

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARCIELE VANESSA STRADIOTTI LAMPERT

INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA EM HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO

MEDIANEIRA

2023

MARCIELE VANESSA STRADIOTTI LAMPERT

INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA EM HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO

Incorporation of curcumin in layered zinc hydroxissal

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Rosana Aparecida da Silva Buzanello

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Cristina Trindade Cursino

MEDIANEIRA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MARCIELE VANESSA STRADIOTTI LAMPERT

INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA EM HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 21 de junho de 2023

Profa. Rosana Aparecida da Silva Buzanello
Doutora em Ciência de Alimentos
UTFPR Campus Medianeira

Profa. Ana Cristina Trindade Cursino
Doutora em Química
UTFPR Campus Medianeira

Profa. Carolina Castilho Garcia
Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos
UTFPR Campus Medianeira

Profa. Daiane Cristina Lenhard
Doutora em Engenharia Química
UTFPR Campus Medianeira

MEDIANEIRA

2023

Dedico este trabalho à minha mãe, Marivone Stradiotti, que nunca poupou esforços para que eu concluísse a graduação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças em todos os momentos difíceis e ter me guiado até aqui.

Aos meus pais, Marivone e Valdir, por todo o apoio, amor e sacrifícios. Ao meu tio Nilson, pelo apoio e incentivo. A todos meus amigos e amigas que a universidade me deu, em especial a Thaisa, Iasmim, Paula e Emanuely, por todas as noites e madrugadas estudando na salinha de estudos. À Deborah, minha amiga e companheira de apartamento e vida em Medianeira. Ao meu namorado Matheus, por me acalmar e confortar em todos os momentos de surto.

Agradeço imensamente a minha orientadora Profa. Dra. Rosana Aparecida da Silva Buzanello, por ter abraçado me orientar e confiar a mim este trabalho, além de me orientar sempre me auxiliou no que precisei. Nos momentos de ansiedade sua voz sempre muito calma e confiante me tranquilizava e não me deixava desistir.

À minha coorientadora Profa. Dra. Ana Cristina Trindade Cursino por toda a disponibilidade e paciência em sanar dúvidas e contribuir neste trabalho com seu conhecimento, mesmo nos momentos em licença maternidade.

Ao Prof. Dr. Paulo pelo auxílio nas análises de TGA.

Ao Thiago e à Nájila por compartilhar amostras previamente intercaladas de vitamina B3 para utilização neste trabalho.

À Lídia e Maria, colegas de curso, pelo suporte no laboratório.

Ao Laboratório Multiusuário do Campus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises de difratometria de raios X realizadas.

À CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

RESUMO

A curcumina é um pigmento de cor amarelo-alaranjado extraído da cúrcuma e que apresenta várias características funcionais, entre elas propriedades antioxidantes, anticancerígenas, anti-inflamatórias e antienvelhecimento. O seu uso na indústria de alimentos é restrito, pois a curcumina possui grande instabilidade a temperatura, oxigênio, luz e umidade. Portanto, com o intuito de proteger a curcumina e melhorar sua estabilidade, evitando assim a perda de suas características como cor e propriedades bioativas, o objetivo desse trabalho foi produzir curcumina intercalada e adsolubilizada em hidroxissais lamelares (HSL) de zinco por meio das técnicas de co-precipitação e co-adsorção, respectivamente, avaliando sua caracterização química e físico-química. Para caracterizar os compostos, foram feitas análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TGA), medida instrumental de cor e atividade antioxidante por fenólicos totais e DPPH. Após intercalada a curcumina e adsolubilizada, os sólidos foram caracterizados. A curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR) foi evidenciada com a distância basal de 22,62 Å pela Lei de Bragg, tendo sido observado alargamento de bandas características da curcumina e melhora térmica, sendo que a partir da análise termogravimétrica foi possível estimar a fórmula geral dos compostos, sendo $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1,97}(Curcumina)_{0,03} \cdot 1,92H_2O$. A curcumina adsolubilizada em hidroxissal lamelar previamente intercalado com vitamina B3 (HSL/B3) e em hidróxido duplo lamelar (HDL/B3) também foi evidenciada com o aumento da distância basal de 22,62 Å e 17,59 Å, respectivamente. Contudo não houve melhora térmica na curcumina adsolubilizada em HDL/B3, apenas na adsolubilizada em HSL/B3. Logo, obteve-se um corante natural com melhora térmica pelo método de intercalação da curcumina em HSL e pelo método de adsolubilização da curcumina em HSL/B3. Os corantes obtidos não oxidaram durante os processos, preservando sua cor, e não perderam suas propriedades antioxidantes.

Palavras-chave: corantes; cúrcuma; estabilidade.

ABSTRACT

Curcumin is a yellow-orange pigment extracted from turmeric and has several functional characteristics, including antioxidant, anticancer, anti-inflammatory and anti-aging properties. Its use in the food industry is restricted, as curcumin has great instability to temperature, oxygen, light and humidity. Therefore, in order to protect curcumin and improve its stability, thus avoiding the loss of its characteristics such as color and bioactive properties, the objective of this work was to produce intercalated and adsolubilized curcumin in zinc lamellar hydroxysalts (HSL) using the techniques of coprecipitation and co-adsorption, respectively, evaluating its chemical and physical-chemical characterization. To characterize the compounds, vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), X-ray diffraction (DRX), thermogravimetric analysis (TGA), instrumental measurement of color and antioxidant activity by total phenolics and DPPH were performed. After intercalation of curcumin and adsolubilization, the solids were characterized. Curcumin intercalated in lamellar zinc hydroxysalt (HSL/CUR) was evidenced with a basal distance of 22.62 Å by Bragg's Law, with widening of characteristic bands of curcumin and thermal improvement being observed, and from the thermogravimetric analysis it was possible to estimate the general formula of the compounds, being $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1.97}(Curcumin)_{0.03.1,92}H_2O$. Curcumin adsolubilized in lamellar hydroxysalt previously intercalated with vitamin B3 (HSL/B3) and in double lamellar hydroxide (HDL/B3) was also evidenced with an increase in the basal distance of 22.62 Å and 17.59 Å, respectively. However, there was no thermal improvement in the curcumin adsolubilized in HDL/B3, only in the one adsolubilized in HSL/B3. Therefore, a natural dye with thermal improvement was obtained by the curcumin intercalation method in HSL and by the curcumin adsolubilization method in HSL/B3. The obtained dyes did not oxidize during the processes, preserving their color, and did not lose their antioxidant properties.

Keywords: dyes; stability; turmeric.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rizoma da cúrcuma e curcumina em pó.....	16
Figura 2 - Estrutura química da curcumina	16
Figura 3 - Espectros FTIR-ATR do hidroxinitrato de zinco (HNZ), curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR) e curcumina livre (CUR)	25
Figura 4 - Espectros FTIR-ATR do sólido HDL/B3, curcumina adsolubilizada no HDL/B3 (HDL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR).....	27
Figura 5 - Espectros FTIR-ATR do sólido HSL/B3, curcumina adsolubilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR)	28
Figura 6 - Difrátogramas das amostras de curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR) e curcumina livre (CUR)	29
Figura 7 - Difrátogramas das amostras de sólido HDL/B3, curcumina adsolubilizada no HDL/B3 (HDL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR).....	30
Figura 8 - Difrátogramas do sólido HSL/B3, curcumina adsolubilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR).....	31
Figura 9 - Curvas TG das amostras de curcumina livre (CUR) e curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR)	32
Figura 10 - Curvas TG das amostras de sólido HDL/B3, curcumina adsolubilizada no HDL/B3 (HDL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR).....	33
Figura 11 - Curvas TG das amostras de sólido HSL/B3, curcumina adsolubilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR)	34
Figura 12 - Curcumina livre (CUR), curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL-CUR), curcumina adsolubilizada em HSL/B3 e em HDL/B3-CUR)	36

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Parâmetros instrumentais de cor para as amostras de curcumina livre (CUR), intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR), adsolubilizada em hidroxissal lamelar de zinco com vitamina B3 intercalada (HSL/B3-CUR) e adsolubilizada em hidróxido duplo lamelar com vitamina B3 intercalada (HDL/B3-CUR).....35
- Tabela 2 - Teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante por DPPH para curcumina livre (CUR), curcumina adsolubilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR)35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CUR	Curcumina livre
DRX	Difratometria de Raios X
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HDL/B3	Hidróxido duplo lamelar previamente intercalado com vitamina B3
HDL/B3-CUR	Curcumina adsolubilizada no HDL/B3
HNZ	Hidroxinitrato de zinco
HSL	Hidroxissal lamelar
HSL/B3	Hidroxissal lamelar previamente intercalado com vitamina B3
HSL/B3-CUR	Curcumina adsolubilizada no HSL/B3
HSL/CUR	Curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco
NaOH	Hidróxido de sódio
TGA	Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial de hidrogênio
L*	Luminosidade
a*	Coordenada verde-vermelho
b*	Coordenada azul-amarelo
C*	Cromaticidade
h°	Ângulo hue

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Corantes naturais	15
3.2	Curcumina	16
3.3	Compostos lamelares	17
3.4	Intercalação	18
3.5	Adsolubilização	19
4	MATERIAIS E METÓDOS	20
4.1	Material	20
4.2	Métodos	20
4.2.1	Intercalação da curcumina	20
4.2.2	Adsolubilização.....	21
4.2.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	21
4.2.4	Difração de raios X	22
4.2.5	Análises termogravimétricas	22
4.2.6	Medida instrumental de cor	22
4.2.7	Atividade antioxidante	23
<u>4.2.7.1</u>	<u>Fenólicos totais</u>	<u>23</u>
<u>4.2.7.2</u>	<u>DPPH</u>	<u>23</u>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	Caracterização dos materiais por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	25
5.2	Caracterização dos materiais por difração de raios X	28
5.3	Caracterização dos materiais por análises termogravimétricas	31
5.4	Medida instrumental de cor	34
5.5	Atividade Antioxidante	36
6	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

A curcumina é um polifenol extraído dos rizomas de *Curcuma longa* linnaeus, conhecida popularmente como açafrão-da-terra ou açafrão da Índia. É uma planta pertencente à família do gengibre *Zingiberaceae*, bem característica de regiões tropicais e subtropicais da Índia e China (GHOSH; BANERJEE; SIL, 2015).

A cúrcuma contém, amido em uma maior proporção, e em menor proteínas, lipídeos e fibras, além dos pigmentos curcuminoides e dos óleos essenciais. A curcumina é o componente majoritário dos rizomas de *Curcuma longa*, sendo responsável por cerca de 2% do peso seco dos rizomas (ALMEIDA, 2006).

Da cúrcuma se extrai-se um pigmento de cor amarela, um composto fenólico, denominado curcumina. Esse pigmento é usado como corante para conferir ou intensificar a cor de muitos alimentos, entre eles, manteiga, queijo, massas, sorvetes, biscoitos, doces e gorduras hidrogenadas em geral (ANTUNES; ARAÚJO, 2000).

