

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 04/10/2021.

Unesp – Universidade Estadual Paulista
INSTITUTO DE QUÍMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Gustavo Pereira Saito

Desenvolvimento de potenciais filtros solares a partir
da interação do ânion cinamato e/ou ferulato em
hidróxidos metálicos lamelares

Araraquara
2019

Gustavo Pereira Saito

Desenvolvimento de potenciais filtros solares a partir da interação do ânion cinamato e/ou ferulato em hidróxidos metálicos lamelares

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos
Coorientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

S132d Saito, Gustavo Pereira
Desenvolvimento de potenciais filtros solares a partir da interação do ânion cinamato e/ou ferulato em hidróxidos metálicos lamelares / Gustavo Pereira Saito. – Araraquara : [s.n.], 2019
158 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marian Rosaly Davolos
Coorientador: Marco Aurélio Cebim

1. Filtro solar (Cosméticos). 2. Materiais. 3. Hidróxidos duplos lamelares. 4. Semicondutores - Dopagem. 5. Radiação ultravioleta. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Desenvolvimento de potenciais filtros solares a partir da interação do ânion cinamato e/ou ferulato em hidróxidos metálicos lamelares"

AUTOR: GUSTAVO PEREIRA SAITO

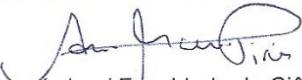
ORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS


COORIENTADOR: MARCO AURELIO CEBIM


Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a MARIAN ROSALY DAVOLOS 
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI 
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.^a Dr.^a ANA MARIA PIRES 
Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente

Prof. Dr. EVERTON CARVALHO DOS SANTOS 
Laboratório de Combustão, Propulsão e Energia / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA - São José dos Campos

Prof. Dr. UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO 
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Araraquara, 04 de outubro de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Gustavo Pereira Saito

Nome em citações bibliográficas: Saito, G. P.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química- Campus de Araraquara, Departamento de Química Geral e Inorgânica.

Rua Francisco Degni, 55 - Quitandinha, CEP:14800-060, Araraquara/SP, Brasil.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2015-2019: Doutorado em Química (em andamento)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

Título: Desenvolvimento de filtros solares a partir da interação de filtros orgânicos e/ou complexos aniônicos com compostos lamelares.

Orientador: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos.

Coorientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim.

Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

2015-2016: Graduação em Licenciatura em Pedagogia.

Universidade de Uberaba, Uniube, Brasil.

2013-2015: Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

Título: Desenvolvimento de filtros solares a partir da interação de um filtro orgânico derivado da benzofenona em hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio.

Orientador: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos.

Coorientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim.

Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.

2008-2012: Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2012 - PostWs School: Advanced Techniques of Layered Materials Characterization.

Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Brasil.

2012 – II Escola de Espectroscopia de Luminescência de Lantanídeos.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

2012 - Ilhas interdisciplinares de racionalidade.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

2011 - Analogias no ensino de Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

2011 - A imagem da Ciência na ficção científica.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

2010 - Indústria Petroquímica.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

2010 - As atividades experimentais investigativas.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

2010 - Curso básico de Origin 8.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

2009 - Química no Livro Didático.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.
2009 - Radioquímica e radioproteção.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.
2009 - Construindo jogos para o Ensino de Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.
2008 - Aula de química com o uso do computador.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.
2008 - Biocombustíveis.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2015-2019: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.
Vínculo institucional: Bolsista, Enquadramento funcional: Bolsista CAPES.
2013-2015: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.
Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Bolsista MS.
2010-2013: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.
Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista CNPq/PIBIC.
2009-2010: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.
Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista PET.
2008-2009: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unesp, Brasil.
Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Monitor bolsista/BEU.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Artigos completos publicados em periódicos

Saito, G. P., Romero, J. H. S., Cebim, M. A., Davolos, M. R., Eu(III) doped LDH intercalated with cinnamate anion as multifunctional sunscreens. *Journal of Luminescence*, v. 203, p. 160-164, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.039>
Saito, G. P., Bizari, M., Jafellicci Júnior, M., Cebim, M. A., Correa, M. A., Davolos, M. R., Study of the colloidal stability and optical properties of sunscreen creams. *Eclética Química Journal*, v. 44, p. 26-36, 2019. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v44.2.p26-36>

2. Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

- Barbosa, J. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P. Estudo das propriedades estruturais e ópticas de ZnAl-HDLs intercalados com o ânion ferulato. In: XXX Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1ª fase/Araraquara-SP e 2ª fase/São Paulo, 2018.
- Barbosa, J. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Estudo das propriedades ópticas e estruturais de Zn₂Al-HDLs intercalados com os ânions de filtros orgânicos. In: XXIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1ª fase/Araraquara-SP, 2017.
- Nunes, A. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Zn₂Al_{1-x}Eu_x-bmdm-HDL como filtro solar multifuncional. In: XXIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1ª fase/Araraquara-SP, 2017.
- Barbosa, J. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Study of the structural and optical properties of layered double hydroxides intercalated with organic filters. In: XVI Brazilian MRS Meeting, Gramado-RS, 2017.
- Romero, J. H. S.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Luminescent layered double hydroxides containing zinc, aluminum, europium and inorganic anions under UV and X-ray excitations. In: 18th International Conference on Luminescence, João Pessoa-PB, 2017.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.. Eu(III) doped LDH intercalated with cinnamic anion as multifunctional sunscreens. In: 18th International Conference on Luminescence, João Pessoa-PB, 2017.

- Barbosa, J. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Zn₂Al-Uap-LDH as potential sunscreens. In: 46th World Chemistry Congress, 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e IUPAC 49th General Assembly, São Paulo, 2017.
- Barbosa, J. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Zn₂Al-Uap-HDL como potencial filtro solar. In: XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1^a fase/Araraquara-SP e 2^a fase/Bauru-SP, 2016.
- Oliveira, T. S. D.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.; Moralles, V. A.. Complexos de ácido cinâmico com potencial uso para filtros solares. In: XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1^a fase/Araraquara-SP, 2016.
- Romero, J. H. S.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Luminescent LDH: study of [Zn₂Al_{0.999}Eu_{0.001}(OH)₆]NO₃, [Zn₂Al_{0.999}Eu_{0.001}(OH)₆]bca and [Zn₂Al(OH)₆][Eu(bca)₄] systems and their properties. In: XVIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earths, São Pedro, 2016.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Romero, J. H. S.. Zn₂Al-LDH doped with Ce³⁺ ions for potential sunscreens. In: XVIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earths, São Pedro, 2016.
- Gonçalves, G. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.; Moralles, V. A.. Estudo da luminescência de complexo de Eu³⁺ com o ligante butilmetoxidibenzoilmetano sob excitação de radiação UV ou raios X. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1^a fase/Araraquara-SP, 2015.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Barelli, N.. Layered double hydroxides - Uvinul[®] A Plus system for sunscreens. In: XIII Brazilian MRS Meeting, João Pessoa-PB, 2014.
- Gonçalves, G. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Propriedades reológicas de protetores solares em função de seus constituintes. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1^a fase/Araraquara-SP e 2^a fase/ Águas de Lindóia-SP, 2014.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.. Associados de Uvinul[®] A Plus e hidróxidos duplos lamelares como filtros solares. In: 37^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal-RN, 2014.
- Moralles, A. V.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Associados de hidroxicarbonato de zinco e Uvinul-A-Plus[®] como filtros solares. In: XXV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1^a fase/Araraquara-SP e 2^a fase/Barra Bonita-SP, 2013.
- Bizari, M.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Estudo de formulações de protetores solares contendo complexos metálicos de Zn²⁺ e Ce³⁺ com quercetina. In: 36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 2013.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Hidroxicarbonato de zinco e Uvinul-A-Plus[®] com filtro solar associado. In: 36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 2013.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.. Uvinul-A-Plus-LDH system for sunscreens. In: IV International Workshop on Layered Materials, Campinas- SP, 2012.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Estudo de viscosidade e de absorção UV-Vis de protetores solares contendo filtros orgânicos e óxido de zinco. In: 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 2012.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.. Partículas de ZnO:Uvinul-A-Plus como filtros em protetores solares. In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1^a fase/Araraquara-SP e 2^a fase/ São Pedro-SP, 2012.
- Brumatti, M. R.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Associação dos filtros solares ZnO e Uvinul-A-Plus por fusão. In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1^a fase/Araraquara-SP, 2012.

- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Protetores solares contendo ZnO e filtros orgânicos. In: XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1ª fase/Araraquara-SP e 2ª fase/São Pedro-SP, 2011.
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Obtenção e estudo dos filtros solares orgânico-inorgânicos: Uvinul-A-Plus - óxido de zinco. In: XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1ª fase/Araraquara-SP, 2010.
- Acorinthe, G. C.; Saito, G. P.; Zanon, D. A.. Líquido que vale ouro: tema gerador de debate entre estagiários do curso de licenciatura em Química e estudantes de Ensino Médio. In: VII Evento de Educação em Química, Araraquara-SP, 2009.

