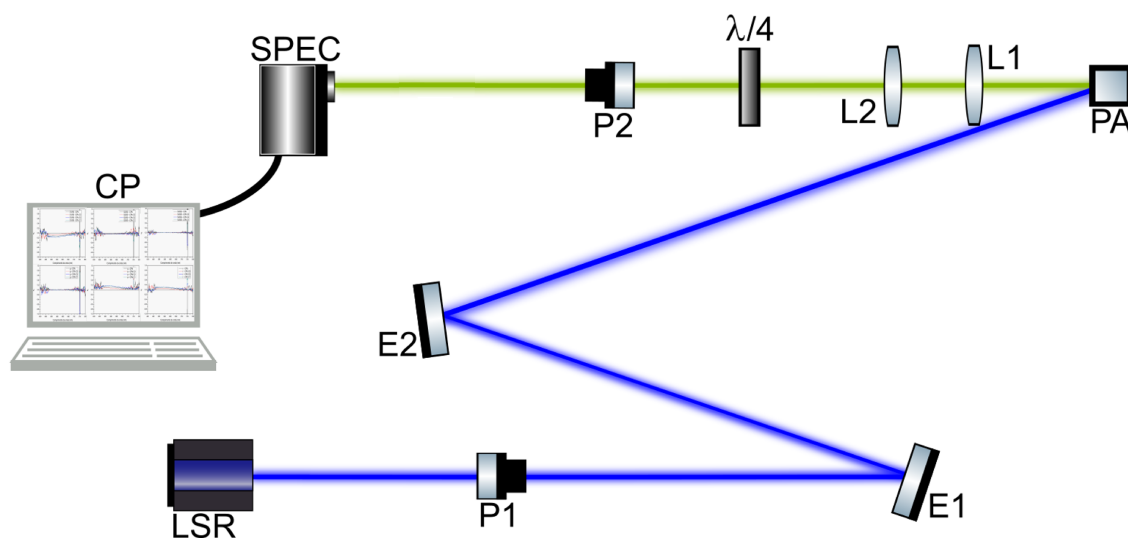


Figura 12 – Esquema experimental ilustrando como foi montado o experimento de Elipsometria de Emissão.

Além dos equipamentos já citados no setup de fotoluminescência, sendo laser (LSR), espelhos (E1 e E2), um porta amostra para cubetas de 10 e 20 mm (PA), duas lentes (L1 e L2), um filtro (F), um espectrofotômetro (SPEC) e um computador (CP), adicionamos

agora dois polarizadores (P1 e P2) e uma placa quarto de onda ($\lambda/4$) acoplada a um goniômetro. Com isso cada amostra retorna 9 conjuntos de dados para a análise dos parâmetros de luz emitida, sendo cada conjunto referente a um ângulo de posição da placa quarto de onda, variando sua angulação de 0° a 360° em passos de 40° .

As medidas de elipsometria de emissão foram feitas com e sem campo magnético aplicado, então para cada amostra serão analisados quatro casos, um deles sem a presença de campo e três casos de campo magnético aplicado, com diferentes intensidades.

Para as medidas com campo magnético foi realizada uma modificação apenas no porta amostras utilizado, mantendo o setup mostrado na Figura 12. Foi confeccionado, em uma impressora 3D, um porta amostras com capacidade de armazenar dois ímãs de neodímio nas laterais do suporte para cubetas, podendo o projeto do porta amostras ser visto na Figura 13.

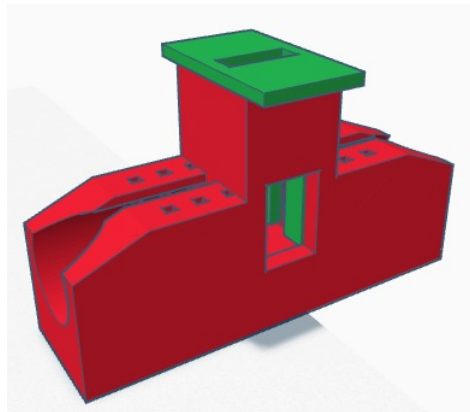


Figura 13 – Projeto de porta cubeta que acomoda dois ímãs de neodímio, feito com uma impressora 3D e utilizada nas medidas de elipsometria com campo magnético.

Nos suportes laterais temos 3 pontos de parada para os ímãs, trazendo três valores de campo magnético que vão interagir com a amostra, criando as três novas situações de análise de elipsometria de emissão. A relação de distância com o centro da cubeta e o respectivo campo magnético gerado podem ser vistos na Tabela 4. Esses campos foram aferidos utilizando uma sonda Hall, posicionada no centro do porta amostra, onde foi alocada a cubeta.

Tabela 4 – Distância e campo magnético relacionados com cada uma das posições dos ímãs no porta amostra.

Posição dos ímãs	Distância (cm)	Campo magnético (mT)
C3	$1,5 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,01$
C2	$1,0 \pm 0,1$	$0,20 \pm 0,01$
C1	$0,5 \pm 0,1$	$0,47 \pm 0,01$

A adição de um campo magnético a um setup de elipsometria de emissão possibilita a obtenção de parâmetros de Stokes como observáveis em função da intensidade do campo. Essa abordagem amplia as possibilidades de análise em uma técnica já conhecida, sem exigir modificações significativas no setup convencional de elipsometria. Além de permitir a caracterização do material, introduzimos um novo tipo de análise, expandindo o potencial da técnica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para a análise Raman as amostras se encontravam em pó, sem diluição, da forma em que se encontravam diretamente após a síntese. A diluição não se mostra interessante, já que o espectro do DMSO apresenta picos em regiões de deslocamento que são importantes para a análise da curcumina e os complexos. Na Figura 14 podemos observar todos os espectros Raman, tanto da curcumina pura quanto dos complexos, onde já podemos perceber as diferentes formas de linha para cada amostra, indicando assim uma possível mudança na estrutura inicial da curcumina e interação desta com os metais. Os espectros Raman dos complexos, de forma individual, serão apresentadas durante a discussão juntamente com o espectro da curcumina ao fundo, para comparação.

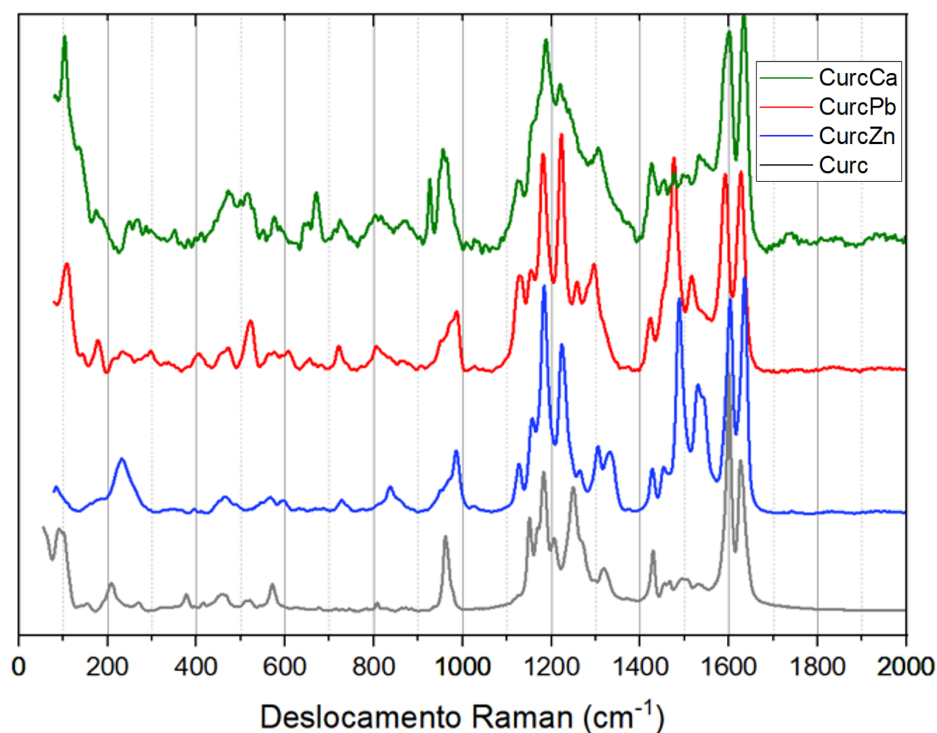


Figura 14 – Espectros Raman para todas as amostras.

Partindo das informações obtidas pela deconvolução do espectro Raman da curcumina pura, expostas no Apêndice A, foi possível gerar uma tabela onde relacionamos os números de onda com seu significado físico, sendo atribuído o modo vibracional referente a cada deslocamento Raman da curcumina. Partindo dessa tabela podemos indicar onde estão as diferenças, ou seja, os deslocamentos, supressões ou novas aparições de modos

vibracionais nos complexos, com isso inferir em primeiro momento sobre a estrutura dos produtos da síntese. As designações dos grupamentos moleculares e seus respectivos deslocamentos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Tabela relacionando cada número de onda encontrado com seu significado físico para o espectro Raman da curcumina.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Grupamento
569	R-OCH ₃ [34]
824	Flexão fora do plano de CH aromático CCH e CCH esquelético [35]
961	Flexão no plano de CCH [35, 36] / Estiramento C-OH(fenol) [37, 38, 39] / Estiramento C=O [39, 40]
1149	Estiramento CCH [35, 39]
1180	Estiramento de C-O-C [35, 37, 38] / CH ₃ [39]
1206	Estiramento de C-O enol [39]
1247	Estiramento (C-OH) do enol [35, 36, 40]
1317	Estiramento de C-CH entre anéis [35, 41]
1427	Estiramento de C-O fenol [35, 40] / flexão de CCC e CCH [34, 39]
1460	Deformação angular de (CH ₃) ₃ [36]
1496	Deformação angular de (CH ₃) ₃ [36]
1598	Estiramento (C=C) aromático [34, 35, 36, 39, 40, 42]
1628	Estiramento de (C=C)/(C=O) [34, 35, 36, 39, 40, 42]

Ao comparar os espectros Raman do complexo com zinco à curcumina pura, na Figura 15, nota-se um leve deslocamento para maiores energias nas regiões associadas principalmente aos anéis aromáticos, especificamente em 1496-1460 cm^{-1} e 572 cm^{-1} . Esse deslocamento, embora significativo, destaca-se tanto pela sua magnitude quanto pela preservação dos grupamentos característicos, indicando que os anéis laterais da molécula permanecem presentes mesmo após a síntese, mantendo a estrutura molecular essencial da curcumina. Adicionalmente, observa-se um deslocamento para menores energias em 1207 cm^{-1} , atribuído ao estiramento do C-O enólico localizado no centro da molécula. Outro ponto relevante é a redução na intensidade do pico em 1247 cm^{-1} , relacionado ao C-OH enólico, sugerindo uma possível interação entre o metal e o oxigênio enólico na

região central da molécula. Essa hipótese é corroborada pelos deslocamentos para menores energias em 965 e 1628 cm^{-1} , ambos associados ao grupamento C=O, reforçando a ideia de interação com o zinco.

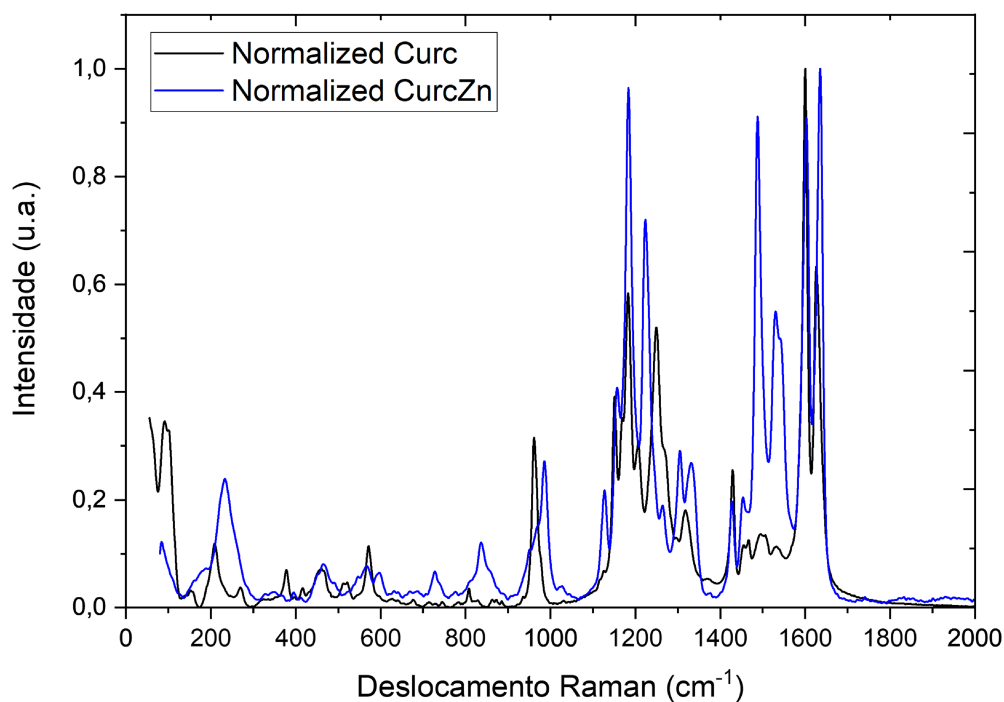


Figura 15 – Espectro Raman de Curcumina e CurcZn normalizados e sobrepostos.