Os corantes podem ser classificados como corantes naturais (CN), corantes idênticos ao natural (CIN), sintéticos similares ao natural (SSN), sintéticos artificiais (ES) e corantes inorgânicos (CI). Os CN mais utilizados na indústria de alimentos, além da curcumina, são os de extratos de urucum, carmim de cochonilha, antocianinas e betalaínas (HAMERSKI; REZENDE; SILVA, 2013).

Segundo Srivastava e Sinha (2004) a maioria dos corantes sintéticos podem ser cancerígenos, tóxicos por natureza e criam problemas no sistema imunológico causando dermatite alérgica, irritação cutânea e mutações. Por outro lado, os corantes naturais possuem características funcionais. Mas, apesar de seus benefícios como substâncias bioativas, os corantes naturais apresentam grande instabilidade em relação à luz, oxigênio, temperatura e umidade (SOUZA, 2012), que dificulta o uso dos corantes naturais na indústria de alimentos. Diante disso, necessita-se de tecnologias que protejam as propriedades dos corantes naturais (HORST, 2009), como é o caso da curcumina.

Nas últimas décadas houve uma crescente busca em melhorar a estabilidade de corantes naturais. A curcumina chama a atenção de diversos grupos de pesquisa, por sua aplicação em diferentes áreas, em razão de suas características biológicas e físico-químicas (SUETH-SANTIAGO *et al.*, 2015). Entre elas, propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antienvhecimento, anticancerígena, e efeitos antibacterianos fotossensíveis foram relatadas (TANG, 2020).

Visto que a utilização do corante curcumina é limitada por possuir baixa biodisponibilidade e uma grande instabilidade ao calor, umidade e luz esse trabalho tem o objetivo de estudar a intercalação e a adsorção da curcumina em hidroxissais lamelares de zinco para melhorar a estabilidade da curcumina como corante natural, evitando a perda de suas características, como a cor e de seus compostos bioativos.

Sendo assim, são válidos estudos para obter corante natural mais atrativo às indústrias de alimentos e, conseqüentemente, aos consumidores de seus produtos, com suas propriedades bioativas preservadas. Foram utilizadas para tanto as matrizes inorgânicas de hidroxissais lamelares, pois apresentam baixa toxicidade, excelente biocompatibilidade, baixo custo de produção e são de fácil obtenção (DEL HOYO, 2007; WYPYCH, 2004).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar curcumina intercalada e adsolubilizada em hidroxissais lamelares de zinco por meio das técnicas de co-precipitação e adsolubilização, respectivamente, caracterizando os materiais obtidos.

2.2 Objetivos específicos

- Intercalar pelo método de co-precipitação a curcumina em hidroxissal lamelar de zinco;
- Adsolubilizar a curcumina em hidroxissal lamelar de zinco previamente intercalado com vitamina B3 (HSL/B3) e em hidróxido duplo lamelar previamente intercalado com vitamina B3 (HDL/B3);
- Caracterizar os precursores e compostos obtidos utilizando técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TGA) e medida instrumental de cor;
- Avaliar o potencial antioxidante da curcumina livre, intercalada e adsolubilizada pela determinação de fenólicos totais e DPPH.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes naturais

Os corantes naturais são utilizados há anos nas indústrias de alimentos, alguns apresentam solubilidade em óleo, proporcionam matrizes suaves e concedem ao produto um aspecto natural, o que faz aumentar a aceitação dos produtos pelo consumidor (CONSTANT, 2002). A indústria alimentícia tem buscado substituir os antioxidantes e corantes sintéticos por substâncias naturais (PATHAK *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2012).

Existem ainda algumas discussões sobre os efeitos dos corantes naturais, a instabilidade da estrutura (pH, temperatura, oxidação), a sua biodisponibilidade, custo elevado e falta de estudos sobre efeitos toxicogénéticos são os principais obstáculos para o uso desses compostos (CAROCHO *et al.*, 2014).

Alguns artigos científicos apresentam que para o uso moderado de corantes naturais como a curcumina, existem efeitos benéficos, como a inibição da proliferação tumoral, além de atividades antioxidantes e anti-inflamatórias (JOE; VIJAYKAMAR; LOKESH, 2004). Pelas características de sua estrutura fenólica O-H e C-H são explicadas as atividades antioxidantes e de radicais livres da curcumina. O seu mecanismo se baseia na abstração do átomo H do seu grupo fenólico, não do -CH₂- na ligação heptadieno (HE *et al.*, 2015).

Apesar de apresentar desvantagens em relação aos corantes artificiais, como um custo mais elevado e baixa disponibilidade, há tempos que os corantes naturais são utilizados sem indicações de riscos à saúde, e ainda trazem benefícios, pela presença de compostos bioativos (SOUZA, 2012).

Os corantes naturais são extraídos a partir de fontes naturais, o que influencia economicamente. Na etapa de extração, os corantes podem oxidar e sofrer isomerização, ou ainda apresentar formação de complexos metálicos. A sua forma sintetizada não pode sofrer precipitação ou polimerização. Para a estabilização dos corantes, os métodos incluem o uso de aditivos como ácido ascórbico, íons metálicos e ácidos orgânicos, ou ainda o encapsulamento desses pigmentos ou adsorção em gelatinas, alginatos ou silicatos (MORITZ, 2005).

3.2 Curcumina

A curcumina é o principal ingrediente ativo da cúrcuma, amplamente utilizada como conservante, aromatizante e corante natural em bebidas e alimentos como *curry*, mostarda, sorvete, queijo, iogurte e margarina, ao invés de corante artificial (GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015; PATHAK *et al.*, 2015; PRASAD *et al.*, 2014).

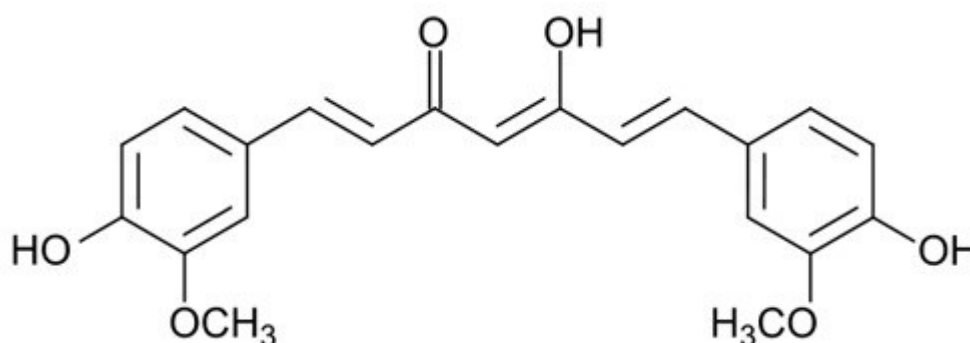
Figura 1 - Rizoma da cúrcuma e curcumina em pó



Fonte: Adaptado de Hussain *et al.* (2017)

É um composto assimétrico, que segundo a IUPAC é denominado como (1E,6E)-1,7-bis-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-hepta-1,6-dien-3,5-diona, com fórmula química $C_{21}H_{20}O_6$ e peso molecular 368,38 (PRIYADARSINI, 2014).

Figura 2 - Estrutura química da curcumina



Fonte: Adaptado de Hussain *et al.* (2017)

A curcumina é farmacologicamente segura, mas é um polifenol hidrofóbico, bastante insolúvel em água, assim limitando não apenas a sua dispersão em matrizes

de alimentos, mas também sua biodisponibilidade. Devido a sua rápida degradação hidrolítica, a curcumina é instável em pH neutro ou alcalino, porém é estável em pH ácido (pH= 3,0 a 6,5) (PRASAD *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2005; SUN *et al.*, 2012; ZLOTOGORSKI *et al.*, 2013).

É comprovado por estudos que a curcumina é um excelente antioxidante (ANTUNES; BIANCHI, 2004) e que protege componentes celulares do câncer, especialmente o câncer de mama e de pele, associada à sua atuação na inibição da peroxidação lipídica (DOWNHAM; COLLINS, 2000; FINLEY, 2005).

Para garantir que a curcumina possa ser completamente dispersa em um meio aquoso, ela é geralmente dissolvida primeiro em um solvente orgânico polar, como etanol ou dimetilsulfóxido (PAN; ZHONG, 2016).

3.3 Compostos lamelares

As lamelas são unidades estruturais que contêm ligações covalentes ao longo de seus eixos cristalográficos e se empilham ao longo da direção basal. Essas estruturas são denominadas compostos lamelares. As lamelas carregadas negativamente ou positivamente são unidas por força eletrostática, enquanto as neutras são unidas por interações fracas do tipo Van der Waals (LERF, 2004).

Os compostos lamelares têm a capacidade de intercalar moléculas inorgânicas ou orgânicas de caráter neutro ou iônico entre as lamelas (NEWMAN; JONES, 1999) e podem ser obtidos a partir de muitos materiais, como os hidroxissais lamelares (HSL), como os carboxilatos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e argilominerais. O empilhamento das lamelas ocorre devido às interações intermoleculares fracas, como, Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas (CORDEIRO *et al.*, 2011; MARANGONI, 2009a).

As estruturas lamelares são utilizadas para intercalação, pois o espaço interlamelar que elas apresentam possibilita a alocação de espécies químicas, como: íons, moléculas e possivelmente macromoléculas, e ainda protegendo a integridade estrutural (lamela), mas expandindo seu arranjo ao longo do eixo basal (KRYSZEWSKI, 2000).

A aplicação de matrizes inorgânicas para a preservação das vitaminas e melhoria da sua estabilidade térmica é uma alternativa bem promissora. Gasser

(2009) utilizou hidróxidos duplos lamelares para intercalar a vitamina C e constatou melhora de sua estabilidade térmica.

Segundo Cursino *et al.* (2010) há grandes vantagens em usar compostos lamelares, principalmente pelo seu poder de intercalar moléculas de diversos tipos, devido ao baixo custo para obtenção e por apresentar uma ótima biocompatibilidade e baixa toxicidade.

3.4 Intercalação

Metodologias específicas são utilizadas para a obtenção de compostos intercalados, mas, de acordo com estudos, a co-precipitação química a pH controlado é um dos métodos mais aplicados (DEL HOYO, 2007; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014). Esse é um método direto, capaz de controlar o tamanho das partículas, também é prático, rápido, de baixo custo e apresenta grande rendimento (GHARIBSHAHIAN; JAFAR TAFERSHI; FAZLI, 2018; KATIYAR; KUMAR; SRIVASTAVA, 2018; KURU; KURU; BAĞCI, 2018).