3. Apresentações de trabalho e/ou palestra

- Saito, G. P.; Romero, J. H. S.; Cebim, M. A.; Davolos, M. R.. Onde está a Química dos protetores solares?, na II semana da química do IFSP-Câmpus Matão, em 10/06/2019. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).
- Saito, G. P.; Cebim, M. A.; Davolos, M. R.. Química dos protetores solares, na 1ª semana da química do IFSP-Câmpus Catanduva, em 18/10/2018. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).
- Saito, G. P., Cebim, M. A.; Davolos, M. R.. A química dos protetores solares, no III Simpósio em Química da ETEC-Taquaritinga, em 27/09/2018. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.. Eu(III) doped LDH intercalated with cinnamic anion as multifunctional sunscreens, 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Romero, J. H. S.. Zn₂Al-LDH doped with Ce³⁺ ions for potential sunscreens, 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Proteção solar, 2014. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Barelli, N.. Layered double hydroxides - Uvinul[®] A Plus system for sunscreens, 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.; Gonçalves, L. G.. Proteção solar, 2013. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Hidroxicarbonato de zinco e Uvinul-A-Plus[®] com filtro solar associado, 2013. (Apresentação de Trabalho/Congresso)
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.. Uvinul-A-Plus-LDH system for sunscreens, 2012 (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Estudo de viscosidade e de absorção UV-Vis de protetores solares contendo filtros orgânicos e óxido de zinco, 2012. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.. Partículas de ZnO:Uvinul-A-Plus como filtros em protetores solares, 2012. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Protetores solares contendo ZnO e filtros orgânicos, 2011 (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Bizari, M.. Obtenção e estudo dos filtros solares orgânico-inorgânicos: Uvinul-A-Plus - óxido de zinco, 2010 (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- 18th International Conference on Luminescence, 2017.
- XVIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earths, 2016.
- I e II Workshop: Ano Internacional da Luz – IYL 2015 organizado pelo programa de pós-graduação do Instituto de Química-Unesp, 2015.

- XIII Brazilian MRS Meeting, 2014.
- 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.
- 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.
- II Escola de Espectroscopia de Luminescência de Lantanídeos, 2012.
- IV International Workshop on Layered Materials, 2012.
- X Evento de Educação em Química do Instituto de Química-Unesp, 2012.
- XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2012.
- XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2011.
- IX Evento de Educação em Química do Instituto de Química-Unesp, 2011.
- VIII Evento de Educação em Química do Instituto de Química-Unesp, 2010.
- XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2010.
- XXXX Semana da Química do Instituto de Química-Unesp, 2010.
- VII Evento de Educação em Química do Instituto de Química- Unesp, 2009.
- XXXIX Semana da Química do Instituto de Química-Unesp. 2009.
- II Seminário de extensão universitária do Instituto de Química-Unesp, 2008.
- VI Evento de Educação em Química do Instituto de Química-Unesp, 2008.
- XXXVIII Semana da Química do Instituto de Química- Unesp. 2008.

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

- Menção honrosa na área de exatas do XXX Congresso de Iniciação Científica da Unesp referente ao trabalho intitulado “Estudo das propriedades estruturais e ópticas de ZnAl-HDLs intercalados com o ânion ferulato”, autoria de Barbosa, J. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P. na 2ª fase do XXX Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2018.
- Premiação do trabalho intitulado “Zn₂Al-Uap-HDL como potencial filtro solar”, autoria de Barbosa, J. L.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P. na 2ª fase do XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2016.
- Premiação do trabalho intitulado “Zn₂Al-LDH doped with Ce³⁺ ions for potential sunscreens”, autoria de Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Romero, J. H. S. no XVIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earths, 2016.
- Premiação do trabalho intitulado “Associados de hidroxicarbonato de zinco e Uvinul-A-Plus[®] como filtros solares”, autoria de Moralles, A. V.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P. na 2ª fase do XXV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2013.
- Premiação do trabalho intitulado “Estudo de formulações de protetores solares contendo complexos metálicos de Zn²⁺ e Ce³⁺ com quercetina”, autoria de Bizari, M.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P. na 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.
- Menção honrosa na área de exatas do XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp referente ao trabalho intitulado “Partículas de ZnO:Uvinul-A-Plus como filtros em protetores solares”, autoria de Saito, G. P.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A. na 2ª fase do XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2012.

Dedico a Deus.

Aos meus pais Edson e Luzia pelo amor, respeito,
compreensão, confiança e fé.

A minha irmã Débora pela amizade incondicional.

A minha namorada Mayara pelo companheirismo.

E a todos que sempre incentivaram, apoiaram
e contribuíram para este trabalho.

Agradecimentos

A princípio, agradeço a Deus pela sabedoria, energia, coragem e perseverança concedidas para enfrentar as situações adversas da vida bem como pela concessão dos meus objetivos, metas e sonhos.

Ao meu pai, agradeço eternamente o seu incentivo contínuo aos estudos, esforço e dedicação integral na minha formação e, por fim, seus ensinamentos de vida.