Em síntese, na amostra CurcZn, os modos vibracionais nos anéis aromáticos apresentam deslocamentos para maiores energias, sugerindo tanto a preservação dos grupamentos laterais quanto uma maior facilidade para perturbações a partir da posição de equilíbrio. Por outro lado, na região central da molécula, observa-se o comportamento inverso, com deslocamentos para menores energias. Esse padrão indica uma possível interação do metal com a nuvem eletrônica dos elementos centrais da molécula. Nesse caso, a ligação parece ocorrer exclusivamente pelo oxigênio enólico, já que o sinal do grupamento C=O central permanece evidente.

Na segunda amostra vista na Figura 16, investigamos o complexo de curcumina com chumbo (CurcPb). Ao analisar o espectro Raman em forma de linha e compará-lo com o da curcumina pura, notamos um comportamento similar ao observado no complexo CurcZn, especialmente na redução da intensidade do pico associado ao grupamento C-OH enólico. Essa alteração sugere uma interação do metal com essa região específica da molécula,

hipótese reforçada pelo deslocamento para menores energias do pico originalmente centrado em 965 cm^{-1} .

Focando nos anéis aromáticos laterais, identificamos deslocamentos de picos, como os em 1427 , 1460 e 1598 cm^{-1} , para maiores energias, o que indica uma maior facilidade vibracional nesses modos. De forma geral, os resultados apontam para a preservação dos grupamentos laterais, além de revelar alterações nos seus modos vibracionais. Com a confirmação da integridade estrutural e do comportamento das partes adjacentes da molécula, inferimos que o metal interage predominantemente com a região central da curcumina, provavelmente alocando-se no oxigênio enólico.

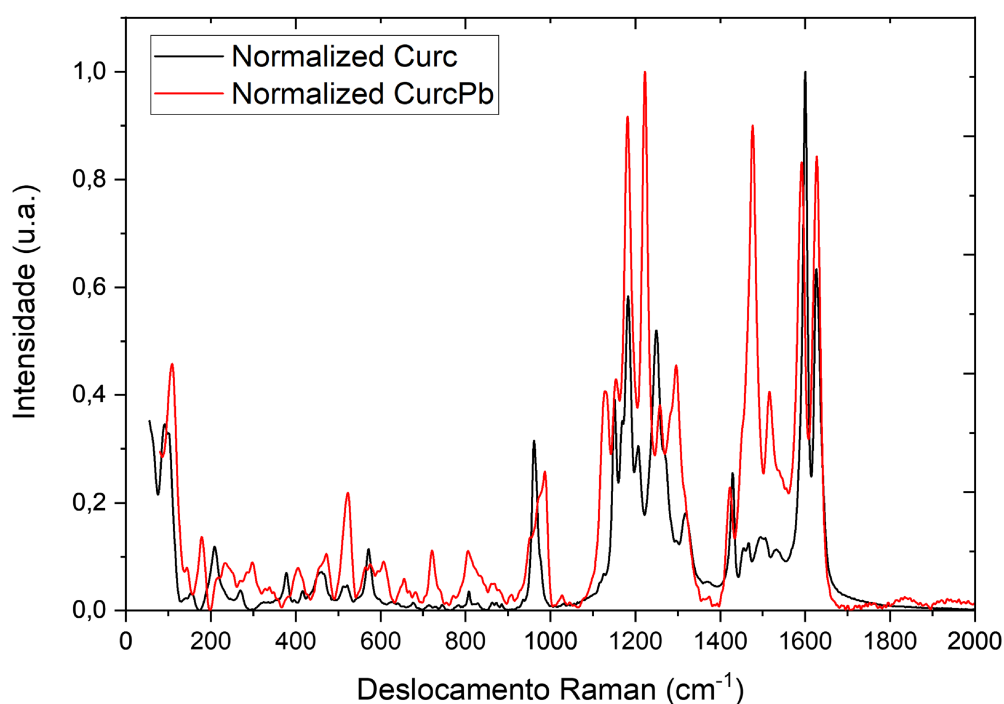


Figura 16 – Espectro Raman de Curcumina e CurcPb normalizados e sobrepostos.

Na análise da terceira amostra, correspondente ao complexo de curcumina com cálcio (CurcCa), encontramos dificuldades em identificar diferenças no espectro em relação à curcumina pura. O sinal Raman deste complexo apresentou-se muito fraco, resultando em uma intensidade geral baixa e um espectro consideravelmente ruidoso. No espectro exibido na Figura 17, não foram observadas mudanças significativas na região em torno de 965 cm^{-1} , diferentemente do que ocorreu nos outros complexos. Além disso, a área entre 1100 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} mostrou-se pouco definida, com grande sobreposição e ausência de

picos nítidos. Apesar disso, confirmamos a presença do sinal característico da curcumina, embora não seja possível inferir alterações relevantes na forma da linha espectral.

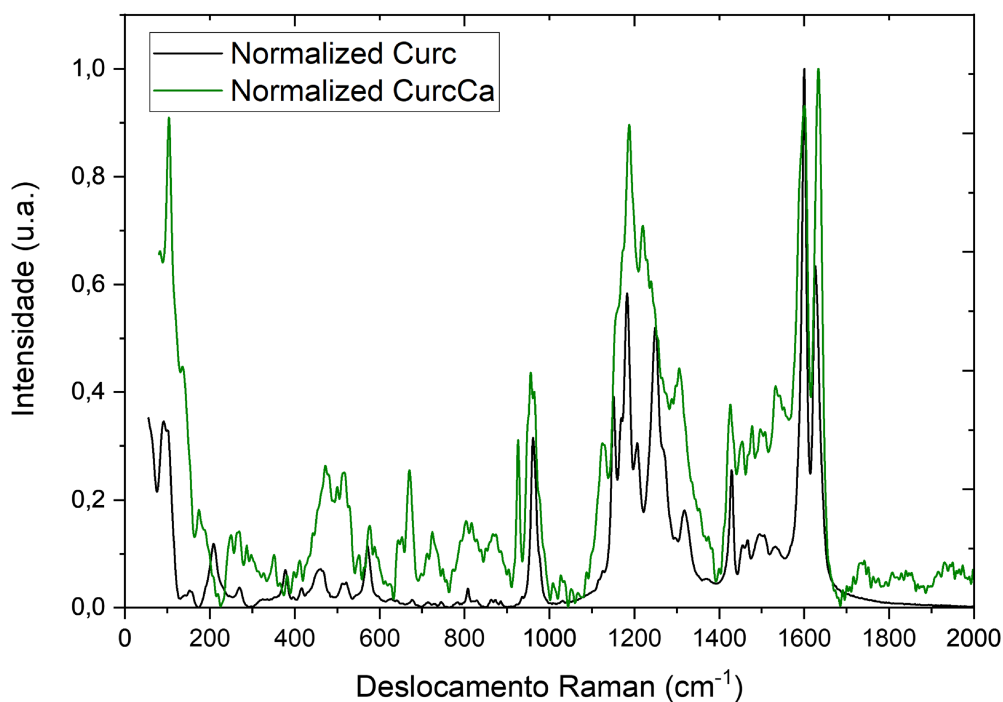


Figura 17 – Espectro Raman de Curcumina e CurcCa normalizados e sobrepostos.

Devido à diferença no sinal em relação às outras amostras, realizamos uma análise microscópica das amostras, onde constatamos que o complexo com cálcio apresenta uma conformação distinta dos demais. Essa observação está ilustrada na Figura 18, em que o complexo CurcCa exibe uma estrutura em formato de grãos, característica que não é observada no complexo com chumbo (CurcPb), também mostrado na Figura 18, nem no complexo com zinco (CurcZn), apresentado na Apêndice B.

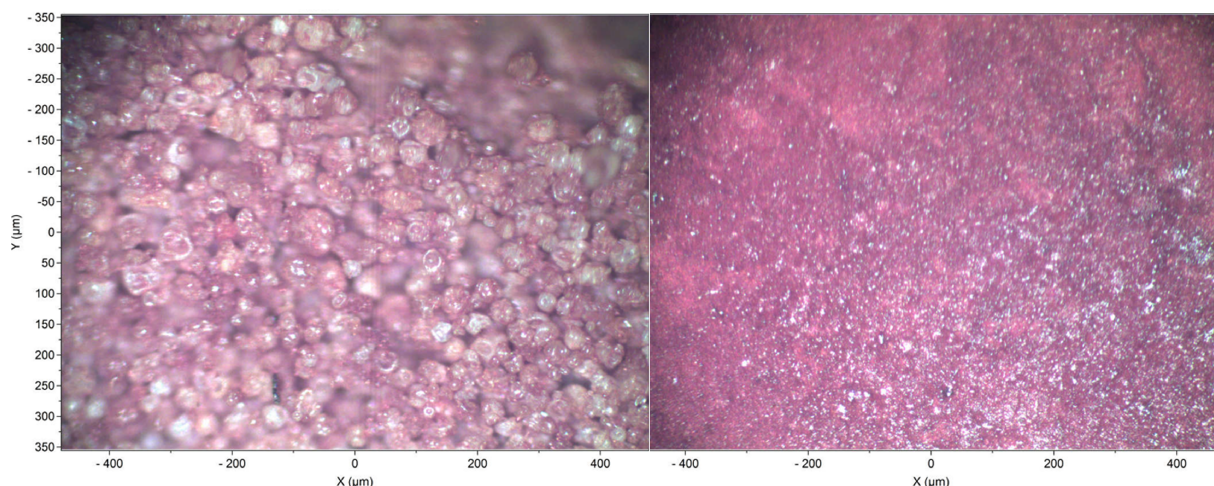


Figura 18 – Imagem feita pelo microscópio do aparelho Raman, complexo CurcCa (à esq.) e complexo CurcPb (à dir.), vistos com 10x de magnificação.

Tanto o espectro Raman quanto as imagens obtidas no microscópio indicam que a rota de síntese ou as concentrações empregadas podem não ter sido ideais para a formação do complexo CurcCa. Embora tenha sido observada a formação de sobrenadante ao final do processo, ainda não é possível confirmar que a complexação ocorreu de maneira efetiva.

4.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Já que a análise Raman permitiu inferir aspectos importantes sobre a estrutura molecular, é relevante complementar essa investigação com outra técnica que também fornece informações estruturais detalhadas.

A espectroscopia FTIR, ao se basear em transições vibracionais associadas a variações no momento dipolar, complementa os resultados Raman, sensível a mudanças na polarizabilidade molecular. Essa combinação de técnicas permite uma análise mais robusta, abrangendo modos vibracionais ausentes em uma técnica, mas presentes na outra, e proporcionando uma visão mais completa das interações e características estruturais das amostras. A Figura 19 é a junção de todos os espectros de FTIR, enquanto os espectros individuais estão disponíveis no Apêndice C, obtidos com a amostra em pó, sem diluição.

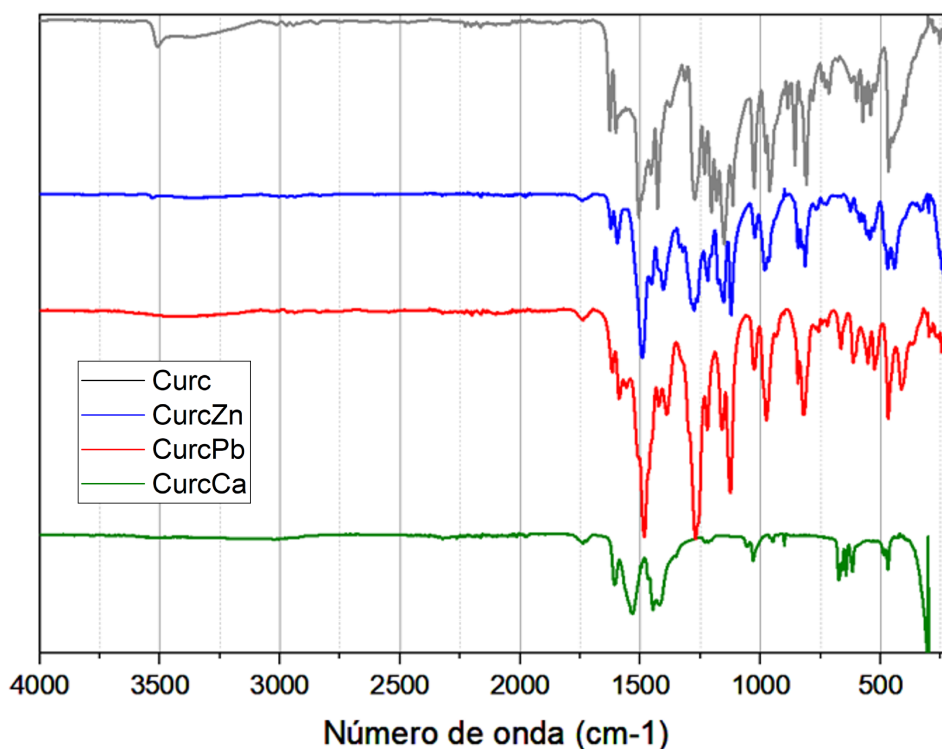


Figura 19 – Espectro de FTIR de Curcumina e complexos sobrepostos.