Em síntese, a intercalação pode ser definida como a “absorção reversível de átomos, íons ou moléculas em baixa temperatura enquanto a estrutura da rede do hospedeiro é conservada” (LERF, 2004. p. 553). O termo intercalação, não explora a natureza da reação química subjacente a esse processo, apenas dá ênfase às relações topológicas entre o hospedeiro e o produto final da reação (LERF, 2004).

Fayyazbakhsh *et al.* (2017) verificaram que a vitamina D3 foi protegida após a intercalação e apresentou uma melhora na biocompatibilidade com o uso da matriz inorgânica, um HDL de cálcio e alumínio na proporção de 2:1, comprovando assim a eficácia dessa técnica.

Giacomelli (2003) intercalou o corante amaranto e o corante eritrosina em DNA e observou mudanças ocorridas nos espectros de absorção das soluções contendo DNA e corantes, que indicaram interação de moléculas aromáticas com o DNA.

Para a intercalação, na maioria das vezes, prepara-se uma solução com um ânion de interesse, uma solução com sais de cátions metálicos e uma solução alcalina de NaOH, que é usada para manter o pH ideal para essa reação, em temperatura ambiente (RAHMANI *et al.*, 2018; CHAKRABORTY; KOLE; KUMBHAKAR, 2012).

Assim, são obtidos os hidróxidos lamelares, que apresentam boa estrutura e pureza de fase (SILVA *et al.*, 2013), promovendo a obtenção de sólidos, que permanecem em agitação por 24 horas, são centrifugados, lavados para remoção de resíduos e armazenados para secagem (GHARIBSHAHIAN; JAFAR TAFERSHI; FAZLI, 2018; YOU; ZHAO; VANCE, 2002).

3.5 Adsolubilização

A adsolubilização ou co-adsorção caracteriza-se pela adsorção de surfactante em interfaces sólido-líquido, com a possibilidade de modificar a superfície do sólido e possibilitar a absorção de moléculas da solução que não seriam absorvidas pelo sólido sem a presença do surfactante (FARIAS *et al.*, 2010).

O processo de adsolubilização com materiais lamelares é uma alternativa favorável por apresentar caráter hidrofóbico no espaço interlamelar depois de intercalar a espécie aniônica (ZHAO *et al.*, 2015; BRUNA *et al.*, 2006). Por apresentar esse local propício é possível intercalar entre o composto produzido, moléculas neutras, que antes provavelmente não seriam intercaladas pelo fato de existir a ausência de carga formal (TAVARES; WYPYCH; LEITÃO, 2017; CURSINO *et al.*, 2013).

4 MATERIAIS E METÓDOS

4.1 Material

A curcumina utilizada foi proveniente da SunFood Clinical (95% de pureza, Doral, Florida). Os demais reagentes utilizados no estudo apresentam grau de pureza analítico. Os laboratórios utilizados foram os do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos e o Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface da UTFPR Campus Medianeira e o Laboratório Multiusuário da UTFPR Campus Londrina.

4.2 Métodos

4.2.1 Intercalação da curcumina

O método de co-precipitação, descrito por Marangoni *et al.* (2009b) foi aplicado para a obtenção do hidroxissal lamelar de zinco (HSL) intercalado com a curcumina (CUR). Para obter a máxima intercalação de curcumina, foi utilizado excesso de duas vezes de curcumina em relação a capacidade de troca iônica do HSL, conforme reportado por Zanotelli (2019). Para tanto, 0,02112 mol de curcumina (7,78 g) foi solubilizada em etanol e água destilada na proporção de 3:1 (80 mL) sob agitação por 10 min, sendo em seguida filtrada, para remoção dos resíduos insolúveis, e o sobrenadante foi mantido sob agitação mecânica (120 rpm) monitorando-se o pH com o auxílio de um pHmetro. Para reação de co-precipitação, 0,0264 mol de nitrato de zinco hexahidratado $\{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\}$ (5 g) foi solubilizado em 20 mL de água destilada. A reação de co-precipitação consistiu no gotejamento simultâneo da solução de nitrato de zinco e de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹ à solução de curcumina sob agitação, pela intercalação do gotejamento das duas soluções, até o consumo total da solução de nitrato de zinco e manutenção do pH em 6,74. O pH da solução foi monitorado durante todo o experimento, para que não ultrapassar 6,8 e, garantindo a não formação de óxido de zinco. Posteriormente, o material obtido foi centrifugado (CT5000, Cientec, São Paulo) a 5000 rpm e lavado duas vezes com uma solução de 50% água destilada e 50% etanol e centrifugado

novamente, até que o líquido sobrenadante ficasse com coloração límpida. Após, o sobrenadante foi levado para secagem em estufa (Cienlab, 200L) a 40 °C por 48 horas. Depois de seca, a amostra foi macerada em um almofariz de porcelana e armazenada em microtubos, ao abrigo da luz sob a temperatura 25 °C, por aproximadamente dois meses para posteriormente condução das análises de caracterização.

4.2.2 Adsolubilização

A adsolubilização foi realizada como descrito por *Cursino et al.* (2013), utilizando sólidos previamente intercalados de vitamina B3 em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/B3) e de vitamina B3 em hidróxido duplo lamelar (HDL/B3). Foi misturado 1 g do produto de intercalação (HSL/B3) com 5,7 g de curcumina, na proporção de 2:1 em relação à capacidade de troca iônica, ou seja, excesso de corante. O mesmo foi feito para o produto de intercalação (HDL/B3), 0,5 g com 1,7 g de curcumina. Nas duas condições a curcumina adicionada foi previamente dissolvida em uma quantidade mínima de éter etílico (5 mL e 2 mL, respectivamente), suficiente para solubilizar o corante. As misturas foram colocadas em cadinhos distintos e mantidas por 15 dias a temperatura ambiente (25 °C) em dessecador. Os sólidos obtidos foram lavados duas vezes com três mililitros de etanol e inseridos novamente no dessecador até todo o etanol evaporar. O conteúdo de sólidos resultantes foi macerado em um almofariz de porcelana e armazenado em microtubos ao abrigo da luz sob temperatura de 25 °C, por aproximadamente dois meses, posteriormente, utilizados nas análises de caracterização.

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os sólidos intercalados e adsolubilizados foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para a verificação de bandas características do composto. As amostras foram submetidas à análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo de refletância atenuada (ATR) (Frontier PerkinElmer™). Os espectros FTIR-ATR foram

determinados no intervalo de número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Foi utilizada uma média de dez acumulações para cada amostra.

4.2.4 Difração de raios X

Para a confirmação da intercalação ou adsolubilização da curcumina foi feita a difratometria de raios X (DRX, EMPYREAN, PANalytical), com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, a 30 mA, 40 kV e tempo de permanência de 2° min^{-1} . Nos difratogramas obtidos foram avaliados os picos obtidos para os produtos de adsolubilização e intercalação com e sem curcumina, de modo que os deslocamentos dos picos de difração basal podem indicar que o processo de intercalação ou adsolubilização foi atingido.

4.2.5 Análises termogravimétricas

Para avaliar o comportamento térmico das amostras foi realizada a análise termogravimétrica utilizando um analisador térmico simultâneo (STA6000) (PerkinElmer™). As amostras (~10 mg) foram acondicionadas em cadinhos de alumínio e aquecidos de 50 a 600 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL min^{-1} .

4.2.6 Medida instrumental de cor

A medida instrumental de cor foi realizada utilizando o equipamento colorímetro Konica Minolta® CR400 (Minolta Corporation, Ramsay, NJ, EUA) com iluminante D65 e observador a 10°, em triplicata. Os valores de L^* (luminosidade), a^* (componente verde-vermelho), b^* (componente azul-amarelo), h° (ângulo *hue*) e C^* (cromaticidade) expressos no sistema de cor CIELAB (*Comission International for Illumination*) foram determinados para as amostras de curcumina livre, intercalada e adsolubilizada.

4.2.7 Atividade antioxidante

4.2.7.1 Fenólicos totais

Para a quantificação dos compostos fenólicos totais foi realizado o teste de Folin-Ciocalteu, conforme metodologia utilizada por Singleton *et al.* (1999) com algumas modificações. Curcumina livre (0,5 g) foi solubilizada em 50 mL de etanol 95% e submetida a agitação mecânica a 60 rpm em estufa de agitação (TE-4080, TECNAL, São Paulo, Brasil) à temperatura de 25 °C por 1 hora. Em seguida, a amostra foi centrifugada (CT5000, Cientec, São Paulo) a 5000 rpm por 10 min e o sobrenadante coletado para as determinações. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de HSL/CUR (0,31 g) e HDL/B3-CUR (0,33 g) solubilizando-as em 15 mL de etanol 95%. Soluções de carbonato de sódio 20% para a reação e solução de ácido gálico 200 mg L⁻¹ para a curva padrão foram preparadas ao abrigo da luz. Em duplicata, os extratos (0,1 mL) foram adicionados em tubos de ensaio, adicionado 0,5 mL de reagente Folin-Ciocateau (Sigma-Aldrich), 1,5 mL da solução de carbonato de sódio e 7,9 mL de água destilada. Todos os tubos foram homogeneizados e deixados em repouso ao abrigo da luz por 2 horas. Após esse período foi realizada a leitura de absorvância das amostras no comprimento de onda de 765 nm em um espectrofotômetro UV-visível (Even - IL-226-NM-BI). A solução de ácido gálico foi diluída em concentrações de 20 a 200 mg L⁻¹ e submetida às mesmas condições das amostras obtendo-se uma curva padrão (equação: $y = 0,0014x - 0,04$; $R^2 = 0,9833$). O resultado foi expresso em mg equivalente de ácido gálico por 100 g de amostra (mg AG 100 g⁻¹).