A minha mãe e a minha irmã que são a minha fortaleza de amor, amizade, generosidade, compaixão, carinho e compreensão.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram, ajudaram e respeitaram minhas escolhas e decisões.

A minha namorada Mayara pelo amor, respeito, paciência, carinho e companheirismo.

Aos meus amigos por todos os momentos vivenciados e compartilhados nestes anos, o que constata que “A amizade é uma predisposição recíproca que torna dois seres igualmente ciosos da felicidade um do outro” – Platão.

Aos membros e ex-membros do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML) pelos ensinamentos, conselhos, orientações, alegrias e conquistas compartilhadas ao longo destes anos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim pelos ensinamentos, discussões, orientações e, principalmente, pela amizade.

Em especial, a minha orientadora Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos por nunca duvidar da minha capacidade e sempre acreditar no meu potencial bem como pelos ensinamentos, conselhos, discussões, orientações e amizade. Além de ser uma fonte ilimitada de ideias, um Químico genial e competente que tenho como referência primordial.

Aos professores, técnicos e demais funcionários do Instituto de Química.

Aos professores Dr. Édison Pecoraro e Dr. Marlus Chorilli pela avaliação e contribuição com conhecimentos e sugestões para o trabalho no exame de qualificação.

A CAPES pela bolsa concedida e ao Instituto de Química pelo suporte financeiro.

A todos que incentivaram, apoiaram e contribuíram para a realização do trabalho.

“Sê humilde para evitar o orgulho,
mas voa alto para alcançar
a sabedoria”.

Santo Agostinho

Resumo

A exposição excessiva à radiação UV causa danos ao organismo, portanto, é imprescindível a proteção solar. Isto demonstra a necessidade do estudo de filtros solares bem como dos sistemas coloidais que constituem os protetores solares. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de potenciais filtros solares a partir da interação de ânions cinamato ou ferulato com hidróxidos metálicos lamelares (HMLs), dopados ou não com íons Ce^{3+} ou Eu^{3+} , a fim de se obter produtos fotoprotetores com melhor desempenho de proteção UV, menor irritabilidade e estabilidade térmica e química. Os materiais foram obtidos pelo método de precipitação em pH constante e/ou de troca aniônica e caracterizados por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do IV, espectroscopia vibracional de espalhamento Raman, índice de cor, espectroscopia de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa, espectroscopia de fotoluminescência, análises térmicas, medidas de potencial zeta e de fator de proteção solar (FPS) *in vitro*. As análises estruturais e espectroscópicas dos materiais indicam a formação de hidróxidos simples lamelares e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cinamato ou ferulato, sendo que os intercalantes encontram-se organizados na região interlamelar em arranjos de mono e/ou bicamada. A intercalação das espécies aniônicas bem como a dopagem dos HMLs é comprovada pelas alterações nos perfis de difração de raios X dos materiais lamelares, modificações de bandas típicas dos ânions e/ou da matriz hospedeira observadas no IV e Raman, mudanças nos valores de potencial zeta e pelo aparecimento e/ou deslocamento de bandas de absorção na região do UV-VIS. A intercalação também promove o aumento da estabilidade térmica de ambos os ânions estudados em relação aos respectivos sólidos iônicos. Os materiais apresentam capacidade de absorção da radiação UV, principalmente radiação UVB, e cores que não comprometem a estética de produtos fotoprotetores. Além disso, os HDLs dopados com Eu^{3+} apresentam baixa intensidade de emissão na região espectral de 550-750 nm necessária para estimular a produção de colágeno. A dispersão dos HMLs intercalados com ânions ferulato e/ou cinamato em formulação cosmética proporciona o aumento do FPS indicando o seu desempenho de proteção UV. Portanto, os materiais apresentam propriedades estruturais e ópticas singulares que possibilitam o seu uso como filtros solares.

Palavras-chave: Filtros solares. Hidróxidos metálicos lamelares. Intercalação. Proteção UV.