Assim como no espectro Raman, no caso do FTIR também é possível observar que a amostra CurcCa se diferencia das demais. Nesse espectro, não é possível identificar as linhas correspondentes à curcumina, de forma similar ao observado no espectro Raman. Ao comparar o espectro da amostra CurcCa na Figura 19 com a Figura 31 do Apêndice C, nota-se que o sinal predominante se assemelha significativamente ao descrito na literatura para o acetato de cálcio. Isso sugere, mais uma vez, que o processo de complexação para essa amostra pode não ter sido tão eficiente quanto para as outras.

Tabela 6 – Frequências de vibração obtidas por FTIR para os compostos analisados.

Propriedade	Curc	CurcZn	CurcPb	CurcCa
Estiramento (OH)	3509 ^[43, 16, 44, 45]	3533	3478	-
Estiramento (C=C) / (C=O)	1627, 1600 ^[43, 16, 44, 46, 45]	1621, 1594	1617, 1587	-
Estiramento (C=C) _{alifático}	1506 ^[43, 16, 44]	1503	1507	-
Flexão (CO) _{enol}	1427 ^[44]	1403	1421	-
Flexão (CO) _{fenol}	1272 ^[16, 44]	1276	1271	-
Flexão (CO) _{fenol} /(C=CH)	809,729 ^[43, 44]	812,723	817,721	-
Estiramento (MO)	-	484	-	-

Diferente da amostra CurcCa, os complexos CurcZn e CurcPb apresentam as linhas referentes ao sinal da curcumina pura, mas também diferenças na posição central de alguns

dos picos. Na Tabela 6 temos novamente a correlação entre a posição dos picos observados e seu significado físico, ou seja, qual grupamento está relacionado com o deslocamento em questão. A partir dela podemos analisar as mudanças entre a curcumina pura e os complexos neste caso.

O pico característico da curcumina em 1627 cm^{-1} apresenta um deslocamento para menores energias nos complexos, sugerindo uma possível interação coordenada entre o grupo C=O central e o metal. Um comportamento similar é observado na região em torno de 1425 cm^{-1} , correspondente ao CO enólico, que também exibe um leve deslocamento para menores energias nos complexos. Na região de $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, associada à vibração característica do grupo OH, há uma redução na intensidade dos sinais nos complexos, possivelmente indicando a ruptura da ligação O–H devido à interação do oxigênio enólico com o metal. Esses deslocamentos ocorrem enquanto o sinal em torno de 1274 cm^{-1} , associado aos oxigênios dos anéis laterais, permanece inalterado, sugerindo que esses oxigênios não participam do processo de quelatação.

A interação entre a curcumina e os metais também pode ser identificada em torno de 484 cm^{-1} para o CurcZn. No caso do CurcPb, entretanto, essa interação não é observada dentro do intervalo analisado, provavelmente devido ao maior peso atômico e ao raio iônico do chumbo, que deslocam o sinal para fora do range detectável.

4.3 ABSORÇÃO ÓPTICA

Para a análise de absorção óptica, as amostras se encontravam solubilizadas em DMSO. Os espectros de absorção da curcumina e dos complexos sintetizados estão representados abaixo na Figura 20.

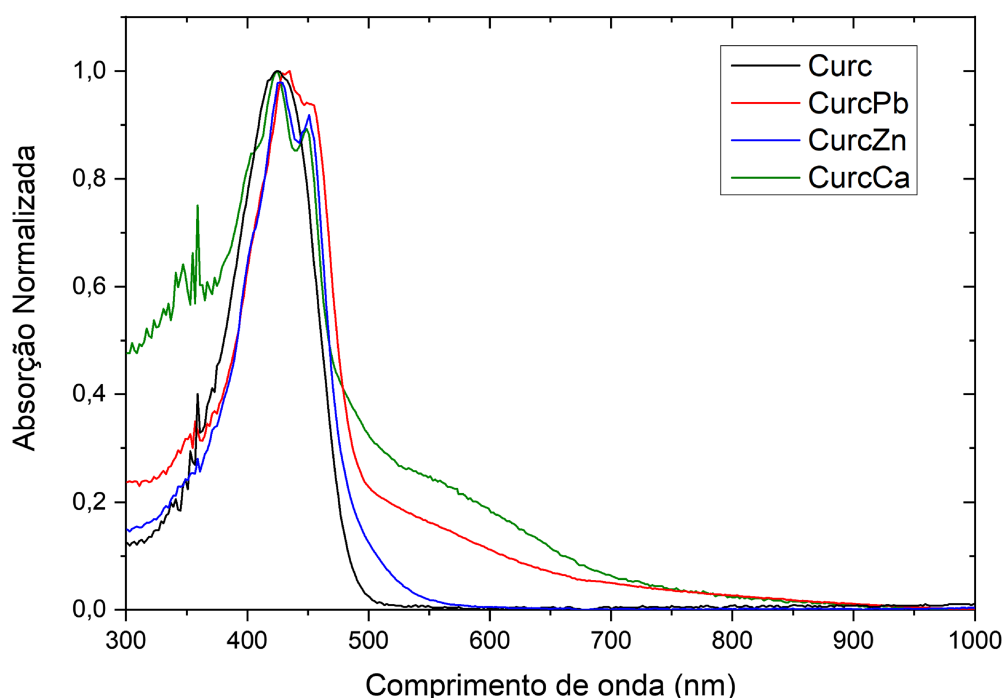


Figura 20 – Espectro de absorção normalizado de curcumina e complexos em DMSO.

O espectro de absorção da curcumina apresenta uma banda larga na região de 300–500 nm, com um pico de absorção em torno de 429 nm, atribuído à transição $\pi - \pi^*$ na presença de um solvente polar como o DMSO [47, 48, 49]. Essa banda $\pi - \pi^*$ pode mascarar uma possível transição $n - \pi^*$, já que a interação entre o solvente e a amostra favorece a sobreposição das duas bandas, com a transição $n - \pi^*$ ocorrendo em energias mais baixas [5].

Ao comparar os espectros dos complexos com o da curcumina, observa-se uma variação no pico de absorção, que desloca-se de 427 nm (CurcZn) a 434 nm (CurcPb). Esse comportamento sugere uma interação do grupamento carbonila da curcumina com os metais, já que a carbonila é o principal responsável pelos deslocamentos nos máximos de absorção. Isso é corroborado por estudos que investigam a influência de solventes na propriedade tautomérica da curcumina [3, 16, 49].

Adicionalmente, os ombros evidentes nos espectros dos complexos, localizados nas regiões de 408–412 nm e 448–452 nm, podem ser atribuídos à interação e à transferência de carga entre a curcumina e os metais. Esse comportamento é evidenciado pelo aumento da absorção em relação à curcumina nesses comprimentos de onda [16, 46]. Já a absorção na região de 500–600 nm é associada às transições de carga do metal com a curcumina [47].

4.4 FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de fotoluminescência foram feitas utilizando o comprimento de onda de excitação de 405 nm. A Figura 21 exibe os espectros de fotoluminescência da curcumina e seus complexos.

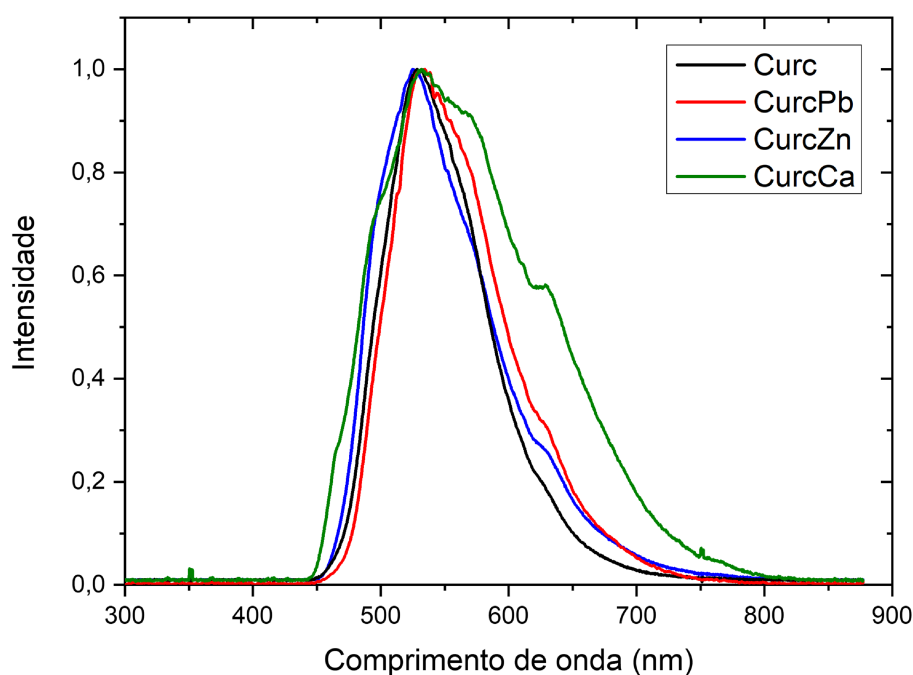


Figura 21 – Espectro de emissão normalizado de curcumina e complexos em DMSO.

O espectro de emissão observado na Figura 21 apresenta uma banda larga na região de 450-800 nm, destacando o máximo de absorção da curcumina, que ocorre em 530 nm, dentro da faixa esperada para um solvente polar como o DMSO^[40, 47, 49].

Os complexos apresentam seus picos de emissão dentro da faixa de 525-534 nm, com variação de até 5 nm com o espectro da curcumina pura. Essa pequena variação pode se dar pelo fato de que o metal exerce influência na parte central da molécula, já que no estado S1 temos uma grande transferência de carga intramolecular das partes aromáticas laterais da curcumina para a região central, onde estão presentes a dupla carbonila ou uma carbonila e o grupamento enol^[49]. Com essa interação e com a possível modificação na conformação local o metal pode interferir nas vibrações fora do plano da molécula.

4.5 ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO

Para a obtenção das medidas de elipsometria de emissão, utilizamos a técnica de 9 pontos [50]. Essas medidas foram realizadas com e sem a presença de um campo magnético, como descrito na seção 3.2.

Como resultado dessa técnica, obtemos seis conjuntos de dados para análise: três parâmetros de Stokes (S1, S2 e S3) e três métricas adicionais, correspondentes à polarização total (p), anisotropia (r) e fator de assimetria (g). Apesar dos fatores p, g e r terem ranges diferentes, estes estão apresentados de -1 a 1 para termos a representação lado a lado dos gráficos. Ainda sim cada fator segue seu range, $-0,5 < r < 1$, $0 < p < 1$ e $-2 < g < 2$. Cada gráfico apresenta os resultados das medições realizadas em quatro condições distintas: sem campo magnético e com campo magnético em três intensidades diferentes, conforme descrito anteriormente. As Figuras 22 e 23 mostram os gráficos para a amostra de curcumina pura, evidenciando a variação dos parâmetros em função do comprimento de onda emitido. As representações detalhadas de cada parâmetro individual para todas as amostras estão disponíveis no Apêndice D.

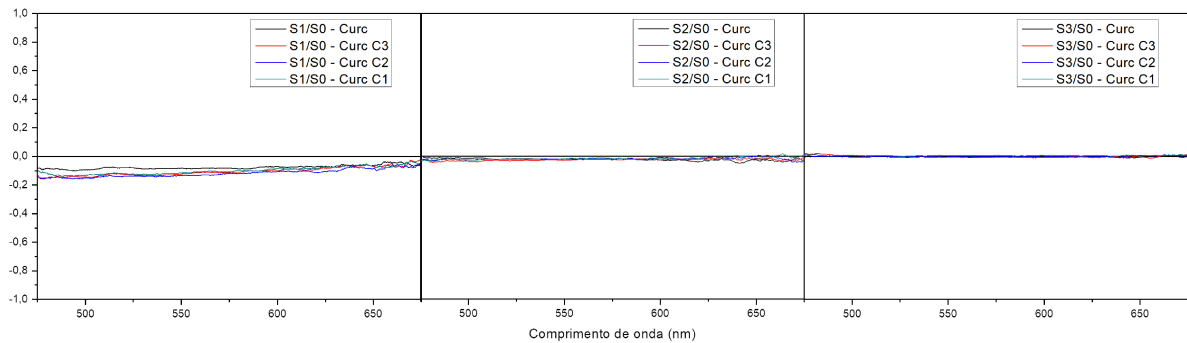


Figura 22 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros S1, S2 e S3 para a curcumina.

A análise direta dos gráficos originais da elipsometria pode dificultar o entendimento dos resultados, considerando que envolvem quatro amostras submetidas a quatro condições distintas de campo magnético. Com o objetivo de proporcionar uma visualização mais clara do contexto das medições e dos efeitos do campo magnético sobre os resultados, consideramos a construção de gráficos que representam a área sob as curvas para todas as medições realizadas, em função da variação do campo magnético. Adicionalmente, elaboramos gráficos de análise pontual, nos quais calculamos a média dos valores de sete

pontos, sendo o ponto central posicionado no comprimento de onda de maior intensidade de emissão, também em função do campo magnético. Os gráficos que ilustram a área das curvas estão apresentados no Apêndice E, enquanto os gráficos resultantes da análise dos pontos na máxima intensidade de emissão estão exibidos no Apêndice F.