4.2.7.2 DPPH

A atividade antioxidante foi avaliada pelo método do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), de acordo com Brand-Willians, Cuvelier e Berset (1995), com adaptações. Alíquotas (0,1 mL) dos extratos previamente obtidos conforme descrito no item 4.2.7.1 foram transferidas para tubos de ensaio e homogeneizadas com 3,9 mL de solução metanólica a 0,06 mol L⁻¹ de DPPH (Sigma-Aldrich). A absorvância das amostras foi determinada após 30 min de repouso no escuro em 515 nm. A atividade

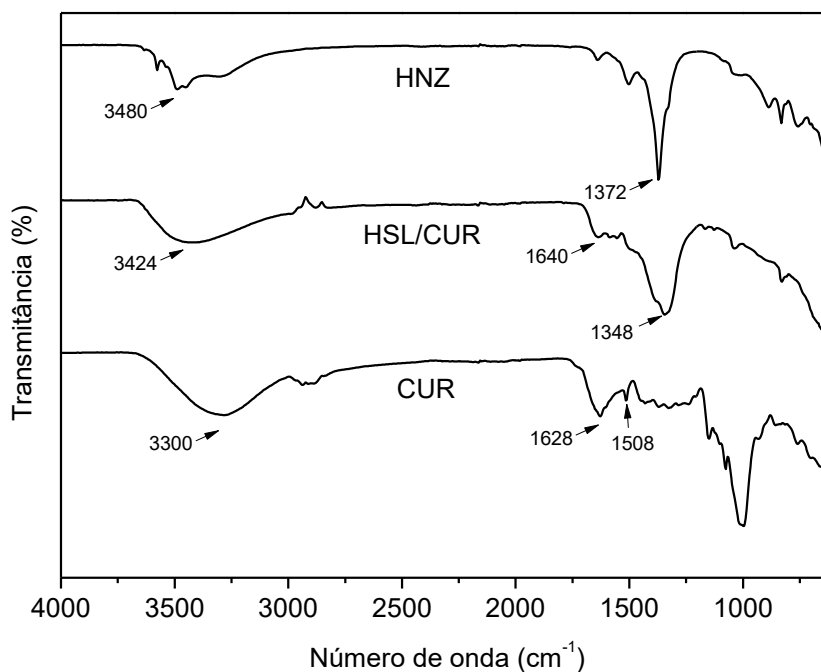
antioxidante foi calculada utilizando-se uma curva padrão de Trolox com concentrações de 51 a 762 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (equação: $y = -0,0005x + 0,5589$; $R^2 = 0,9977$) e os resultados expressos em mg de Trolox por 100 g de amostra ($\text{mg Trolox } 100 \text{ g}^{-1}$). O percentual de inibição do radical DPPH também foi calculado, a partir da absorbância da solução radical sem antioxidante (controle negativo), comparada à absorbância das soluções contendo o extrato de cada uma das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 3 são apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) para o material precursor hidroxinitrato de zinco (HNZ), para a curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR) e para a curcumina livre (CUR). No espectro da CUR são observadas bandas características da curcumina, sendo uma banda larga observada em 3300 cm^{-1} correspondente a vibração fenólica O-H (GUTIERREZ-GUTIERREZ *et al.*, 2020), em 1628 cm^{-1} , correspondente ao alongamento do grupo carbonila (C=O) e em 1508 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O fenólico (MOGHADDASI *et al.*, 2018; DEEPAK; NEERAJ, 2014).

Figura 3 - Espectros FTIR-ATR do hidroxinitrato de zinco (HNZ), curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR) e curcumina livre (CUR)



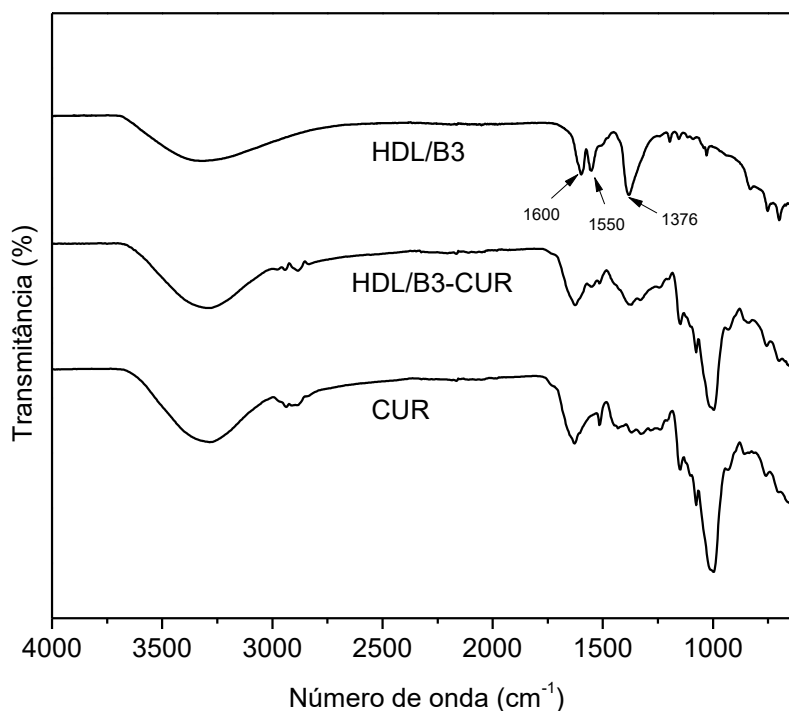
Fonte: Autoria própria (2023)

No espectro vibracional do HNZ destacam-se bandas em 3480 e 1372 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento O-H das lamelas hidroxiladas e à banda de nitrato, respectivamente (GUTIERREZ-GUTIERREZ *et al.*, 2020). Por fim, ao se observar as

bandas apresentadas no espectro da HSL/CUR percebe-se que a banda característica da vibração fenólica (O-H) foi deslocada (3424 cm^{-1}), apresentando-se mais larga do que a da CUR. O alargamento desta banda representa um indicativo da intercalação, havendo, portanto, interação entre a curcumina e o HSL por meio de ligações de hidrogênio entre suas hidroxilas (GUTIERREZ-GUTIERREZ *et al.*, 2020). Adicionalmente, a banda característica de vibrações C=C do anel aromático (MASSIMINO, 2016) também aparece na HSL/CUR, mas também foi deslocada (1348 cm^{-1}), em comparação ao HNZ. Ademais, a banda característica de curcumina em 1640 cm^{-1} foi observada em HSL/CUR, confirmando a eficácia da intercalação.

Na Figura 4 são apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) para o sólido previamente intercalado de vitamina B3 em hidróxido duplo lamelar (HDL/B3), para a curcumina adsolubilizada no sólido (HDL/B3-CUR) e para a curcumina livre (CUR). No espectro do sólido HDL/B3 destacam-se as bandas características da vitamina B3 em 1600 cm^{-1} referente a vibração C=C do estiramento do anel aromático, em 1550 cm^{-1} referente a vibração COO⁻ assimétrica e em 1376 cm^{-1} referente a vibração COO⁻ simétrica (NASCIMENTO *et al.*, 2014; PAULI, 2022). Observa-se que o espectro vibracional da HDL/B3-CUR apresenta muita similaridade ao espectro da CUR, o que está relacionado ao fato de a amostra conter curcumina não reagente, afirmação corroborada pelo difratograma de raios X (Figura 7) da amostra, o que precisaria ser removido por etapas de lavagem. Contudo, como a massa final de amostra foi pequena e pelo fato de não haver material precursor suficiente para dar continuidade aos estudos, optou-se por finalizar a caracterização do HDL/B3-CUR com a amostra sem a lavagem.

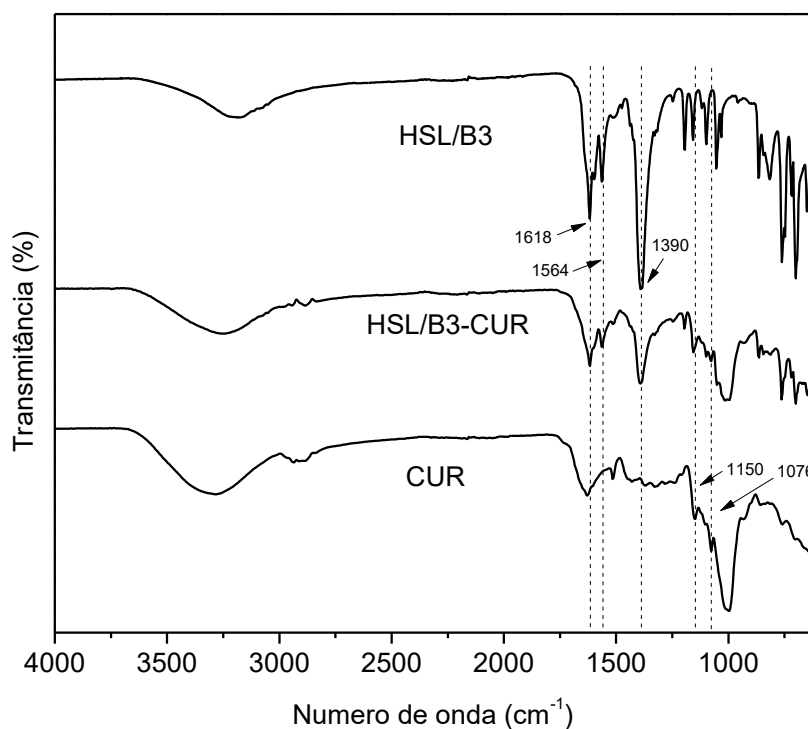
Figura 4 - Espectros FTIR-ATR do sólido HDL/B3, curcumina adsolubilizada no HDL/B3 (HDL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR)



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 5 são apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) para o sólido previamente intercalado de vitamina B3 em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/B3), para a curcumina adsolubilizada no sólido (HSL/B3-CUR) e para a curcumina livre (CUR). Assim como observado no espectro do HDL/B3, no espectro do HSL/B3 também se destacam as bandas características da vitamina B3 para as vibrações C=O (1618 cm^{-1}), COO⁻ assimétrica (1564 cm^{-1}) e COO⁻ simétrica (1390 cm^{-1}) (NASCIMENTO *et al.*, 2014; PAULI, 2022). Bandas características da curcumina são observadas no espectro do HSL-B3/CUR e na CUR, em 1150 cm^{-1} (vibração C-C-H) (PATEL *et al.*, 2022) e em 1076 cm^{-1} (vibração C-O-C) (LI, *et al.* 2021). Estes resultados demonstram que o processo de adsolubilização da curcumina foi atingido, uma vez que bandas características, tanto do HSL/B3 quanto da curcumina, são evidenciadas no espectro HSL/B3-CUR.

Figura 5 - Espectros FTIR-ATR do sólido HSL/B3, curcumina adsorobilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR)

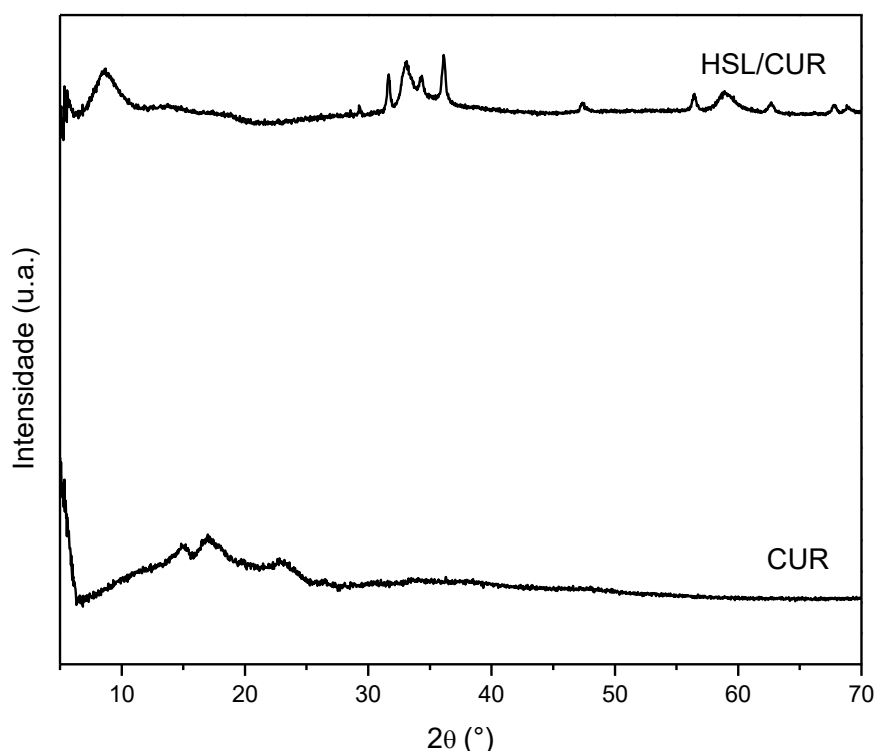


Fonte: Autoria própria (2023)

5.2 Caracterização dos materiais por difração de raios X

Na Figura 6 são mostrados os difratogramas de raios X da curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR) e da curcumina livre (CUR). É possível perceber que o HSL/CUR apresenta padrão de cristalinidade e picos de difração definidos (CURSINO, 2021).