Abstract

The excessive solar UV exposure causes human health risks. Therefore, sun protection is essential to improve skin damage. This demonstrates the need to study of inorganic and organic filters and colloidal systems that compose to the sunscreens. This work presents the development of potential sunscreens obtained through the interaction of cinnamate or ferulate anions with the layered metal hydroxides (LMH), whether or not doped with Ce^{3+} or Eu^{3+} ions in order to produce sunscreen products with UV shielding ability, low skin irritability and thermal and chemical stability. The layered materials were synthesized by the precipitation method at constant pH and/or anion exchange method and characterized by X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, color index, diffuse reflectance spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, thermal analysis, zeta potential measurements and *in vitro* sun protection factor (SPF). Structural and spectroscopic analyzes of the materials indicate the formation of layered single metal hydroxides and layered double hydroxides intercalated with cinnamate or ferulate anions, where the anions intercalated are organized in mono and/or bilayer arrangements into the interlayer region. The intercalation of anionic species and the doping of LMH are indicated by the modifications of X-ray diffraction profiles of the layered materials, modifications of typical anion and/or host-guest LMH bands in FTIR and Raman spectra, zeta potential changes and the appearance and/or displacement of UV-VIS absorption bands. The intercalation process also causes the increased of cinnamate and/or ferulate thermal stability when compared with their ionic solids. The layered materials have UV shielding capacity, mainly UVB radiation, and colors that do not compromise the aesthetics of sunscreen products. Moreover, Eu(III) doped LDH have low-intensity red light emission, which induces to the collagen production in the human skin. The dispersion of LMH intercalated with ferulate and/or cinnamate anions in cosmetic formulation provides the increased of the *in vitro* SPF indicating their UV shielding ability. Therefore, layered materials have singular structural and optical properties that enable their use as sunscreens.