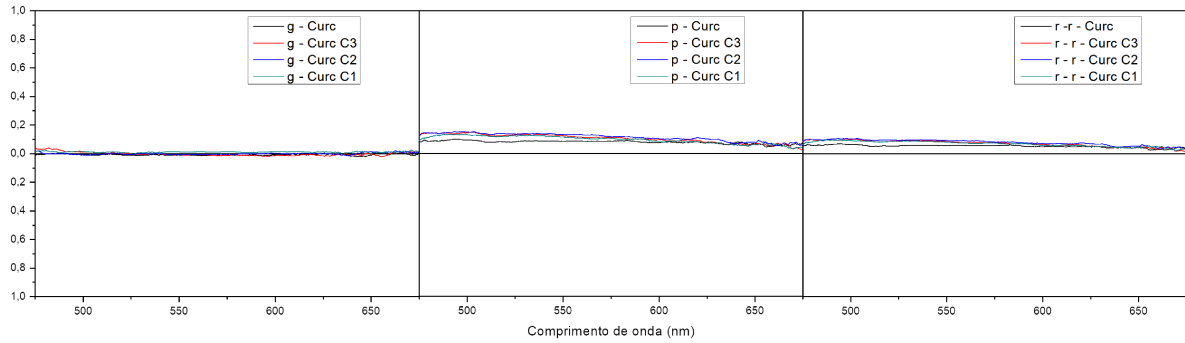


Figura 23 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros p, g e r para a curcumina.

Observando os gráficos desses dois apêndices, podemos constatar que a variação dos parâmetros mantém comportamento similar para as duas tentativas de análise, dessa forma, podemos escolher um destes para nos basearmos. Após essa manipulação para criação de melhores visualizações e escolha de uma delas, criamos uma tabela com os valores de área da curva para cada parâmetro de cada amostra, em função do valor de campo magnético aplicado durante a medida. Com isso podemos deixar ainda mais visível os dados que serão usados nesta discussão, já que levaremos em conta a variação dos parâmetros com o aumento da magnitude do campo.

Temos então uma modificação no tradicional setup para medida de elipsometria, que ao final nos entrega uma análise de variação dos parâmetros de Stokes em função de um campo magnético aplicado.

A Tabela 7 apresenta os resultados da medição de elipsometria de emissão para a curcumina pura, considerando a área sob a curva. O laser utilizado atravessa um polarizador linear com eixo de transmissão vertical, e observamos que a amostra emite, predominantemente, luz polarizada linear, dado que os valores dos parâmetros S2 e S3 são mais próximos de zero. O parâmetro S1, que representa a diferença entre a polarização linear vertical e horizontal, nos mostra como predominante a polarização linear horizontal da luz emitida pela amostra de curcumina. Durante a variação do campo magnético, observou-se

Tabela 7 – Área da curva para diferentes parâmetros e posições dos ímãs para amostra de curcumina.

Parâmetro/Campo magnético (mT)	0	0,10	0,20	0,47
S1/S0	-15.19	-21.02	-23.53	-19.71
S2/S0	-4.51	-4.91	-3.49	-3.43
S3/S0	-0.69	-0.18	-0.18	-0.31
g	-1.38	-0.37	-0.05	-1.38
p	16.02	20.94	23.00	19.42
r	10.39	14.07	15.77	13.61

uma alteração no parâmetro S1 para a curcumina pura, de modo que, com o campo magnético aplicado, há um aumento na componente de polarização vertical-horizontal emitida. No entanto, esse aumento não segue uma relação linear com a intensidade do campo. Já os parâmetros S2 e S3 não apresentam variação na mesma escala que S1, mostrando apenas flutuações em torno dos valores observados para o campo zero. O fator de assimetria g permanece próximo de zero em todas as condições, indicando a ausência de diferença entre a luz polarizada circularmente à direita e à esquerda, o que descarta a hipótese de ocorrência de dicroísmo circular na curcumina. O fator p exibe um comportamento similar ao do parâmetro S1, com valores maiores conforme o aumento do campo, mas sem uma variação linear. Da mesma forma, o fator de anisotropia r aumenta com o campo magnético, embora também sem seguir uma tendência linear vertical ou horizontal, apresentando seu maior valor para a segunda posição do ímã, com um campo de 0,2 mT.

Para a amostra CurcZn, os dados para discussão do comportamento na elipsometria estão na Tabela 8.

Tabela 8 – Área da curva para diferentes parâmetros e posições dos ímãs para amostra CurcZn.

Parâmetro/Campo magnético (mT)	0	0,10	0,20	0,47
S1/S0	-25.01	-22.01	-23.28	-5.01
S2/S0	-5.32	-4.96	-5.07	-4.97
S3/S0	0.90	1.43	1.08	0.97
g	1.79	2.86	2.17	-1.94
p	25.70	22.71	23.93	19.45
r	17.45	15.28	16.79	3.38

De forma análoga à curcumina pura, notamos à princípio uma alteração no parâmetro S1 para o complexo de curcumina com zinco (CurcZn), entretanto no sentido contrário. No caso do CurcZn ao aumentamos a intensidade do campo magnético observamos uma tendência de inversão do sentido da polarização linear, passando de horizontal para vertical, com os valores se direcionando mais próximos ao zero, principalmente no caso de campo magnético mais intenso. Por outro lado, os parâmetros S2 e S3 permanecem sem variação significativa com aumento do campo, assim como na curcumina pura. Apesar de termos variado o campo magnético, não foi possível visualizar uma variação significativa no parâmetro g, não podendo afirmar a indução de um dicroísmo circular. Ao mesmo tempo, a polarização total diminui juntamente com o fator de anisotropia, à medida que aumentamos o campo magnético. A variação do fator r é diretamente proporcional à variação do parâmetro S1, mostrando grande diminuição na presença do campo mais intenso.

Ao analisarmos o complexo de curcumina com chumbo (CurcPb), utilizando a Tabela 9, observamos novamente que os parâmetros S2 e S3 possuem pouca tendência a variação, enquanto o parâmetro S1 apresenta novamente um comportamento variável conforme aumentamos a intensidade do campo magnético aplicado.

À medida que aumentamos a intensidade do campo magnético, observamos um aumento na porcentagem de emissão com polarização linear horizontal, em contraste com o comportamento observado no complexo com zinco, mas comportamento análogo à curcumina entretanto potencializado. Mais uma vez, não foram observadas variações significativas no fator de assimetria g. No entanto, os fatores r e p apresentam variações,

Tabela 9 – Área da curva para diferentes parâmetros e posições dos ímãs para amostra CurcPb.

Parâmetro/Campo magnético (mT)	0	0,10	0,20	0,47
S1/S0	-19.35	-9.01	-26.67	-26.35
S2/S0	-5.15	-5.74	-5.64	-5.01
S3/S0	0.92	0.84	0.66	0.41
g	2.33	1.30	3.77	-1.18
p	20.92	11.13	27.45	27.22
r	13.36	16.12	18.65	18.43

acompanhando diretamente as diferenças na luz polarizada de forma linear vertical e horizontal.

No caso do último complexo, composto por curcumina e cálcio (CurcCa) e presente na Tabela 10, observamos um comportamento semelhante ao complexo com chumbo.

Tabela 10 – Área da curva para diferentes parâmetros e posições dos ímãs para amostra CurcCa.

Parâmetro/Campo magnético (mT)	0	0,10	0,20	0,47
S1/S0	-10.2	-12.97	-11.03	-29.15
S2/S0	-2.45	-2.41	-1.42	-2.77
S3/S0	1.98	1.42	1.38	0.51
g	9.12	7.81	8.65	6.55
p	6.47	7.04	6.43	2.93
r	9.89	8.42	12.08	11.77

O fator S1 revela um aumento na porcentagem de polarização linear horizontal, enquanto os fatores S2 e S3 não apresentam variações significativas com a aplicação do campo magnético. No caso dessa amostra, o fator g demonstra alterações com o aumento do campo, mais do que as outras amostras até aqui observadas. No entanto, os fatores p e r sofrem mudanças proporcionais a S1, acompanhando as variações na polarização linear vertical e horizontal.

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho consistiu em sintetizar e estudar, de forma estrutural e do ponto de vista óptico, alguns complexos formados por curcumina e um metal. As amostras foram sintetizadas partindo de uma rota já conhecida na literatura, que mostrou diferentes eficácias para os diferentes metais utilizados na complexação, resultando em amostras de curcumina com chumbo e zinco, mas se mostrando não tão eficiente para cálcio, cobalto e sódio. As propriedades dos complexos foram estudadas através das técnicas de espectroscopia Raman, FTIR, absorção óptica, fotoluminescência e elipsometria de emissão, esta última se destacando já que com uma simples modificação no setup usual da técnica conseguimos resultados dos parâmetros de Stokes em função de um campo magnético variável, observando assim efeitos magneto-ópticos sem necessidade de um massivo investimento.

Ao começo deste trabalho, ao sintetizar o material foi visto que dois processos de complexação não apresentaram precipitado, esses processos envolviam o acetato de sódio e o acetato de cobalto juntamente com a curcumina. Evidenciando assim uma necessária mudança no processo de síntese para esses elementos. Já para os casos dos processos envolvendo o acetato de chumbo, zinco e cálcio com a curcumina, obtivemos satisfatoriamente um precipitado ao final do processo. Com isso obtivemos as três amostras necessárias para o restante do estudo, CurcZn, CurcPb e CurcCa.

Começando pela caracterização estrutural, no espectro Raman os deslocamentos e alterações na intensidade dos picos indicaram interações específicas entre os metais e os grupamentos centrais da curcumina, em especial o oxigênio enólico e o grupamento C=O. No caso do CurcZn, identificamos deslocamentos para maiores energias nos anéis aromáticos e para menores energias no centro da molécula, sugerindo uma interação coordenada com a região central. Para o CurcPb, observamos um padrão similar, mas com menor magnitude, enquanto no CurcCa as alterações foram menos evidentes, possivelmente devido a uma síntese menos eficiente, como corroborado pela análise microscópica, mostrando um formato diferente dos outros complexos analisados pela mesma ótica.

A análise por FTIR complementou os resultados de Raman, destacando deslocamentos nos modos vibracionais do C=O e do OH, reforçando a hipótese de que a complexação ocorre principalmente por interação com o oxigênio central da molécula. Essa

abordagem foi crucial para identificar diferenças entre os complexos, especialmente no caso do CurcPb e CurcZn, que exibiram variações visíveis em relação à curcumina pura. No caso do CurcCa, temos pelo espectro de FTIR um sinal que corresponde apenas ao acetato de cálcio, reforçando a possibilidade de ineficiência na rota de síntese escolhida e a consequente má complexação.

Os espectros de absorção óptica revelaram alterações nos máximos de absorção entre a curcumina e os complexos, sugerindo mudanças na densidade eletrônica e na geometria molecular devido à complexação. Os deslocamentos nos picos de absorção e a presença de ombros nos espectros confirmaram a interação entre os metais e os grupamentos centrais da curcumina, reforçando as conclusões obtidas nas análises vibracionais.

As medidas de fotoluminescência mostraram alterações sutis nos máximos de emissão dos complexos em relação à curcumina pura, indicando que os metais influenciam as propriedades ópticas, particularmente nas transições eletrônicas centralizadas na região de dupla carbonila e grupamento enol. Além disso, as alterações nos modos vibracionais durante o estado excitado sugerem que a interação metal-curcumina modifica as vibrações fora do plano da molécula, influenciando diretamente a emissão óptica.

A elipsometria de emissão destacou comportamentos únicos para cada complexo sob a aplicação de um campo magnético. Enquanto o CurcZn apresentou um acréscimo no parâmetro $S1/S0$ com o aumento do campo, indicando uma diminuição na diferença entre a polarização linear horizontal e vertical emitida, os complexos CurcPb e CurcCa mantiveram um comportamento inverso, com aumento da polarização linear horizontal. Essas observações confirmam que a interação entre o metal e a curcumina altera não apenas a estrutura eletrônica, mas também as propriedades de emissão óptica em resposta a campos externos, caracterizando um efeito magneto-óptico.

Portanto, podemos concluir que há a necessidade de revisão da rota de síntese para estudos de complexos específicos de curcumina com metais. A complexação da curcumina com zinco e chumbo envolve a parte central da molécula de curcumina, mais especificamente o grupamento enol e o grupamento carbonila. A nova técnica de caracterização de efeitos magneto-ópticos, derivada da elipsometria de emissão comum, expõe que nossos complexos apresentam sim interação com um campo externo, dadas as análises da polarização da luz emitida.

Este trabalho proporciona então, como estudo futuro, principalmente o desenvolvimento da técnica de caracterização de efeitos magneto-ópticos, seja na questão de novas

modificações e aperfeiçoamento das mudanças no setup, mas principalmente no seu uso para o entendimento e exploração de novos efeitos em novos materiais.