Figura 6 – Difratogramas das amostras de curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR) e curcumina livre (CUR)



Fonte: Autoria própria (2023)

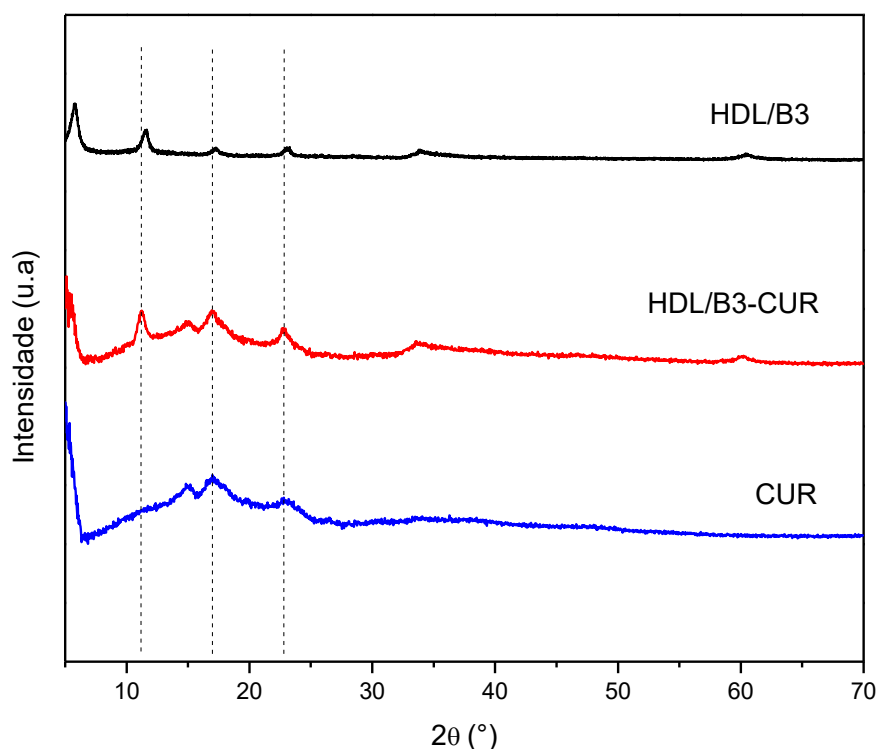
A distância basal é a distância compreendida entre um ponto da lamela a outro consecutivo. Essa distância refere-se ao material que pode estar alocado entre as lamelas. Conforme corroborado pelos espectros de FTIR-ATR, a curcumina adentrou o espaço entre as lamelas. Para o cálculo da distância basal da estrutura utilizou-se a Lei de Bragg descrita na Equação 1, que resultou em aproximadamente 22,62 Å. Isso confirma que a curcumina foi intercalada, de modo que a mesma se encontra entre os espaços lamelares.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

Para o referido cálculo utilizou-se uma ordem de empilhamento de 4,34° referente ao primeiro pico do difratograma da HSL/CUR (Figura 6) (MORAES; BOTAN; LONA, 2014).

Na Figura 7 são mostrados os difratogramas do sólido previamente intercalado de vitamina B3 em hidroxissal duplo lamelar (HDL/B3), para a curcumina adsolubilizada em HDL/B3 (HDL/B3-CUR) e para a curcumina livre (CUR).

Figura 7 – Difratogramas das amostras de sólido HDL/B3, curcumina adsolubilizada no HDL/B3 (HDL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR)

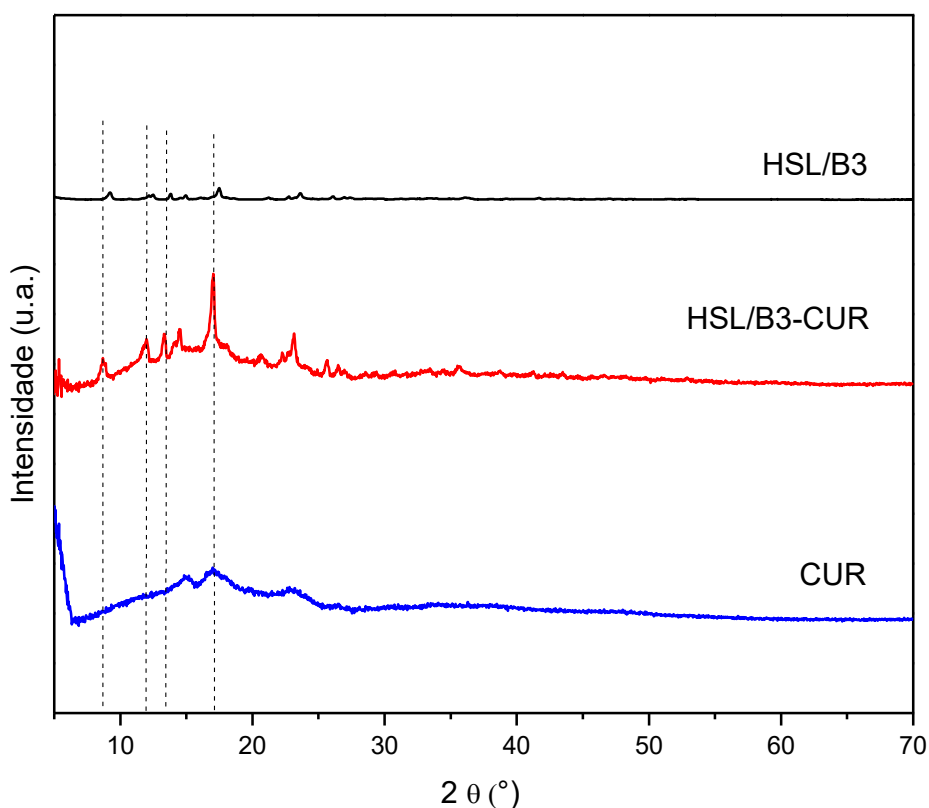


Fonte: Autoria própria (2023)

Nos difratogramas apresentados pode-se observar que os picos do HDL/B3 não estão alinhados com os picos do HDL/B3-CUR, havendo um deslocamento, o que representa um aumento da distância basal, comprovando que a adsolubilização ocorreu. O cálculo da distância basal pela Lei de Bragg resultou em 16,98 Å para o sólido HDL/B3 já para o HDL/B3-CUR foi de 17,59 Å, comprovando o sucesso da adsolubilização. Quando se observa o difratograma da CUR é notável que não houve reação por completo durante o processo, existe curcumina livre não reagente na estrutura lamelar.

Na Figura 8 são mostrados os difratogramas do sólido previamente intercalado de vitamina B3 em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/B3), da curcumina adsolubilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e para a curcumina livre (CUR).

Figura 8 – Difratogramas do sólido HSL/B3, curcumina adsolubilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR)



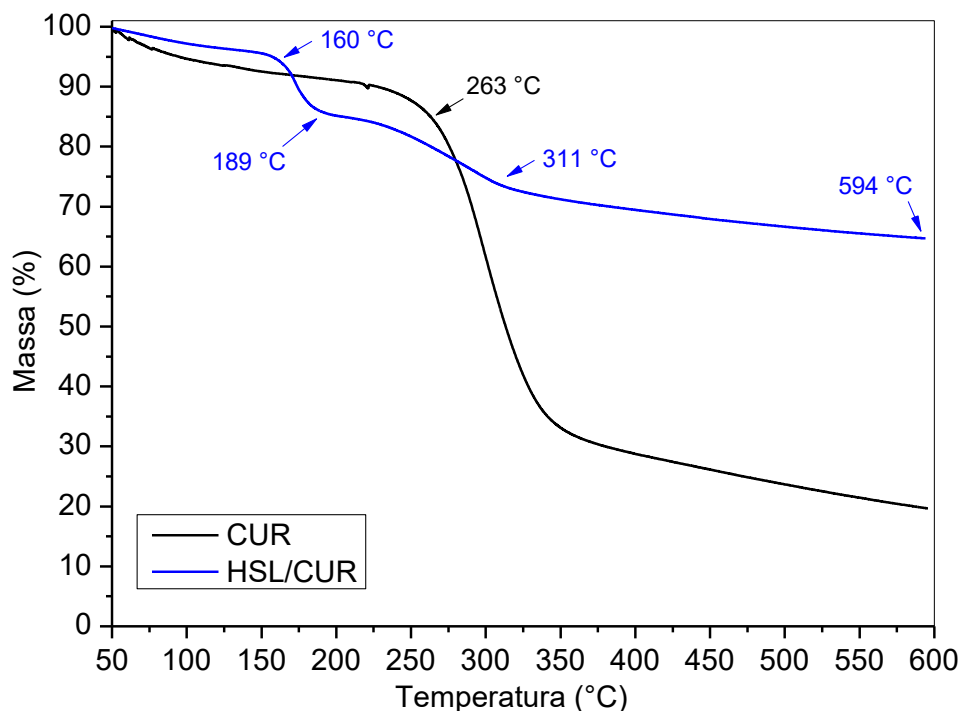
Fonte: Autoria própria (2023)

Para a curcumina adsolubilizada em HSL/B3 também foi obtido sucesso no processo, pela distância basal calculada para o HSL/B3 foi de 21,06 Å, enquanto para o produto HSL/B3-CUR o cálculo resultou em uma distância basal de 22,62 Å. Como observado nos difratogramas da Figura 8, os picos não estão alinhados havendo deslocamento, indicando aumento da distância basal e eficácia da adsolubilização.

5.3 Caracterização dos materiais por análises termogravimétricas

As curvas termogravimétricas (TG) para as amostras de curcumina livre (CUR) e intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR) são apresentadas na Figura 9. Na curva TG da CUR observou-se um evento térmico pronunciado em 263 °C, com uma perda de massa de 15%, indicando o início da degradação térmica da curcumina (CHEN *et al.*, 2014).