Keywords: Sunscreens. Layered metal hydroxides. Intercalation. UV protection.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Diagrama de energia de Jablonski simplificado. | 26 |
| Figura 2: Estruturas moleculares dos filtros orgânicos (1) 2-etilhexil (2E)-3-(4-metoxifenil)prop-2-enoato, (2) 3-metilbutil (E)-3-(4-metoxifenil)prop-2-enoato, (3) 1-(4-metoxifenil)-3-(4-terc-butilfenil)propano-1,3-diona, (4) 1-fenil-3-(4-propan-2-ilfenil)propano-1,3-diona, (5) 2-etilhexil 4-(dimetilamino)benzoato, (6) (2-hidroxi-4-metoxifenil)-fenilmetanona, (7) (2-hidroxi-4-metoxifenil)-(4-metilfenil)metanona, (8) 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxibenzenosulfonato de sódio e (9) (3E/Z)-1,7,7-Trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]-2-norbornanona. | 27 |
| Figura 3: Estruturas moleculares dos principais ácidos (a) hidroxicinâmicos e (b) hidroxibenzoicos. | 28 |
| Figura 4: Representação esquemática da estrutura do mineral brucita. | 30 |
| Figura 5: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de cobre. | 31 |
| Figura 6: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco. | 32 |
| Figura 7: Representação esquemática da estrutura de HDL com razão molar $M^{2+}/M^{3+} = 2$ | 33 |
| Figura 8: Número de publicações sobre os tópicos HMLs e protetores/filtros solares no período de 2000 a 2018. | 37 |
| Figura 9: Fluxograma de preparação do hidroxinitrato de zinco. | 42 |
| Figura 10: Fluxograma de preparação do HSL intercalado com os ânions Fel^- pelo método de troca aniônica. | 43 |
| Figura 11: Fluxograma da síntese dos HSLs intercalados com os ânions Fel^- pelo método de precipitação a pH constante. | 44 |
| Figura 12: Fluxograma de preparação do HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} pelo método de coprecipitação a pH constante. | 45 |
| Figura 13: Fluxograma de preparação do HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} e intercalados com os ânions Cnm^- ou Fel^- pelo método de troca aniônica. | 47 |
| Figura 14: Difratoograma da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e da ficha JCPDS-PDF n°72-627. | 54 |
| Figura 15: Difratoogramas das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}/T$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3/P$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_5/P$, da matriz lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e do sal ferulato de sódio na região de $3-30^\circ/2\theta$ | 55 |
| Figura 16: Difratoogramas das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}/T$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3/P$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_5/P$, da matriz lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e do sal ferulato de sódio na região de $30-70^\circ/2\theta$ | 56 |
| Figura 17: Difratoogramas das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U20$ e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U30$ na região de $3-30^\circ/2\theta$ | 58 |
| Figura 18: Difratoogramas das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U20$ e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U30$ na região de $30-70^\circ/2\theta$ | 59 |
| Figura 19: Espectros IV correspondentes a (a) matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, (b) $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}/T$ (c) $Zn_5(OH)_8(Fel)_3/P$, (d) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$, (e) $Zn_5(OH)_8(Fel)_5/P$ e (f) ferulato de sódio. | 61 |
| Figura 20: Espectros IV da (a) matriz lamelar, (b) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$, (c) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$, (d) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U20$ e (e) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U30$ e (f) ferulato de sódio. | 62 |
| Figura 21: Geometria otimizada e propriedades intrínsecas do ânion Fel^- obtidas pelo modelo SPARKLE/AM1. | 64 |
| Figura 22: Representação esquemática do possível arranjo de bicamada dos ânions Fel^- no espaço interlamelar dos HSLs. | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 23: Representação esquemática do possível arranjo de monocamada dos ânions Fel^- no espaço interlamelar dos HSLs. | 65 |
| Figura 24: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores correspondentes a matriz lamelar, ao ferulato de sódio e os HSLs intercalados com ânions ferulato. | 67 |
| Figura 25: Espectros RD da matriz $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_{23,5}/\text{T}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_3/\text{P}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{P}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_5/\text{P}$ | 68 |
| Figura 26: Espectros RD da matriz $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{P}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{U10}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{U20}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{U30}$ | 68 |
| Figura 27: Espectros de absorção da matriz $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_{23,5}/\text{T}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_3/\text{P}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{P}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_5/\text{P}$ | 69 |
| Figura 28: Espectros de absorção da matriz $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$, do sal NaFel e dos materiais $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{P}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{U10}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{U20}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{U30}$ | 70 |
| Figura 29: Curvas TG/DSC da matriz $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ | 72 |
| Figura 30: Curvas TG/DSC da amostra $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{P}$ | 72 |
| Figura 31: Curvas TG/DSC da amostra $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fel})_4/\text{P}/\text{U10}$ | 72 |
| Figura 32: Difratomogramas das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$), da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de $3-70^\circ/2\theta$ | 77 |
| Figura 33: Difratomogramas das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$), da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de $40-70^\circ/2\theta$ | 78 |
| Figura 34: Largura a meia altura da reflexão basal (003) das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}$ ($x = 0,1; 0,5; 1,0; 5,0$ e $10,0$ at%) e das matrizes lamelares $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}$ sintetizadas em pH 6,5, 7,5 e 8,5. | 80 |
| Figura 35: Espectros FTIR das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ na região de $4000-368 \text{ cm}^{-1}$ | 81 |
| Figura 36: Espectros FTIR das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ na região de $440-368 \text{ cm}^{-1}$ | 82 |
| Figura 37: Espectros Raman das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ na região de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ | 83 |
| Figura 38: Espectros Raman das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ na região de $650-400 \text{ cm}^{-1}$ | 84 |
| Figura 39: Valores de potencial zeta das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ | 85 |
| Figura 40: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ | 86 |
| Figura 41: Espectros RD das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ | 87 |
| Figura 42: Espectros de absorção das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ | 88 |
| Figura 43: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Ce^{3+} enfatizando a transição eletrônica $4f \rightarrow 5d$ | 89 |
| Figura 44: Difrátograma do (a) cinamato de sódio e das amostras (b) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{-Cl-HDL}/6,5$, (c) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/6,5.\text{H}$, (d) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{-Cl-HDL}/7,5$, (e) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/7,5.\text{H}$, (f) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{-Cl-HDL}/8,5$ e (g) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/8,5.\text{H}$ na região de $3-40^\circ/2\theta$ | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 45: Difratoograma do (a) cinamato de sódio e das amostras (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}-Cl-HDL/6,5$, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, (d) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}-Cl-HDL/7,5$, (e) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$, (f) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}-Cl-HDL/8,5$, (g) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ na região de $40-70^\circ/2\theta$. | 93 |
| Figura 46: Espectros vibracionais dos materiais (a) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ e do (d) cinamato de sódio. | 96 |
| Figura 47: Espectro Raman do (a) cinamato de sódio e dos materiais (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e (d) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$. | 97 |
| Figura 48: Geometria otimizada e propriedades intrínsecas do ânion Cnm^- obtidas pelo modelo SPARKLE/AM1. | 98 |
| Figura 49: Representação esquemática do possível arranjo de bicamada do ânion Cnm^- na região interlamelar dos materiais $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$. | 99 |
| Figura 50: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores do sal $NaCnm$ e das amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$. | 101 |
| Figura 51: Espectros RD dos materiais $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ e do cinamato de sódio. | 102 |
| Figura 52: Espectros de absorção dos materiais (a) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ e do sal (d) cinamato de sódio. | 103 |
| Figura 53: Difratoograma do (a) cinamato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF n° 89-460 e das amostras (c) $Zn_2Al-Cl-HDL/6,5$, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}-Cl-HDL/6,5$, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$ e (g) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ na região de $3-40^\circ/2\theta$. | 106 |
| Figura 54: Difratoograma do (a) cinamato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF n° 89-460 e das amostras (c) $Zn_2Al-Cl-HDL/6,5$, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}-Cl-HDL/6,5$, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$ e (g) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ na região de $40-70^\circ/2\theta$. | 106 |
| Figura 55: Difratoograma do (a) ferulato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF n° 89-460 e das amostras (c) $Zn_2Al-Cl-HDL/6,5$, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}-Cl-HDL/6,5$ e (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fe_{17}HDL/6,5.A$ na região de $3-40^\circ/2\theta$. | 107 |
| Figura 56: Difratoograma do (a) ferulato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF n° 89-460 e das amostras (c) $Zn_2Al-Cl-HDL/6,5$, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}-Cl-HDL/6,5$ e (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fe_{17}HDL/6,5.A$ na região de $40-70^\circ/2\theta$. | 107 |
| Figura 57: Espectros vibracionais das amostras (b) $Zn_2Al-Cl-HDL/6,5$, (c) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}-Cl-HDL/6,5$, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ e do (a) cinamato de sódio. | 109 |
| Figura 58: Espectros vibracionais das amostras (b) $Zn_2Al-Cl-HDL/6,5$, (c) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}-Cl-HDL/6,5$, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fe_{17}HDL/6,5.A$ e do (a) ferulato de sódio. | 110 |
| Figura 59: Representação esquemática do possível arranjo de bicamada do ânion Cnm^- na região interlamelar dos materiais $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$ e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$. | 112 |