REFERÊNCIAS

- 1 KHORASANI, M. Y. et al. The role of curcumin and its derivatives in sensory applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 103, p. 109–120, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109792>>.
- 2 CHALMERS, J. M. *Handbook of vibrational spectroscopy*. Wiley, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/0470027320>>.
- 3 PRIYADARSINI, K. I. Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: Studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Elsevier, v. 10, n. 2, p. 81–95, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2009.05.001>>.
- 4 SUETH-SANTIAGO, V. et al. *Curcumina, o pó dourado do açafrão-da-terra: introspecções sobre química e atividades biológicas*. SciELO Brasil, 2015. 538–552 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150035>>.
- 5 WANNINGER, S. et al. Metal complexes of curcumin–synthetic strategies, structures and medicinal applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 15, p. 4986–5002, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/foods6100092>>.
- 6 Agência FAPESP. *Estudo destaca ação da curcumina no combate ao câncer de estômago*. 2019. <<https://agencia.fapesp.br/estudo-destaca-acao-da-curcumina-no-combate-ao-cancer-de-estomago/30284>>. Acesso em: 14 jul. 2023. Disponível em: <<https://agencia.fapesp.br/estudo-destaca-acao-da-curcumina-no-combate-ao-cancer-de-estomago/30284>>.
- 7 FAROOQUI, T.; FAROOQUI, A. A. Curcumin: Historical background, chemistry, pharmacological action, and potential therapeutic value. In: . Elsevier, 2019. p. 23–44. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815461-8.00002-5>>.
- 8 SCHNEIDER, C. et al. Degradation of curcumin: from mechanism to biological implications. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 63, n. 35, p. 7606–7614, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00244>>.
- 9 CHIGNELL, C. F. et al. Spectral and photochemical properties of curcumin. *Photochemistry and photobiology*, Wiley Online Library, v. 59, n. 3, p. 295–302, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1994.tb05037.x>>.
- 10 ZEBIB, B.; MOULOUGUI, Z.; NOIROT, V. Stabilization of curcumin by complexation with divalent cations in glycerol/water system. *Bioinorganic chemistry and applications*, Wiley Online Library, v. 2010, n. 1, p. 292760, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2010/292760>>.
- 11 AKRAM, M. et al. Curcuma longa and curcumin: a review article. *Rom J Biol Plant Biol*, v. 55, n. 2, p. 65–70, 2010.
- 12 HEWLINGS, S. J.; KALMAN, D. S. Curcumin: A review of its effects on human health. *Foods*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 10, p. 92, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/foods6100092>>.

- 13 LEITE, D. P. V. et al. Effects of photodynamic therapy with blue light and curcumin as mouth rinse for oral disinfection: a randomized controlled trial. *Photomedicine and laser surgery*, Mary Ann Liebert, Inc. 140 Huguenot Street, 3rd Floor New Rochelle, NY 10801 USA, v. 32, n. 11, p. 627–632, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1089/pho.2014.3805>>.
- 14 MANOLOVA, Y. et al. The effect of the water on the curcumin tautomerism: A quantitative approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 132, p. 815–820, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.096>>.
- 15 MOHAMMADI, K. et al. Synthesis and characterization of dual function vanadyl, gallium and indium curcumin complexes for medicinal applications. *Journal of inorganic biochemistry*, Elsevier, v. 99, n. 11, p. 2217–2225, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.08.001>>.
- 16 SUBHAN, M. et al. Synthesis and characterization of metal complexes containing curcumin (c21h20o6) and study of their anti-microbial activities and dna binding properties. *J. Sci. Res*, v. 6, n. 1, p. 97–109, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.3329/jsr.v6i1.15381>>.
- 17 HEWLINGS, S. J.; KALMAN, D. S. Curcumin: A review of its effects on human health. *Foods*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 10, p. 92, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/foods6100092>>.
- 18 BRITTAIN, H. G. Profiles of drug substances, excipients, and related methodology. In: . Academic press, 2020. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1075-6280\(02\)29002-3](https://doi.org/10.1016/S1075-6280(02)29002-3)>.
- 19 VAJRAGUPTA, O. et al. Manganese complexes of curcumin and its derivatives: evaluation for the radical scavenging ability and neuroprotective activity. *Free Radical Biology and Medicine*, Elsevier, v. 35, n. 12, p. 1632–1644, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2003.09.011>>.
- 20 KHAN, M. A. et al. Synthesis and anti-inflammatory properties of some aromatic and heterocyclic aromatic curcuminoids. *Bioorganic chemistry*, Elsevier, v. 40, p. 30–38, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2011.11.004>>.
- 21 YIN, S. et al. Synthesis and anticancer activity of mono-carbonyl analogues of curcumin. Scientific Research Publishing, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/chin.201441243>>.
- 22 DINESH, B.; SARASWATHI, R. Electrochemical synthesis of nanostructured copper-curcumin complex and its electrocatalytic application towards reduction of 4-nitrophenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 253, p. 502–512, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.149>>.
- 23 OJANI, R.; RAOOF, J.-B.; ZAMANI, S. A novel voltammetric sensor for amoxicillin based on nickel–curcumin complex modified carbon paste electrode. *Bioelectrochemistry*, Elsevier, v. 85, p. 44–49, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2011.11.010>>.

- 24 MARGAR, S. N.; SEKAR, N. Nonlinear optical properties of curcumin: solvatochromism-based approach and computational study. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 114, n. 12, p. 1867–1879, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1161248>>.
- 25 GOLDSTEIN, D.; GOLDSTEIN, D. *Polarized Light, Revised and Expanded*. CRC Press, 2003. (Optical engineering). Disponível em: <<https://doi.org/10.1201/9780203911587>>.
- 26 SALA, O. Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho. 1996.
- 27 TOFFOLO, M. B.; BERNA, F. Infrared absorption spectroscopy (ir, ftir, drift, atr). *The encyclopedia of archaeological sciences*, Hoboken, John Wiley & Sons Inc, v. 1, p. 1–4, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0325>>.
- 28 JOHNSTON, S. F. The evolution of ftir technology. *Chemistry in Britain*, v. 26, p. 573–579, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/chin.199044381>>.
- 29 FAIX, O. Fourier transform infrared spectroscopy. Springer, p. 83–109, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_7>.
- 30 OLIVEIRA, R. N. et al. Ftir analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 21, n. 03, p. 767–779, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620160003.0072>>.
- 31 RADITOIU, V. et al. Application of fourier-transform infrared spectroscopy (ftir) for the study of cultural heritage artifacts. In: SPRINGER. *VR Technologies in Cultural Heritage: First International Conference, VRTCH 2018, Brasov, Romania, May 29–30, 2018, Revised Selected Papers 1*. 2019. p. 3–9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-05819-7_1>.
- 32 SMITH, B. C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1201/b10777>>.
- 33 ZÍLIO, S. C. *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. Universidade de São Paulo, Instituto de Física - IFSC, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/9788588533424>>.
- 34 NGUYEN, T. A. et al. Micro and nano liposome vesicles containing curcumin for a drug delivery system. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 7, n. 3, p. 035003, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/3/035003>>.
- 35 SINGH, A. K. et al. Curcumin quantum dots mediated degradation of bacterial biofilms. *Frontiers in microbiology*, Frontiers Media SA, v. 8, p. 1517, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01517>>.
- 36 CASTILLO, M. L. R. del et al. Stabilization of curcumin against photodegradation by encapsulation in gamma-cyclodextrin: A study based on chromatographic and spectroscopic (raman and uv–visible) data. *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, v. 81, p. 106–111, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2015.10.008>>.

- 37 PENG, Q. et al. Rapid determination of turmeric roots quality based on the raman spectrum of curcumin. *Food analytical methods*, Springer, v. 8, p. 103–108, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12161-014-9874-y>>.
- 38 BARANSKA, M. et al. Identification of secondary metabolites in medicinal and spice plants by nir-ft-raman microspectroscopic mapping. *Analyst*, Royal Society of Chemistry, v. 129, n. 10, p. 926–930, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B408933M>>.
- 39 IERMAK, I. et al. Raman microspectroscopy as a tool to elucidate the efficacy of topical formulations containing curcumin. *Pharmaceuticals*, MDPI, v. 12, n. 1, p. 44, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ph12010044>>.
- 40 NONG, H. V. et al. Fabrication and vibration characterization of curcumin extracted from turmeric (*curcuma longa*) rhizomes of the northern vietnam. *Springerplus*, Springer, v. 5, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s40064-016-2812-2>>.
- 41 MÖLLER, K.; MACAULAY, B.; BEIN, T. Curcumin encapsulated in crosslinked cyclodextrin nanoparticles enables immediate inhibition of cell growth and efficient killing of cancer cells. *Nanomaterials*, MDPI, v. 11, n. 2, p. 489, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano11020489>>.
- 42 MOHAN, P. K. et al. Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: Characterization by ft-raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, v. 62, p. 77–84, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.05.002>>.
- 43 BADRAN, H. A. et al. Synthesis, surface profile, nonlinear reflective index and photophysical properties of curcumin compound. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 29, p. 10890–10903, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9167-0>>.
- 44 REFAT, M. S. Synthesis and characterization of ligational behavior of curcumin drug towards some transition metal ions: Chelation effect on their thermal stability and biological activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 105, p. 326–337, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.12.041>>.
- 45 FRAG, E. Y.; MOHAMED, G. G.; SAAD, M. Chemically modified copper potentiometric sensors based on curcumin and amino acid. *Journal of the Iranian Chemical Society*, Springer, v. 18, p. 651–660, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13738-020-02051-5>>.
- 46 ZHAO, X.-Z. et al. Interaction of curcumin with zn (ii) and cu (ii) ions based on experiment and theoretical calculation. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 984, n. 1-3, p. 316–325, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.09.049>>.
- 47 BARIK, A. et al. Evaluation of a new copper (ii)–curcumin complex as superoxide dismutase mimic and its free radical reactions. *Free Radical Biology and Medicine*, Elsevier, v. 39, n. 6, p. 811–822, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2005.05.005>>.
- 48 JASIM, F.; ALI, F. Measurements of some spectrophotometric parameters of curcumin in 12 polar and nonpolar organic solvents. *Microchemical journal*, Elsevier, v. 39, n. 2, p. 156–159, 1989. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0026-265X\(89\)90024-6](https://doi.org/10.1016/0026-265X(89)90024-6)>.

- 49 LEITE, D. P. V. et al. Effects of photodynamic therapy with blue light and curcumin as mouth rinse for oral disinfection: a randomized controlled trial. *Photomedicine and laser surgery*, Mary Ann Liebert, Inc. 140 Huguenot Street, 3rd Floor New Rochelle, NY 10801 USA, v. 32, n. 11, p. 627–632, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1089/pho.2014.3805>>.
- 50 DALKIRANIS, G. G. et al. Emission ellipsometry as a tool for luminescent liquid crystal phase transition identification. *Physical Review E*, APS, v. 98, n. 2, p. 022702, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.022702>>.

Apêndice A – DECONVOLUÇÃO RAMAN

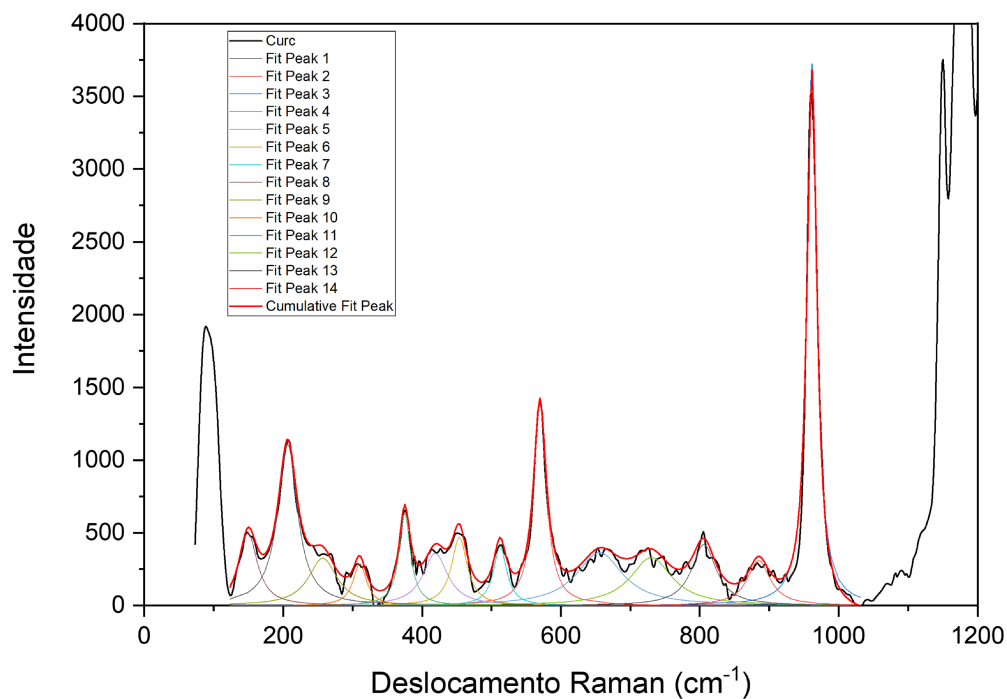


Figura 24 – Processo de deconvolução do espectro Raman da Curcumina, parte 1.