Figura 9 – Curvas TG das amostras de curcumina livre (CUR) e curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR)



Fonte: Autoria própria (2023)

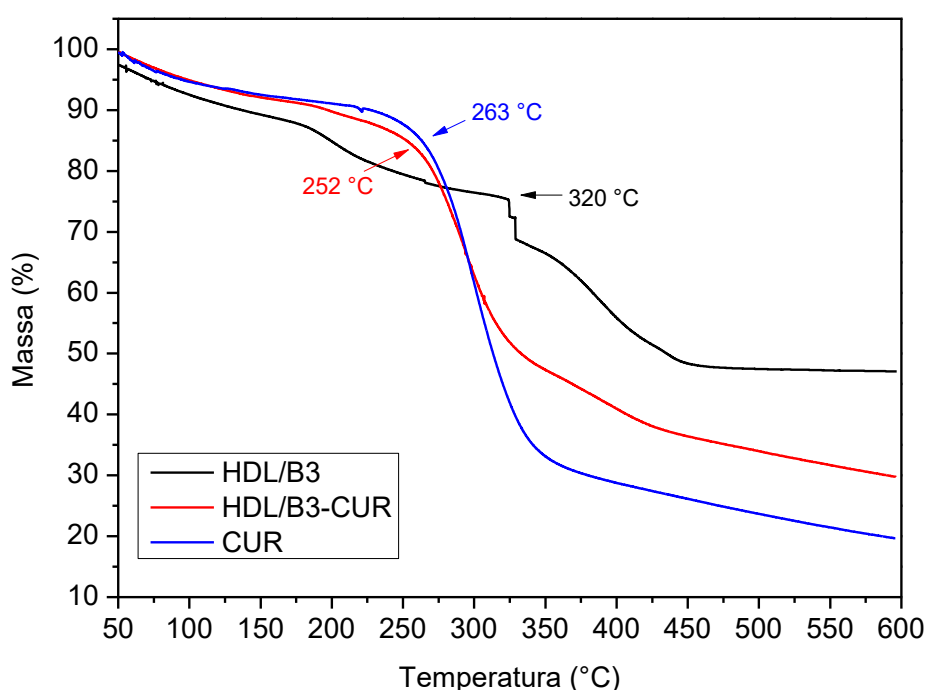
Para o HSL/CUR observaram-se quatro eventos térmicos principais em sua curva TG, sendo o primeiro em 160 °C (perda de 5% de massa) relacionado com a eliminação da água da amostra. Um segundo evento térmico foi observado em 189 °C (perda de 16% de massa) indicando a perda da água lamelar. Em 311 °C um terceiro evento foi observado, indicando o início da degradação térmica dos materiais com perda de massa de 26%. Por fim, em 594 °C, considerando que toda a matéria orgânica foi consumida e restou 64,69% de massa, a mesma é correspondente ao óxido de zinco, que resistiu à degradação térmica, podendo-se estimar a partir destes resultados a quantidade de curcumina que foi intercalada.

Para estimar a quantidade intercalada de curcumina no hidroxissal lamelar de zinco partiu-se de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{2-x}(Curcumina)_x \cdot nH_2O$, utilizando a massa molar de cada molécula e o ponto de inflexão (massa do primeiro evento térmico = 94,51% e massa do último evento térmico = 64,69%), encontrado na curva de TG. Os valores de $x = 0,03$ e $n = 1,92$ foram determinados e, assim, obteve-se a fórmula geral do composto $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1,97}(Curcumina)_{0,03} \cdot 1,92H_2O$. Portanto, a concentração de curcumina intercalada no HSL/CUR foi de 0,03 g por g de material. Ressalta-se que a massa real de curcumina adicionada no início da reação não representou um excesso

verdadeiro, conforme era indicado para favorecer a reação de intercalação, uma vez que a solução foi filtrada para remoção do material que não solubilizou, já que não se tratava de curcumina pura (100%). Então, mesmo não havendo um excesso de curcumina real de 2:1, o processo de intercalação foi eficiente. Ademais, observou-se que a curcumina livre exibiu temperatura de degradação térmica em 263 °C, enquanto que no intercalado isso ocorreu em 311 °C, demonstrando que o processo de intercalação resultou em melhora da estabilidade térmica da curcumina.

As curvas TG das amostras de HDL/B3, HDL/B3-CUR e CUR estão apresentadas na Figura 10. O sólido precursor (HDL/B3) exibiu o início da degradação térmica em 320 °C, similar ao reportado por Pauli (2022) para vitamina B3 intercalada em hidróxido duplo lamelar. Já a curcumina adsolubilizada em HDL/B3 exibiu uma temperatura de degradação térmica próxima a 252 °C. Como a curcumina apresentou início da degradação térmica em 263 °C é possível sugerir que a adsolubilização nestas condições experimentais não foi eficiente, indicando curcumina não reagente no material, o que corrobora com a maior sensibilidade térmica, se comparada ao material precursor HDL/B3.

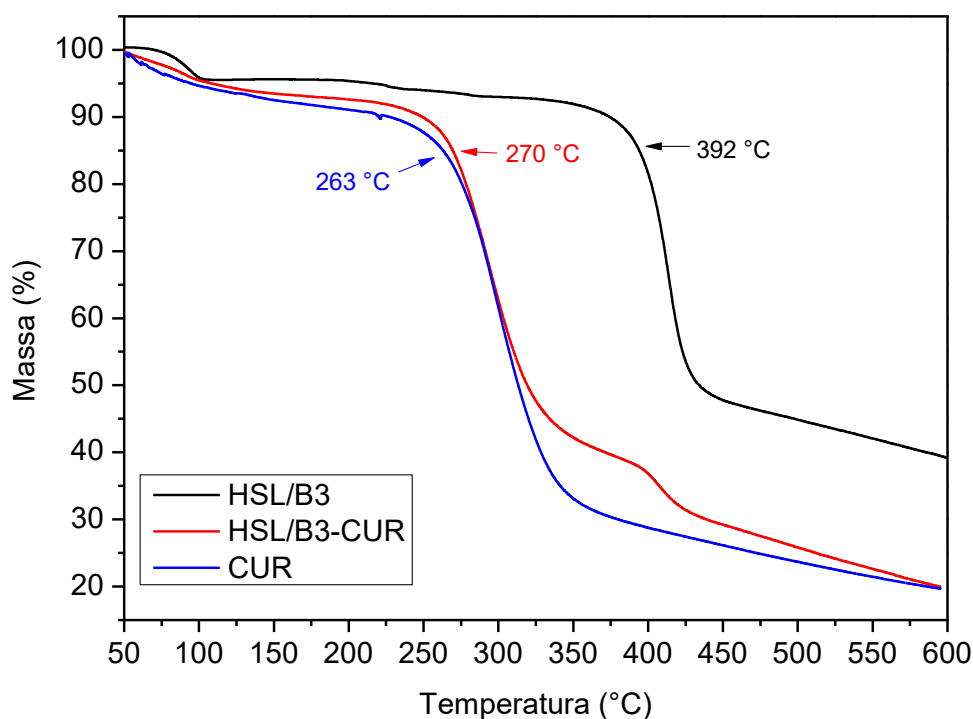
Figura 10 - Curvas TG das amostras de sólido HDL/B3, curcumina adsolubilizada no HDL/B3 (HDL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR)



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 11 são apresentadas as curvas TG das amostras de HSL/B3, HSL/B3-CUR e CUR. HSL/B3 iniciou sua degradação térmica em 392 °C. Diferente do observado para o HDL/B3-CUR, o HSL/B3-CUR exibiu o início da degradação térmica em 270 °C, superior ao observado para CUR. Estes resultados demonstraram que apesar da degradação térmica iniciar em temperatura inferior à do material precursor (392 °C) indicando menor interação do material com a curcumina, ainda assim a degradação ocorreu em temperatura superior à da curcumina livre, sugerindo interação da curcumina no sólido precursor resultando em proteção térmica.

Figura 11 - Curvas TG das amostras de sólido HSL/B3, curcumina adsolubilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e curcumina livre (CUR)



Fonte: Autoria própria (2023)

5.4 Medida instrumental de cor

Os valores dos parâmetros instrumentais de cor L^* (luminosidade), a^* (componente verde-vermelho), b^* (componente azul-amarelo), h° (ângulo *hue*) e C^* (cromaticidade) para as amostras de HSL/B3-CUR, HDL/B3-CUR e HSL/CUR e curcumina livre (CUR) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais de cor para as amostras de curcumina livre (CUR), intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR), adsolubilizada em hidroxissal lamelar de zinco com vitamina B3 intercalada (HSL/B3-CUR) e adsolubilizada em hidróxido duplo lamelar com vitamina B3 intercalada (HDL/B3-CUR)

Amostra	L*	a*	b*	C*	h°
CUR	39,29 ^{ab} ± 0,44	3,17 ^c ± 0,34	53,20 ^a ± 0,84	53,29 ^a ± 0,87	86,59 ^a ± 0,32
HSL/CUR	30,88 ^c ± 0,99	13,54 ^a ± 0,11	38,66 ^c ± 0,56	40,96 ^c ± 0,56	70,70 ^c ± 0,14
HSL/B3-CUR	41,14 ^a ± 1,91	5,40 ^b ± 0,43	45,49 ^b ± 1,03	45,78 ^b ± 0,98	83,21 ^b ± 0,67
HDL/B3-CUR	37,09 ^b ± 0,40	5,32 ^b ± 0,22	46,58 ^b ± 0,45	46,88 ^b ± 0,48	83,48 ^b ± 0,21

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes sobrescritas na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey (p ≤ 0,05).

Fonte: Autoria própria (2023)

Com relação ao parâmetro L*, que varia de 0 (preto) a 100 (branco), a amostra de HSL/B3-CUR exibiu maior valor (p < 0,05), indicando ser a amostra mais clara em comparação as demais. Este valor foi similar ao da amostra de CUR. A amostra HDL/B3-CUR exibiu luminosidade inferior à HSL/B3-CUR, contudo, também foi similar à CUR. HSL/CUR foi a amostra mais escura, diferindo significativamente de todas as amostras (p < 0,05).