| | |
|---|-----|
| Figura 60: Representação esquemática do possível arranjo de monocamada do ânion Fe^{1-} no espaço interlamelar do material $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ | 112 |
| Figura 61: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_5\text{HDL}/6,5\text{.H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5\text{.H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ e $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ e dos sais cinamato de sódio e ferulato de sódio..... | 114 |
| Figura 62: Espectros RD das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_5\text{HDL}/6,5\text{.H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5\text{.H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ e do cinamato de sódio. | 115 |
| Figura 63: Espectros RD das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ e do ferulato de sódio. | 116 |
| Figura 64: Espectros de absorção das amostras (a) $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, (b) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, (c) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_5\text{HDL}/6,5\text{.H}$, (d) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5\text{.H}$, (e) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ e do (f) cinamato de sódio. | 117 |
| Figura 65: Espectros de absorção das amostras (a) $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, (b) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}-\text{Cl}-\text{HDL}/6,5$, (c) $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ e do (d) ferulato de sódio..... | 118 |
| Figura 66: Curvas TG/DTA da amostra $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ | 119 |
| Figura 67: Curvas TG/DTA da amostra $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ | 119 |
| Figura 68: Espectro de excitação e espectros de emissão, sob diferentes excitações λ_{exc} , em temperatura ambiente da amostra $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ | 121 |
| Figura 69: Espectros de emissão, sob diferentes excitações λ_{exc} , em temperatura de $\sim 77\text{ K}$ da amostra $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_7\text{HDL}/6,5\text{.A}$ | 122 |
| Figura 70: Diagrama parcial de energia do íon európio(III) enfatizando as transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4)..... | 122 |
| Figura 71: Espectros de excitação e espectro de emissão em temperatura de $\sim 77\text{ K}$ do sal NaCnm | 123 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Relação dos reagentes utilizados. | 41 |
| Tabela 2: Condições experimentais e os respectivos HSLs intercalados com ânions Fe^- | 44 |
| Tabela 3: Condições experimentais e os respectivos HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} | 46 |
| Tabela 4: Condições experimentais e os respectivos HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} intercalados com os ânions Cnm^- ou Fe^- | 48 |
| Tabela 5: Porcentagens em massa ($m_{\text{amostra}}/m_{\text{total}}$) dos materiais lamelares e dos sais NaFe e NaCnm e as massas totais das formulações (m_{total}). | 49 |
| Tabela 6: Valores da distância interplanar d_{200} , distância basal e espaçamento interlamelar dos HSLs intercalados com ânions ferulato e da matriz lamelar $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ | 56 |
| Tabela 7: Valores de potencial zeta dos HSLs intercalados com ânions ferulato, da matriz $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ e do sal NaFe | 60 |
| Tabela 8: Diferença entre os valores do estiramento assimétrico (v_{ass}) e simétrico (v_{s}) da ligação C-O do grupo carboxilato dos HSLs intercalados com ânions ferulato e do sal NaFe | 63 |
| Tabela 9: Porcentagens em massa (m/m) correspondentes a perda de água e de ânions ferulato e ao resíduo formado pela decomposição térmica das amostras $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fe})_4/\text{P}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fe})_4/\text{P}/\text{U}10$ | 73 |
| Tabela 10: Valores de FPS do protetor solar comercial. | 74 |
| Tabela 11: Valores de FPS das formulações base, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fe})_3/\text{P}$, $\text{NaFe}/1$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fe})_4/\text{P}/\text{U}10$ e $\text{NaFe}/2$ | 75 |
| Tabela 12: Valores de d_{hkl} das reflexões (003), (006) e (110), parâmetros cristalinos (a e c) e o espaçamento basal das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ | 79 |
| Tabela 13: Valores de bandgap (E_g) e da diferença de energia dos orbitais 4f-5d (ΔE) das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{-Cl-HDL}/6,5$ ($x=0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ e $0,1$) e da matriz $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$ | 89 |
| Tabela 14: Valores de FPS das formulações base, $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/7,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{-Cl-HDL}/7,5$ e $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{-Cl-HDL}/7,5$ | 90 |
| Tabela 15: Distâncias interplanares das reflexões (003), (006), (009), (0012), (0015) e (110), valores dos parâmetros cristalinos (a e c) e espaçamento basal e interlamelar das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/6,5.\text{H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/7,5.\text{H}$ e $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/8,5.\text{H}$ | 94 |
| Tabela 16: Diferença entre os valores do estiramento assimétrico (v_{ass}) e simétrico (v_{s}) da ligação C-O do grupo carboxilato do sal NaCnm e das amostras $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/6,5.\text{H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/7,5.\text{H}$ e $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/8,5.\text{H}$ | 96 |
| Tabela 17: Valores de potencial zeta do sal NaCnm , dos materiais $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/6,5.\text{H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/7,5.\text{H}$ e $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/8,5.\text{H}$ e de seus respectivos HDLs precursores..... | 99 |
| Tabela 18: Valores de FPS das formulações base, $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/7,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{-Cl-HDL}/7,5$ e $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Cnm}_5\text{HDL}/7,5$ | 103 |
| Tabela 19: Distâncias interplanares das reflexões (003), (006), (009), (0012), (0015) e (110), valores dos parâmetros cristalinos (a e c) e espaçamento basal e interlamelar das amostras $\text{Zn}_2\text{Al-Cl-HDL}/6,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{-Cl-HDL}/6,5$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_5\text{HDL}/6,5.\text{H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5.\text{H}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5.\text{A}$ e $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_7\text{HDL}/6,5.\text{A}$ | 108 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 20: Valores de potencial zeta das amostras $Zn_2Al-Cl-HDL/6,5$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}-Cl-HDL/6,5$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$ e dos $NaCnm$ e $NaFel$ | 113 |
| Tabela 21: Diferença entre os valores do estiramento assimétrico (v_{ass}) e simétrico (v_s) da ligação C-O do grupo carboxilato das amostras $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$ e dos sais cinamato de sódio e ferulato de sódio. | 110 |
| Tabela 22: Porcentagens em massa (m/m) correspondentes a perda de água e de ânions intercalantes e ao resíduo formado pela decomposição térmica das amostras $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$ | 120 |
| Tabela 23: Valores de FPS das formulações base, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}-Cl-HDL/6,5$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ e $NaCnm$ | 124 |