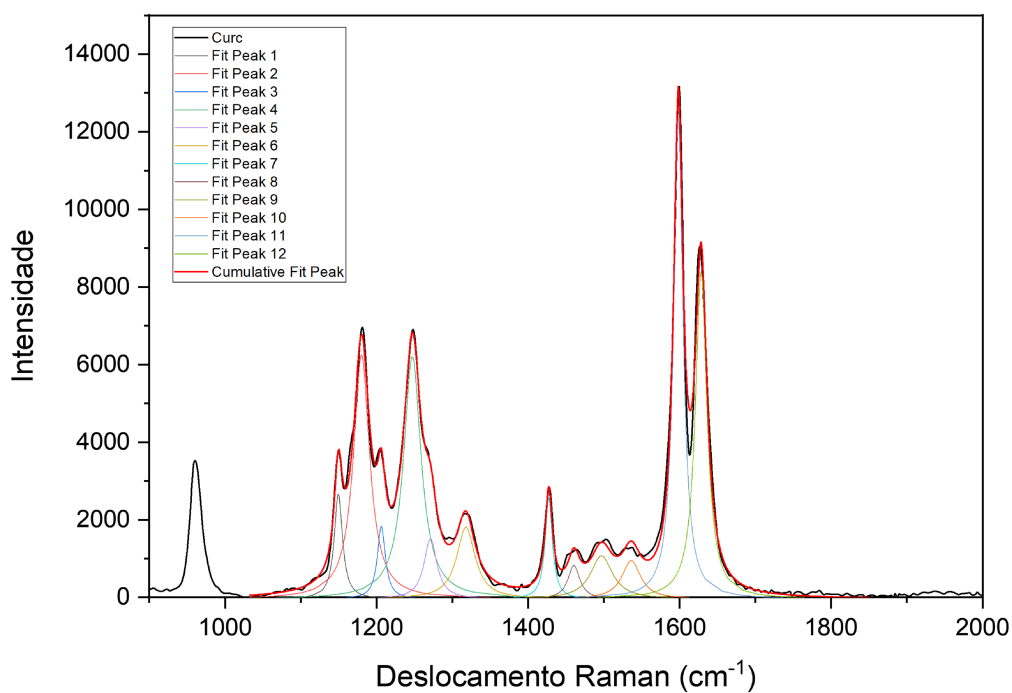


Figura 25 – Processo de deconvolução do espectro Raman da Curcumina, parte 2.

Apêndice B – IMAGEM DE MICROSCÓPIO DO COMPLEXO CURCZN

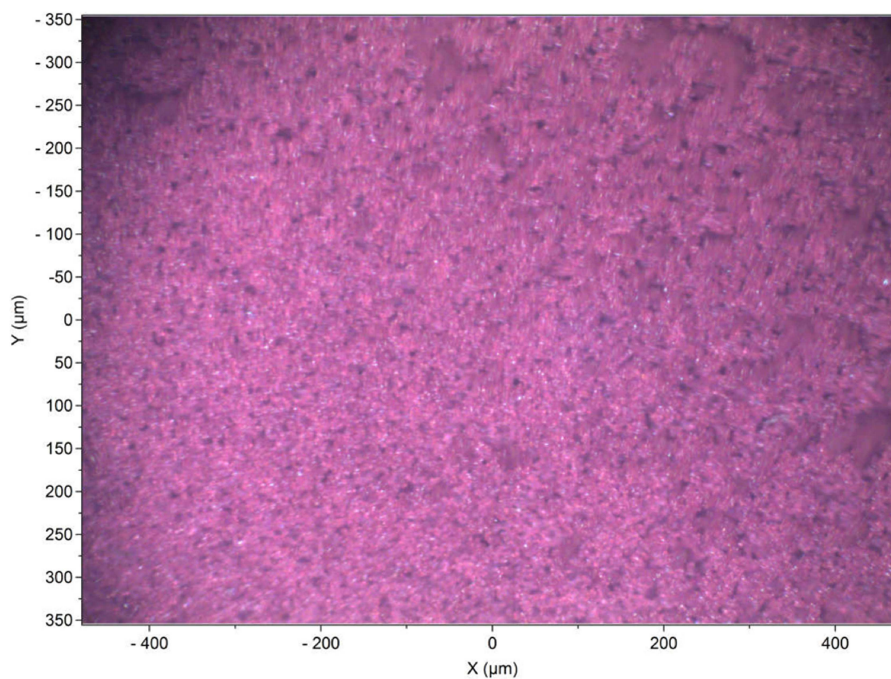


Figura 26 – Imagem feita pelo microscópio do aparelho Raman, complexo CurcZn visto com 10x de magnificação.

Apêndice C – ESPECTROS DE FTIR

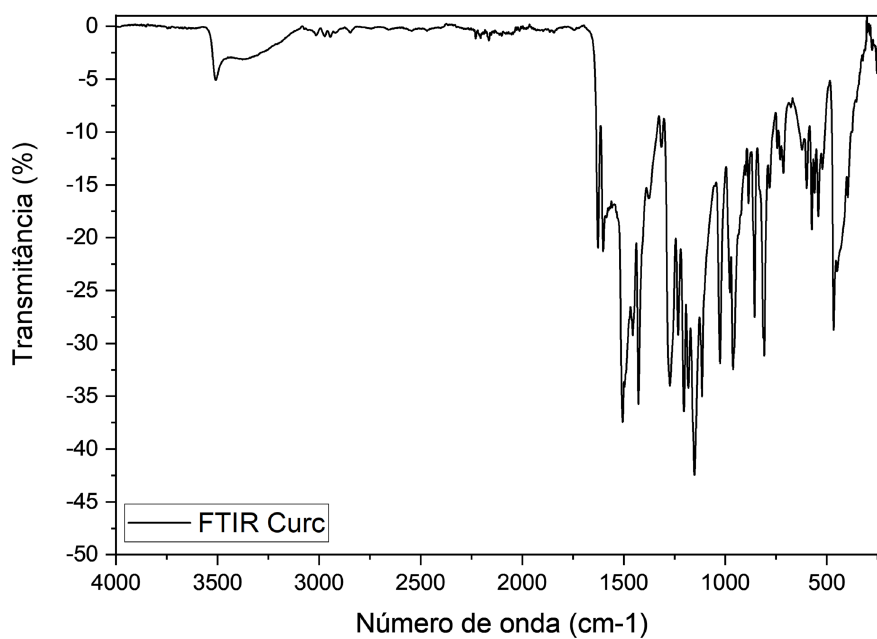


Figura 27 – Espectro de FTIR para a curcumina pura.

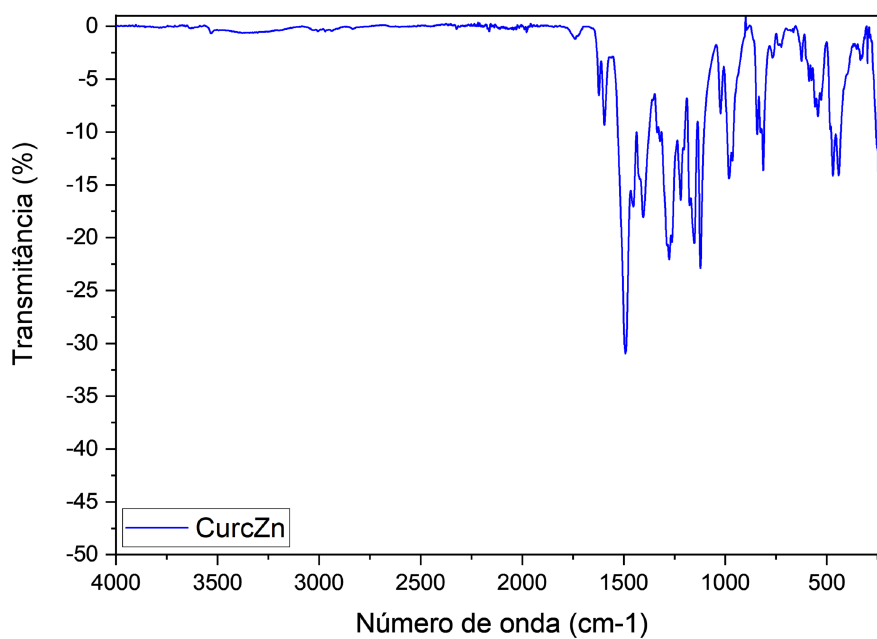


Figura 28 – Espectro de FTIR do complexo CurcZn.

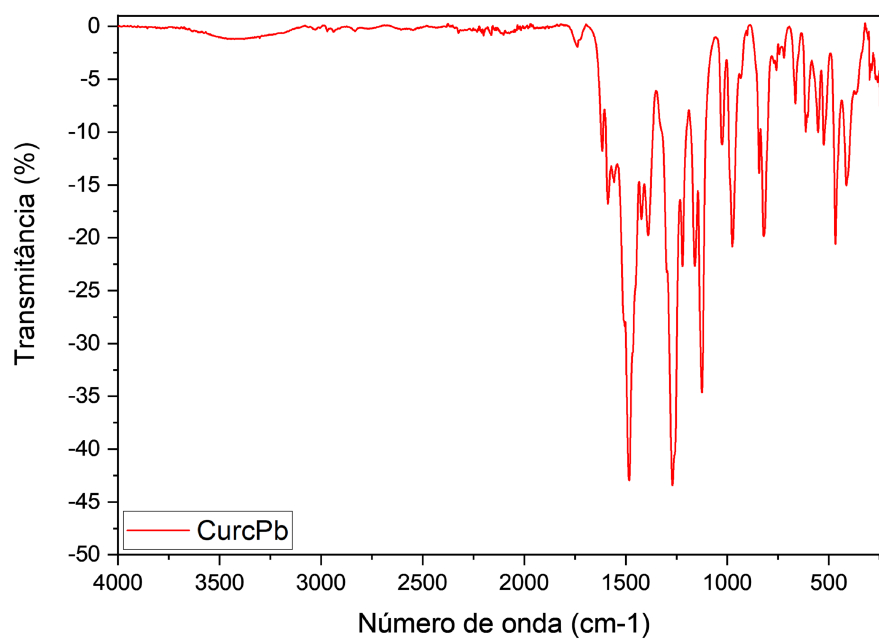


Figura 29 – Espectro de FTIR do complexo CurcPb.

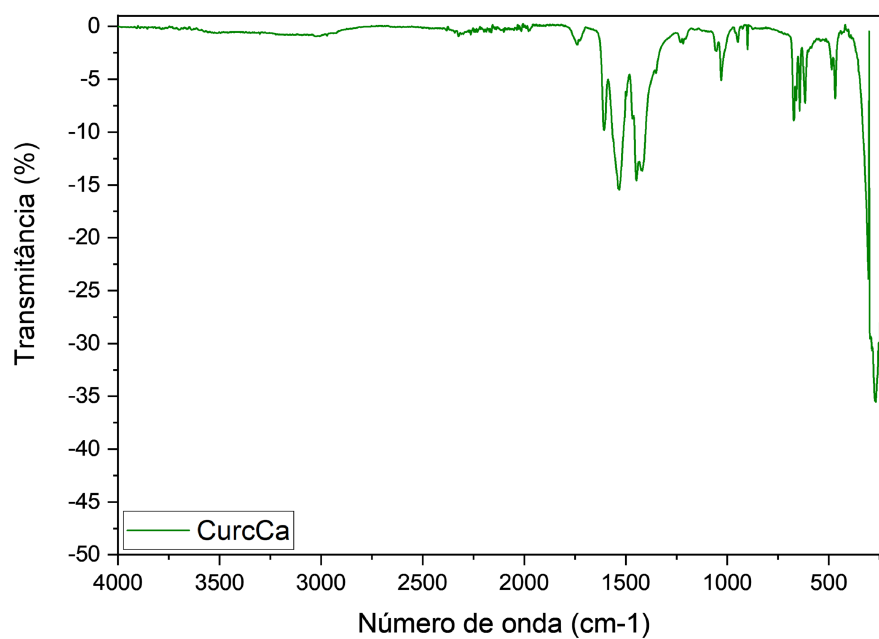


Figura 30 – Espectro de FTIR do complexo CurcCa.

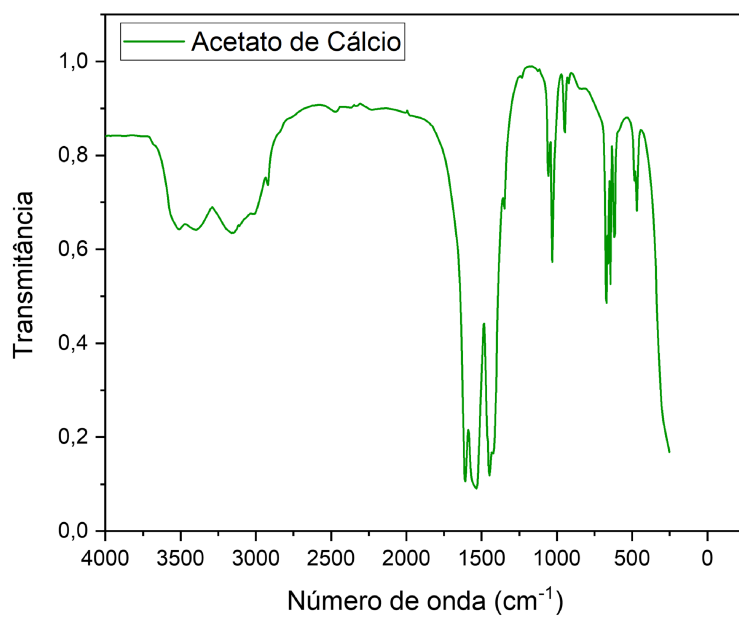


Figura 31 – Espectro de FTIR do acetato de cálcio.