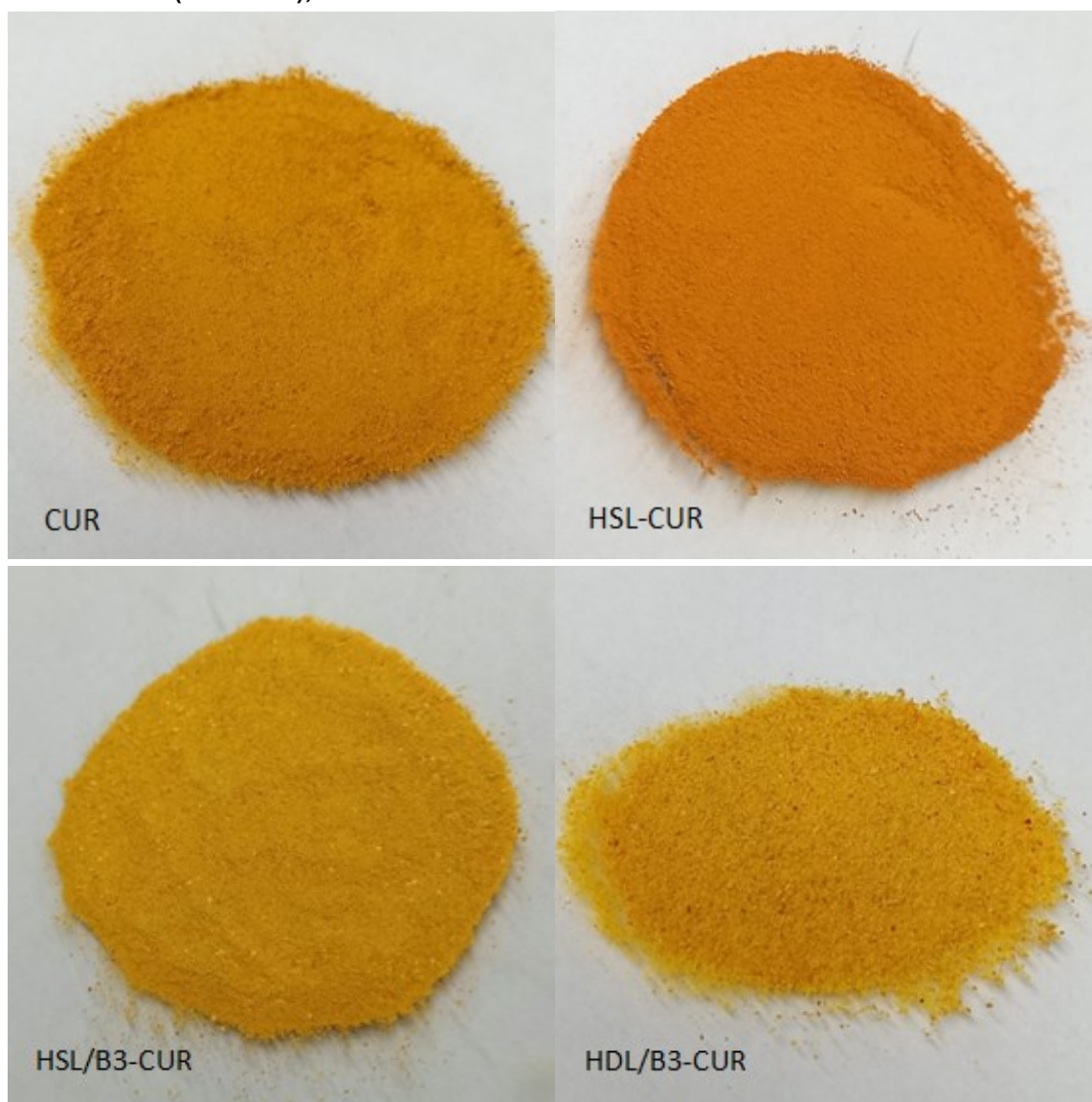
Valores de parâmetro a* positivos indicam coloração avermelhada das amostras. HSL/CUR exibiu o maior valor (p < 0,05), diferindo das amostras adsolubilizadas, que foram similares entre si (p > 0,05), e superior também a CUR, que exibiu o menor valor (p < 0,05). Estes resultados sugerem que nenhum método resultou na oxidação da curcumina, pois segundo Chaves (2017), caso isso houvesse ocorrido os valores de a* seriam negativos.

A coloração amarela das amostras pode ser avaliada por valores de parâmetro b* positivo, observado para todas as amostras. Contudo, a CUR exibiu maior valor, seguida das amostras adsolubilizadas (que foram similares entre si) e, por fim, a intercalada, que exibiu o menor valor de b* (p < 0,05). O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro C* (cromaticidade) que representa a saturação da cor das amostras e para o parâmetro h° (*hue*) que é o ângulo de tonalidade das cores. A curcumina livre exibiu maior tonalidade amarela (C* próximo a 90°) e saturação das cores, enquanto que a intercalada exibiu os menores parâmetros. Já as adsolubilizadas exibiram valores intermediários e similares entre si.

Estes resultados podem ser confirmados ao observar-se a Figura 12, que apresenta a imagem de todas as amostras. Esta alteração na cor pode estar relacionada com a interação entre a curcumina e o composto lamelar, corroborando com o previamente discutido nas análises de espectroscopia de FTIR onde observou-

se o deslocamento de bandas de absorção características da curcumina. Ademais, como discutido, a alteração mais significativa foi do HSL/CUR em comparação à CUR, contudo, a cor resultante não descaracterizou o produto, mantendo a sua tonalidade de cor amarelo-alaranjada.

Figura 12 - Curcumina livre (CUR), curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL-CUR), curcumina adsolubilizada em HSL/B3 e em HDL/B3



Fonte: Autoria própria (2023)

5.5 Atividade Antioxidante

Os resultados de atividade antioxidante das amostras de curcumina livre (CUR), intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HLS/CUR) e adsolubilizada em

HSL/B3 (HSL/B3-CUR) em termos de fenólicos totais e DPPH são apresentados na Tabela 2. A amostra de curcumina adsolubilizada em HDL/B3 (HDL/B3-CUR) não foi avaliada pelo fato de não ter amostra suficiente para a avaliação e não haver precursor disponível para nova reação.

Tabela 2 - Teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante por DPPH para curcumina livre (CUR), curcumina adsolubilizada no HSL/B3 (HSL/B3-CUR) e curcumina intercalada em hidroxissal lamelar de zinco (HSL/CUR)

Amostra	Fenólicos totais (mg AG 100 g ⁻¹)	DPPH (mg Trolox 100 g ⁻¹)	Inibição DPPH* (%)
CUR	4941 ^a ± 122	1668 ^a ± 36	60,4 ^a ± 1,3
HSL/B3-CUR	1833 ^b ± 41	273 ^b ± 10	19,6 ^b ± 0,7
HSL/CUR	1679 ^b ± 36	147 ^c ± 5	10,7 ^c ± 0,4

* CUR = 10 mg/mL de curcumina em solução. HSL/B3-CUR e HSL/CUR = 20 mg/mL de sólido em solução

Médias ± desvio padrão (n = 3). AG: ácido gálico

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey (p < 0,05)

Fonte: Autoria própria (2023)

Os compostos fenólicos compreendem metabólicos secundários das plantas que apresentam um anel aromático e um ou mais substituintes de hidroxila (VUOLO *et al.*, 2019). Estes compostos têm sido extensivamente estudados por suas propriedades antioxidantes. Desta forma, a sua quantificação permite estimar o potencial antioxidante de aditivos e ingredientes destinados à indústria de alimentos.

A curcumina livre exibiu o maior conteúdo de fenólicos totais (4941 mg 100 g⁻¹) dentre as amostras estudadas. Maizura *et al.* (2011) reportaram o valor de 64,6 mg AG 100 g⁻¹ para o teor de fenólicos totais de uma amostra de açafrão (*Curcuma longa*). Como utilizou-se curcumina com 95% de pureza, o valor obtido no presente estudo foi superior. Valor de fenólicos totais similar ao presente estudo foi reportado por Silva-Buzanello *et al.* (2016) para curcumina padrão, tendo sido obtido um teor igual a 4950 mg AG 100 g⁻¹.

A determinação da atividade antioxidante pelo método do DPPH foi escolhida pelo mesmo ser considerado um radical livre estável. A técnica consiste na avaliação do potencial do composto fenólico em doar elétrons ou átomos de hidrogênio ao radical livre, bloqueando a ação do radical e impedindo a propagação da sua ação oxidante (OLIVEIRA *et al.*, 2015; STOILOVA *et al.*, 2007). O valor de DPPH foi expresso em equivalente Trolox, bem como, em percentual de inibição do DPPH. Nas concentrações estudadas, observou-se que a curcumina apresentou o maior valor de

DPPH e, conseqüentemente, o maior percentual de inibição em comparação às demais amostras. O percentual de inibição do DPPH para a curcumina (60,4%) foi similar ao reportado por Maizura *et al.* (2011) para o açafrão (*Curcuma longa*) (64,6%).

Os valores de atividade antioxidante para a curcumina adsolubilizada em HSL/B3 foram intermediários e, para curcumina intercalada em HSL foi o menor valor. Estes resultados estão relacionados ao conteúdo de curcumina presente nas amostras. Sabe-se que para cada g de HSL/CUR, por exemplo, havia 0,03 g de curcumina intercalada, portanto, estes resultados indicam que tanto o processo de intercalação quanto o de adsolubilização não afetaram o potencial antioxidante da curcumina, já que a quantidade real de curcumina nos sólidos era inferior à de curcumina livre quantificada.

6 CONCLUSÃO

Curcumina foi intercalada método de co-precipitação em hidroxissal lamelar de zinco. As análises de difratometria de raios X e infravermelho confirmaram a intercalação da curcumina, sendo observado, respectivamente, comportamento cristalino indicando a presença de lamelas e bandas de absorção características do material precursor e da curcumina. Nas análises termogravimétricas observou-se que a curcumina intercalada apresentou aumento da estabilidade térmica de aproximadamente 48 °C em relação à sua forma livre. Ademais, foi obtida a fórmula geral do composto $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1,97}(Curcumina)_{0,03} \cdot 1,92H_2O$, de modo que a concentração estimada de curcumina intercalada foi de 0,03 g por g de HSL.

A adsolubilização da curcumina em HDL/B3 foi confirmada, havendo um deslocamento dos picos nos difratogramas do HDL/B3-CUR em comparação ao material precursor. Apesar disso, os resultados da análise termogravimétrica demonstraram que não houve uma melhora térmica da curcumina adsolubilizada em HDL/B3, possivelmente associada a presença de curcumina não reagente na superfície do material.

A curcumina também foi eficientemente adsolubilizada em HSL/B3, comprovado pelo aumento da distância basal na análise de difratometria de raios X, bem como, uma melhora na estabilidade térmica em comparação ao material precursor.

Os métodos utilizados não oxidaram a curcumina, preservando sua cor característica amarelo-laranja. Também não afetaram o potencial antioxidante da curcumina. Desta forma, foram sintetizados materiais corantes de curcumina que apresentam suas propriedades preservadas.