Apêndice D – GRÁFICOS GERAIS DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO

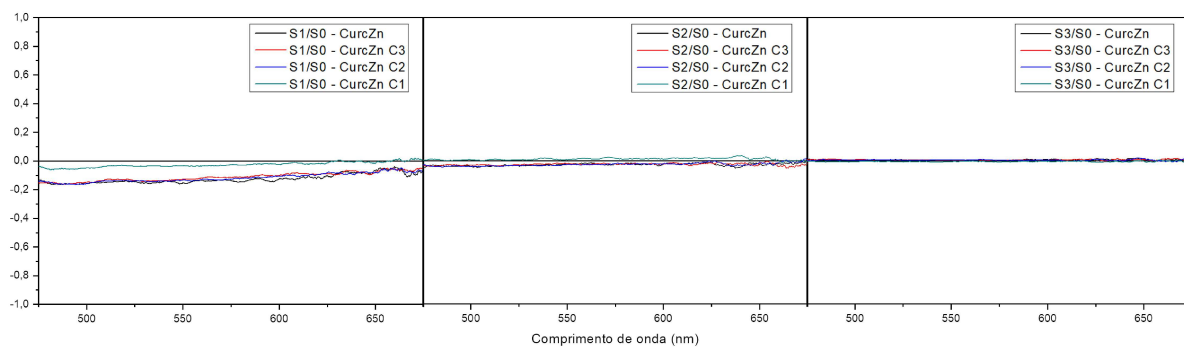


Figura 32 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros S1, S2 e S3 para CurcZn.

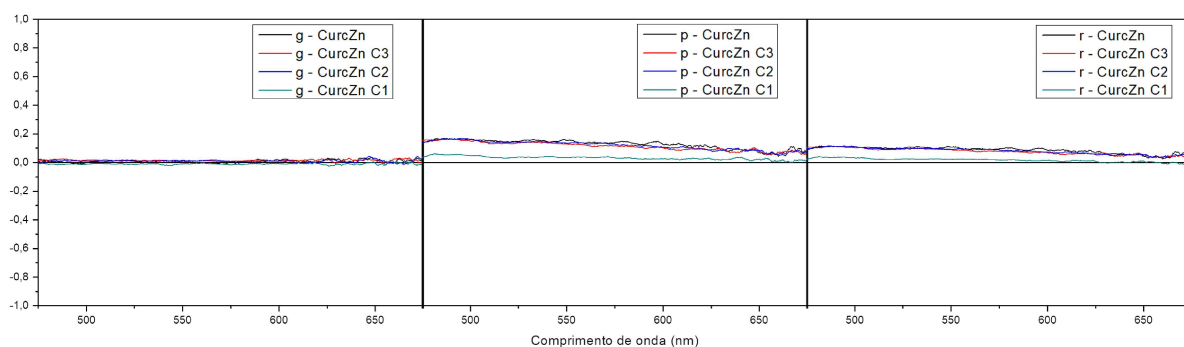


Figura 33 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros p, g e r para CurcZn.

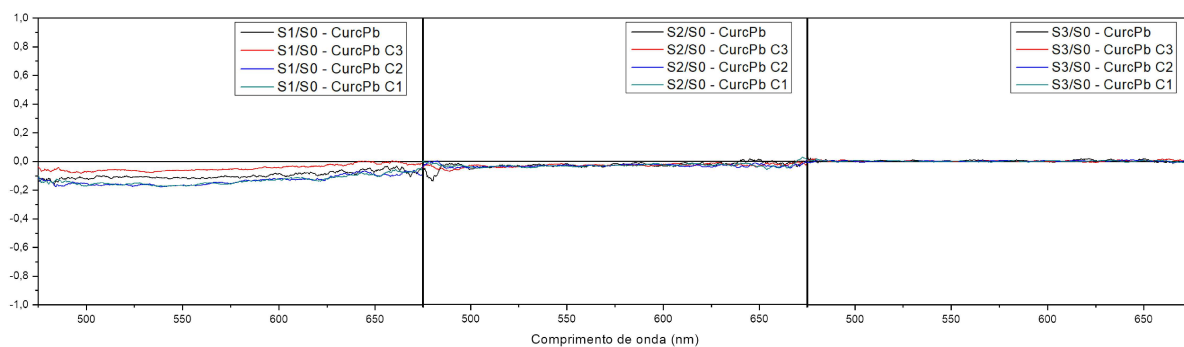


Figura 34 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros S1, S2 e S3 para CurcPb.

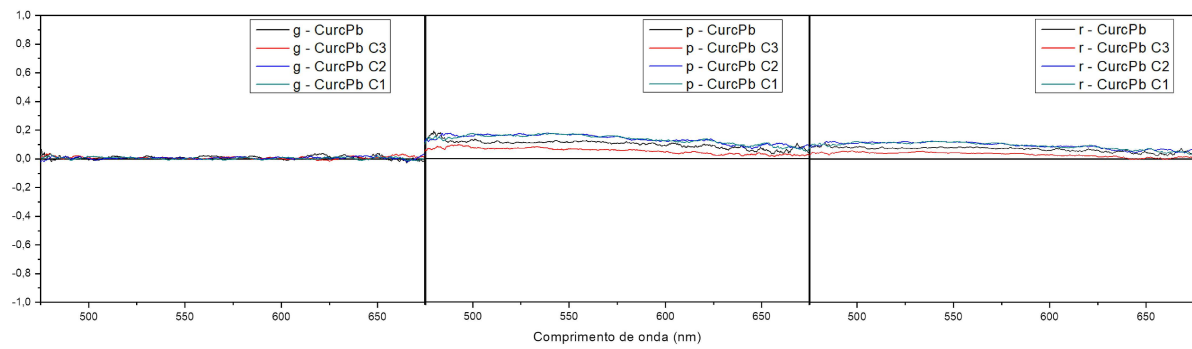


Figura 35 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros p, g e r para CurcPb.

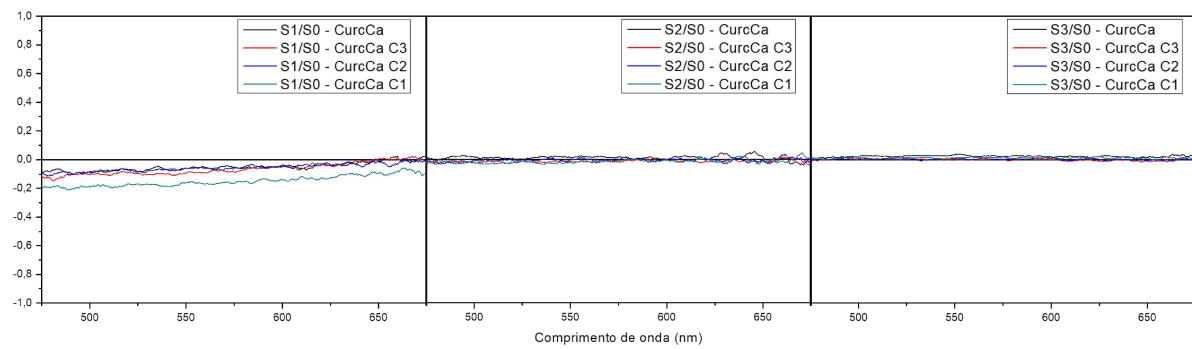


Figura 36 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros S1, S2 e S3 para CurcCa.

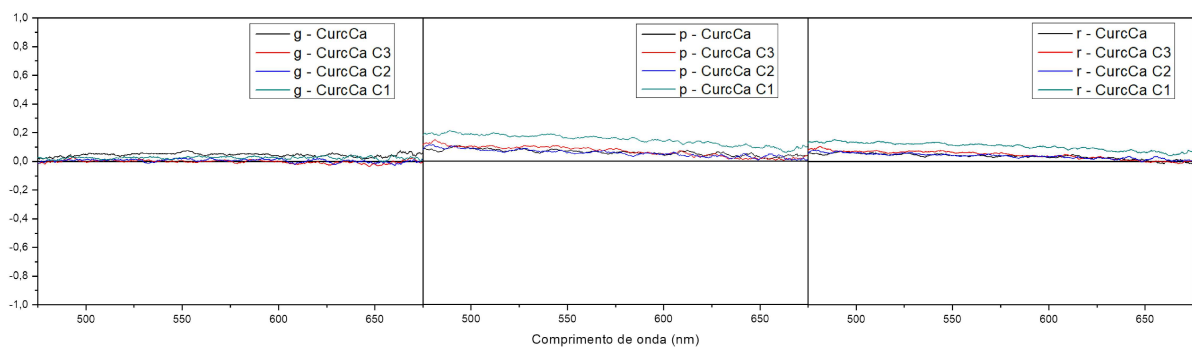


Figura 37 – Gráficos referentes à medida de elipsometria, mais especificamente dos parâmetros p, g e r para CurcCa.

Apêndice E – GRÁFICOS DE ÁREA DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO

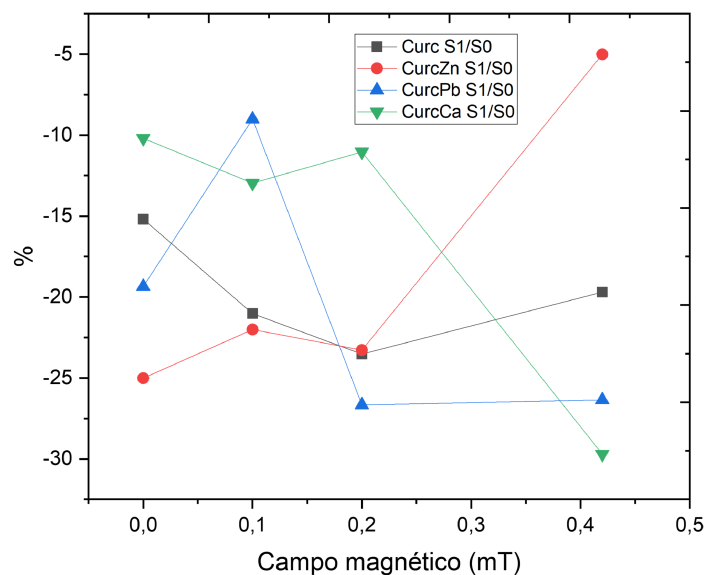


Figura 38 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S1, de todas as amostras.

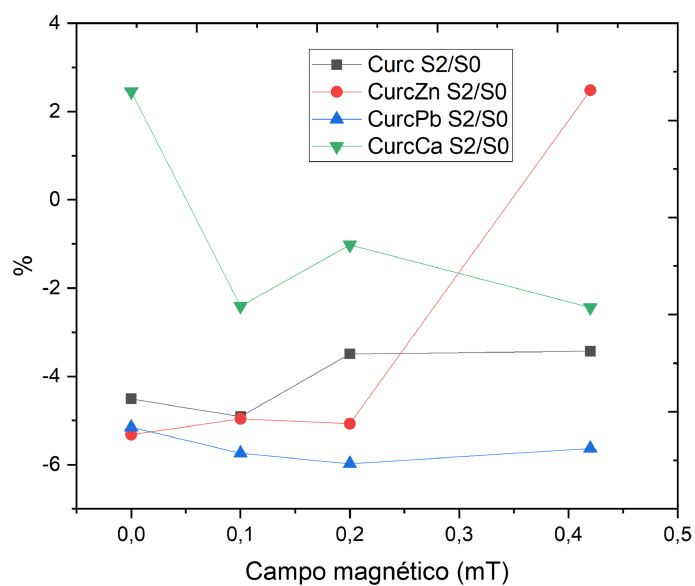


Figura 39 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S2, de todas as amostras.

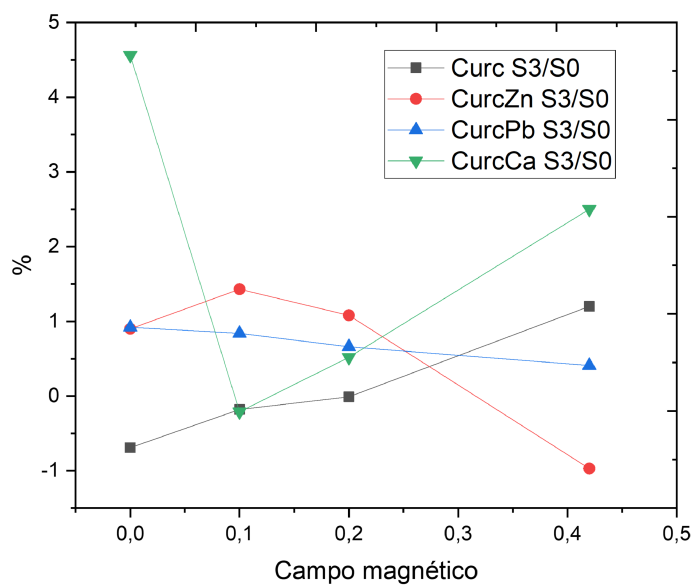


Figura 40 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S3, de todas as amostras.

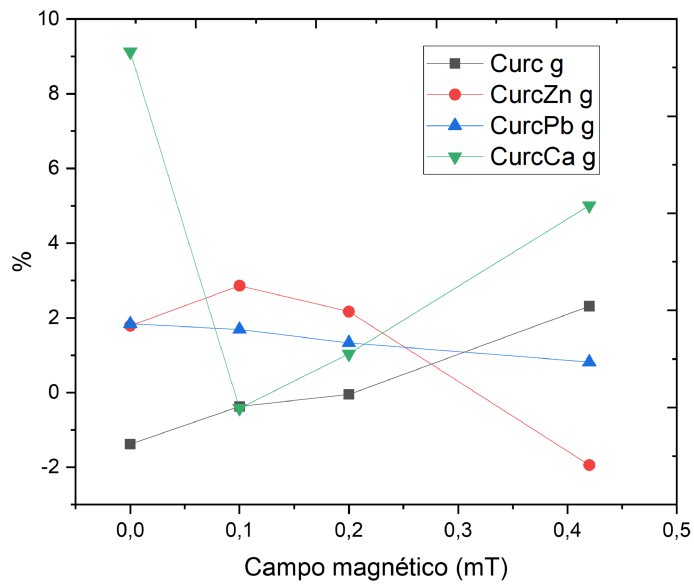


Figura 41 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros g, de todas as amostras.

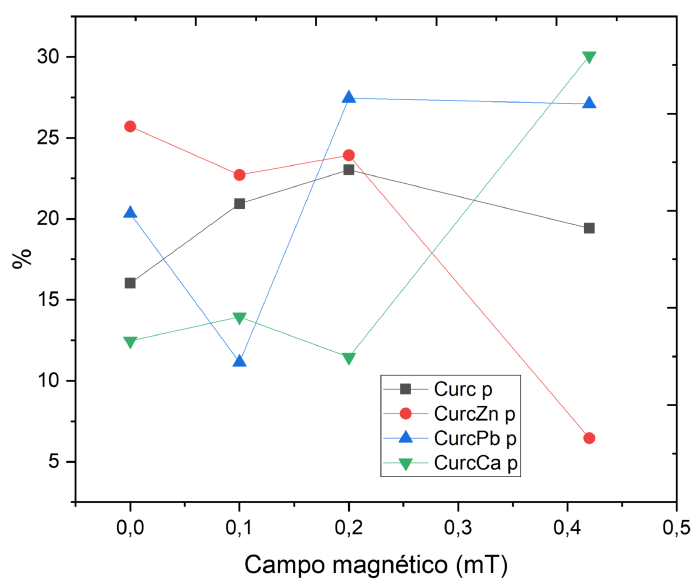


Figura 42 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros p, de todas as amostras.

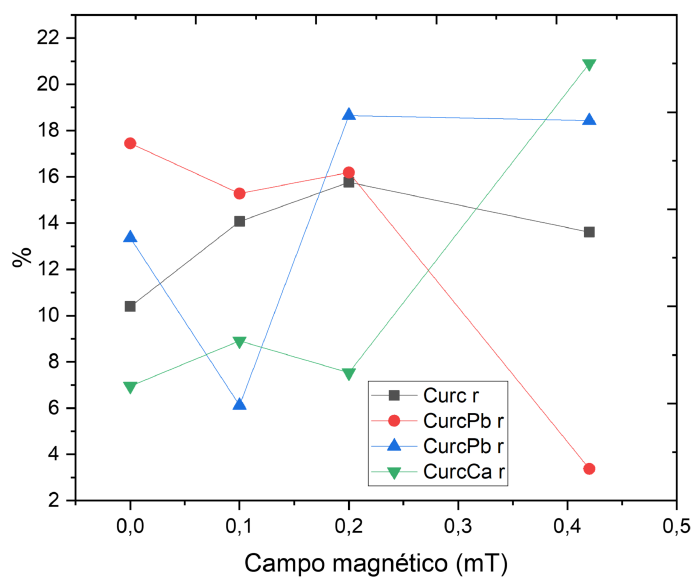


Figura 43 – Gráficos referentes à área da curva da medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros r, de todas as amostras.

Apêndice F – GRÁFICOS DE PONTO DE MÁXIMO NA ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO

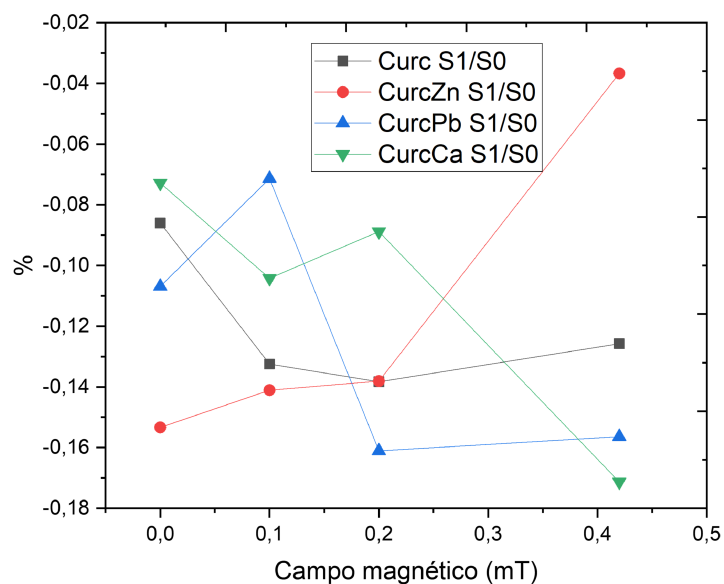


Figura 44 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S1, de todas as amostras.

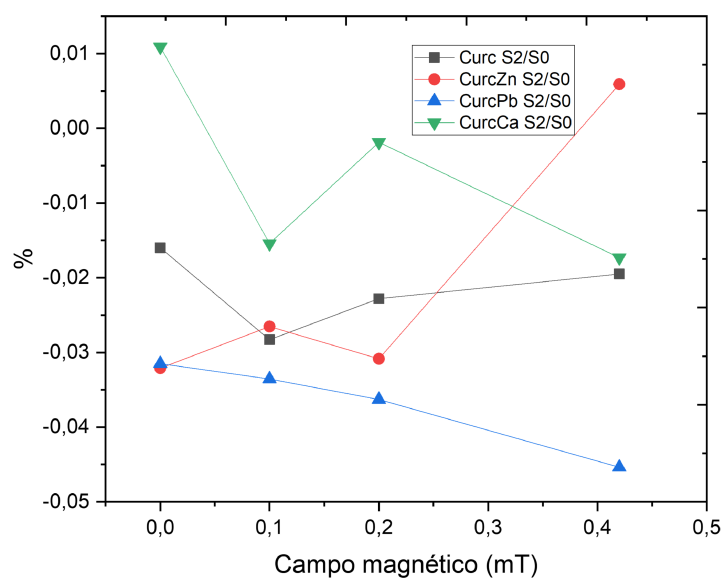


Figura 45 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S2, de todas as amostras.

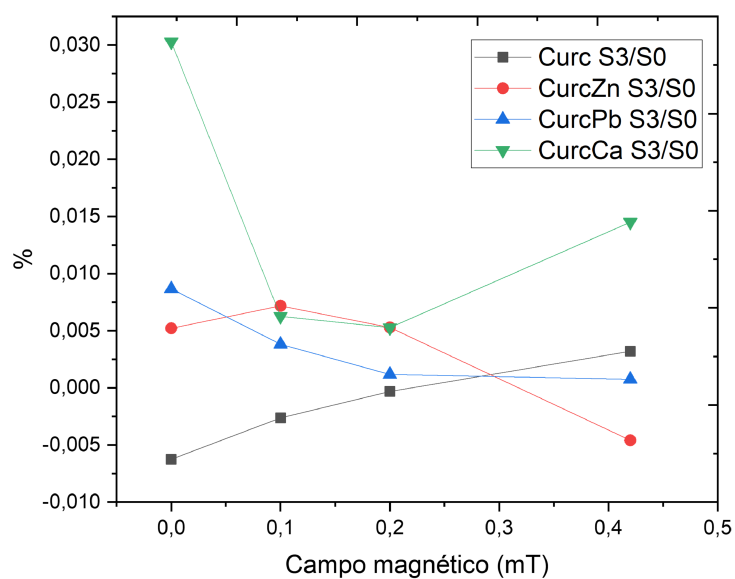


Figura 46 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros S3, de todas as amostras.

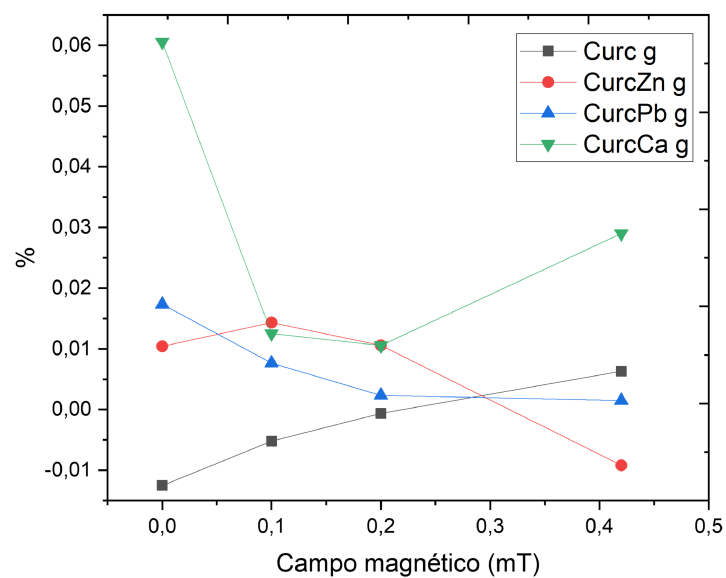


Figura 47 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros g, de todas as amostras.

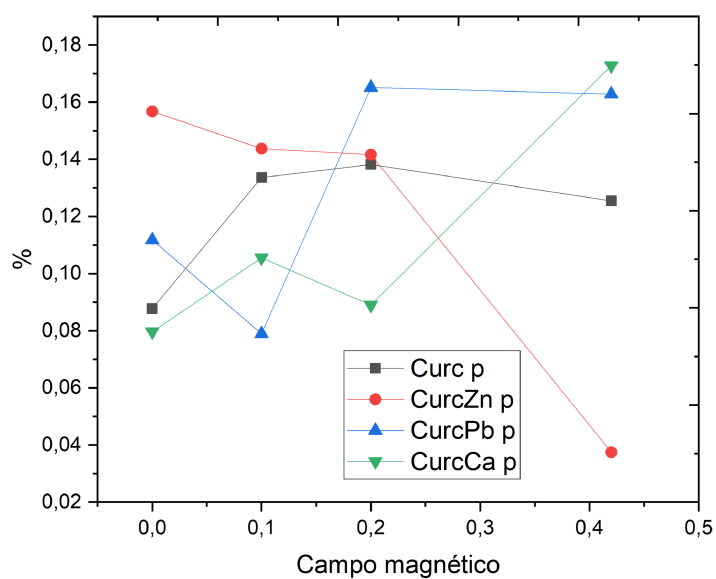


Figura 48 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros p, de todas as amostras.

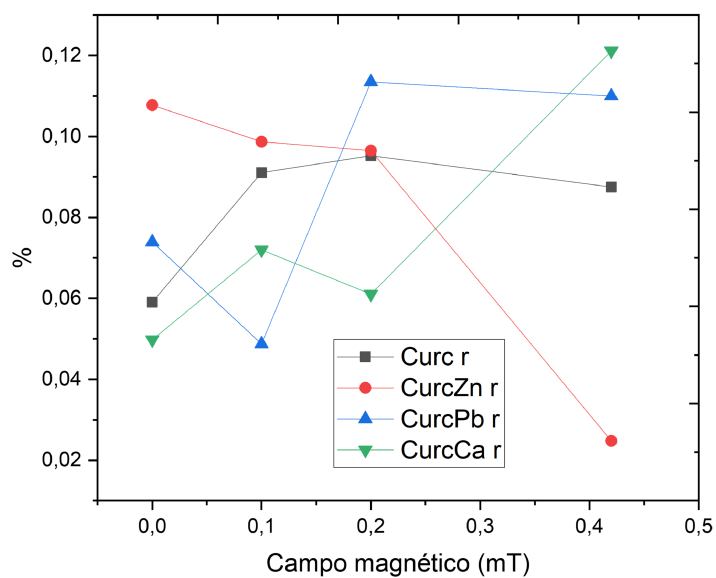


Figura 49 – Gráficos referentes à média de valores ao redor do pico de emissão, na medida de elipsometria, mais especificamente do parâmetros r, de todas as amostras.