Ademais, para trabalhos futuros, sugere-se o estudo da intercalação e/ou adsolubilização utilizando curcumina com maior grau de pureza, a fim de se estabelecer a massa real em excesso para avaliar o impacto da reação, bem como, estudar sua aplicação e estabilidade em alimentos que passam por processos térmicos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, L. P. **Caracterização de pigmentos da *Curcuma longa* L., avaliação da atividade antimicrobiana, morfogênese in vitro na produção de curcuminóides e óleos essenciais.** 2006. 120 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- ANTUNES, L. M. G.; ARAÚJO, M. C. P. Mutagenicidade e antimutagenicidade dos principais corantes para alimentos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 81-88, ago. 2000. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rn/a/Ggj6VHdxt47ss5d5YNHvzMm/?lang=pt&format=pdf>>. Acesso em: 8 nov. 2021.
- ANTUNES, L. M. G.; BIANCHI, M. L. P. Antioxidantes da dieta como inibidores da nefrotoxicidade induzida pelo antitumoral cisplatina. **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 89-96, 2004.
- BRUNA, F.; *et al.* Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 33, n. 2, p. 116-124, 2006.
- CAROCHO, M.; *et al.* Adding Molecules to food, pros and cons: A review on Synthetic and Natural Food additives. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, n. 4, p. 377-99, 2014.
- CHAKRABORTY, S.; KOLE, A. K.; KUMBHAKAR, P. Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. **Materials Letters**, v. 67, n. 1, p. 362-364, 2012.
- CHAVES, M. A. **Coencapsulação de curcumina e vitamina D3 em lipossomas multilamelares.** 2017. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.
- CHEN Z.; *et al.* Thermal degradation kinetics study of curcumin with nonlinear methods, **Food Chemistry**, v. 155, p. 81-86, 2014.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 203-220, jul./dez. 2002.
- CORDEIRO, C. S.; *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-486, 2011.
- CURSINO, A. C. T. **Compostos lamelares intercalados com surfactantes e adsolubilizados com moléculas orgânicas neutras possuindo função de protetor solar.** 2014. 170 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- CURSINO, A. C. T.; *et al.* Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, p. 49- 55, 2010.

- CURSINO, A. C. T.; *et al.* Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 88-95, 2013.
- CURSINO, A. C. T.; *et al.* Suplementos alimentares multifuncionais à base de sais de hidróxido de zinco em camadas intercalados com ânions vitamínicos e adsorvidos com vanilina. **Journal of Food Science and Technology**, v. 58, p. 3963-3971, 2021.
- DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 103-121, 2007.
- DEEPAK, Y.; NEERAJ, K. Nanonization of curcumin by antisolvent precipitation: Process development, characterization, freeze drying and stability performance, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 477, n. 1-2, p. 564-577, 2014.
- DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, p. 5-22, 2000.
- FAYYAZBAKSH, F.; *et al.* Release behavior and signaling effect of vitamin D3 in layered double hydroxides-hydroxyapatite/gelatin bone tissue engineering scaffold: An in vitro evaluation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 158, p. 697-708, 2017.
- FARIAS, T.; *et al.* Adsorbilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 76, p. 421-426, 2010.
- FINLEY, J. W. Proposed criteria for assessing the efficiency of cancer reduction by plant foods enriched in carotenoids, glucosinolates, polyphenols and selenocompounds. **Annals of Botany**, v. 95, p. 1075-1096, 2005.
- GASSER, M. S. Inorganic layered double hydroxides as ascorbic acid (vitamin C) delivery system — Intercalation and their controlled release properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 73, p. 103–109, 2009.
- GHARIBSHAHIAN, E.; JAFAR TAFERSHI, M.; FAZLI, M. Effects of solution concentration and capping agents on the properties of potassium titanyl phosphate nanoparticles synthesized using a co-precipitation method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, p. 241-249, 2018.
- GHOSH, S., BANERJEE, S., SIL, P. C. The beneficial role of curcumin on inflammation, diabetes and neurodegenerative disease: A recent update. **Food and Chemical Toxicology**, v. 83, p. 111-124, 2015.
- GIACOMELLI, E. F. **Estudos sobre a intercalação dos corantes amarantho e eritrosina em DNA**. 2003. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.
- GUTIÉRREZ- GUTIÉRREZ, F.; *et al.* Encapsulation of curcumin into layered double hydroxides improve their anticancer and antiparasitic activity. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 72, p. 897-908, 2020.

HAMERSKI, L.; REZENDE, M. J. C.; SILVA, B. V. Usando as Cores da Natureza para Atender aos Desejos do Consumidor: Substâncias Naturais como Corantes na Indústria Alimentícia. **Revista Virtual Química**, v. 5 n. 3, p. 394-420, 2013.

HE, Y.; *et al.* Curcumin, inflammation, and chronic diseases: how are they linked? **Molecules, Basel**, v. 20, n. 5, p. 9183- 213, 2015.

HORST, B. L. **Microencapsulação do corante natural antocianina em matriz polimérica de quitosana e quitosana/ alginato através das técnicas de impregnação, coacervação e spray drying**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

HUSSAIN, Z.; *et al.* Exploring recent developments to improve antioxidant, anti-inflammatory and antimicrobial efficacy of curcumin: A review of new trends and future perspectives. **Materials Science and Engineering C**. v. 77, n. 11, p 1316-1326, 2017.

JOE, B.; VIJAYKUMAR, M.; LOKESH, B. R. Biological properties of curcumin-cellular and molecular mechanisms of action. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, p. 97-111, 2004.

KATIYAR, A.; KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 3, p. 9144-9147, 2018.

KRYSZEWSKI, M. Nanointercalates - novel class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, v. 109, n. 1, p. 47-54, 2000.

KURU, T. S.; KURU, M.; BAĞCI, S. Structural, dielectric and humidity properties of AlNi-Zn ferrite prepared by co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 483-490, 2018.

LERF, A. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2-3, p. 553-563, 2004.

LI, H. *et al.* Entrapment of curcumin in soy protein isolate using the pH-driven method: Nanoencapsulation and formation mechanism, **LWT - Food Science and Technology**, v. 153, p. 112480, 2021.

MAIZURA, M.; *et al.* Total phenolic content and antioxidant activity of kesum (*Polygonum minus*), ginger (*Zingiber officinale*) and turmeric (*Curcuma longa*) extract. **International Food Research Journal**, v. 18, p. 526-531, 2011.

MARANGONI, R.; *et al.* Zn 2 Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 1, p. 120-127, 2009a.

MARANGONI, R. **Materiais Multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares e Dispersos em Polímeros**. 214 f. 2009. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009b.

MASSIMINO, L. C. **Nanopartículas de curcumina: Obtenção e Caracterização**. 93 f. 2016. Dissertação (Mestrado em Interunidades Bioengenharia), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

MORAES, S. B., BOTAN, R. & LONA, L. M. F. **Synthesis and characterization of polystyrene/layered hydroxide salt nanocomposites**. *Quim. Nova* 37, 18–21, 2014.

MORITZ, D. E. **Produção do Pigmento Monascus Por Monascus ruber CCT 3802 em Cultivo Submerso**. 150 f. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

NASCIMENTO, A. L. C. S.; *et al.* Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions, **Thermochimica Acta**. v. 575, p. 212-218, 2014.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 26-40, 1999.

OLIVEIRA, G. L. S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH•: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**. v. 17, n. 1 pp. 36-44. 2015.

PAN, K.; ZHONG, Q. Co-montagem livre de solvente orgânico de baixa energia de zeína e caseinato para preparar dispersões estáveis. **Hidrocoloides Alimentares**, n. 52, p. 600-606, 2016.

PATEL, S. S.; *et al.* Microencapsulation of curcumin by spray drying: Characterization and fortification of milk. **Journal of Food Science and Technology**, v. 59, p. 1326-1340, 2022.

PAULI, N. M. **Estudo da cinética de liberação da vitamina B3 intercalada em hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares**. 43 f. 2022. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2022.

PRASAD, S.; *et al.* Curcumin, a component of golden spice: From bedside to bench and back. **Biotechnology Advances**, v. 32, p. 1053-1064, 2014.

PRIYADARSINI, K. A química da curcumina: da extração à terapêutica agente. **Molecules**, v. 19, p. 20091-20112, 2014

RAHMANI, M.; *et al.* A comparative study of synthesis and spark plasma sintering of YAG nano powders by different co-precipitation methods. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10035-10046, 2018.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, v. 88, p. 239-269, 2014.

TANG, C.; *et al.* Curcumin in age-related diseases. *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 75, n. 11, p. 534-539, 2020.

SHARMA, R. A., GESCHER, A. J., STEWARD, W. P. Curcumin: The story so far. **European Journal of Cancer**, v. 41, p. 1955-1968, 2005.

SILVA-BUZANELLO, R. A.; *et. al.* Preparation of curcumin-loaded nanoparticles and determination of the antioxidant potential of curcumin after encapsulation. **Polímeros**, v. 26, n. 3, p. 207-214, 2016.

SILVA, M. L. N.; *et. al.* Compósitos de poli(álcool vinílico) contendo hidroxissais lamelares de zinco, intercalados com corantes aniônicos azo (tropaeolina 0 e tropaeolina 00). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 248-256, 2013.

SOUZA, R. M. **Corantes naturais alimentícios e seus benefícios à saúde**. 65 f. 2012. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso de Graduação em Farmácia, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2012.

SRIVASTAVA, S.; SINHA, R. Toxicological effects of malachite Green. **Aquatic Toxicology**, v. 66, p. 319-329, 2004.

STOILOVA I.; *et. al.* Antioxidant activity of a ginger extract (*Zingiber officinale*), **Food Chemistry**, v. 102, n. 3, p. 764-770, 2007.

SUETH-SANTIAGO, V.; *et al.* Curcumina, O Pó Dourado Do Açafrão-Da-Terra: Introspecções Sobre Química E Atividades Biológicas. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 538-552, 2015.

SUN, M., SU, X., DING, B., HE, X., LIU, X., YU, A., LOU, H., ZHAI, G. Advances in nanotechnology-based delivery systems for curcumin. **Nanomedicine**, v. 7, n. 7, p. 1085-1100, 2012.

VUOLO M. M.; *et al.* Chapter 2 - Phenolic Compounds: Structure, Classification, and Antioxidant Power, Editor(s): Maira Rubi Segura Campos, **Bioactive Compounds**, **Woodhead Publishing**, p. 33-50, 2019.

WANG, S., *et al.* Fortification of dietary biopolymersbased packaging material with bioactive plant extracts. **Food Research International**, 49, 80-91, 2012

WYPYCH, F. S., K. G., **Clay surfaces: fundamentals and applications**, Amsterdam: Elsevier, Amsterdam, 2004.

YOU, Y.; ZHAO, H.; VANCE, G. F. Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption characteristics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 907-912, 2002.

ZANOTELLI, N. C. **Suplemento alimentício multifuncional obtido por meio da intercalação de vitaminas em hidroxissais lamelares e posterior adsolubilização de aroma**. 2019. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019.

ZHAO, P., *et. al.* Adsolubilization of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution by surfactant intercalated ZnAl layered double hydroxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 597-604, 2015.

ZLOTOGORSKI, A.; *et al.* Nutraceuticals as new treatment approaches for oral cancer – I: Curcumin. **Oral Oncology**, v. 49, p. 187-191, 2013.