Lista de abreviaturas e siglas

UV – Ultravioleta
DNA – Ácido desoxirribonucleico
UV-VIS – Ultravioleta-Visível
BV – Banda de valência
BC – Banda de condução
HOMO – Orbital molecular de maior energia ocupado
LUMO – Orbital molecular de menor energia não ocupado
S₀ – Estado fundamental
S_n/T_n – Estado excitado
HMLs – Hidróxidos metálicos lamelares
HSLs – Hidróxidos simples lamelares e/ou Hidroxissais lamelares
HDLs – Hidróxidos duplos lamelares
Fel⁻ - Ânion ferulato
Cnm⁻ - Ânion cinamato
NaCnm – Sal cinamato de sódio
NaFel – Sal ferulato de sódio
FPS - Fator de proteção solar
JCPDS-PDF - Joint Committee on Powder Diffraction Standards- Powder Diffraction file
IV – Infravermelho
DRX – Difração de raios X
RD – Reflectância difusa
FWHM – Full Width at Half Maximum/Largura à meia altura

Lista de símbolos

- R'_{∞} – Razão entre a reflectância difusa relativa da amostra e do padrão branco.
 k – Coeficiente de absorção molar da amostra.
 s – Coeficiente de espalhamento da amostra.
 $T(\lambda)$ – Transmitância difusa da amostra em função do comprimento de onda.
 $E(\lambda)$ – Espectro da ação eritematosa na pele.
 $S(\lambda)$ – Irradiância espectral da radiação solar terrestre.
 L^* – Índice de luminosidade da amostra.

Sumário

| | |
|--|-----|
| 1- Introdução..... | 23 |
| 1.1 – Radiação solar..... | 23 |
| 1.2 - Filtros solares | 24 |
| 1.3 – Hidróxidos metálicos lamelares..... | 29 |
| 1.4 – Levantamento bibliográfico..... | 36 |
| 2- Objetivos | 40 |
| 3- Materiais e Métodos | 41 |
| 3.1- Substâncias | 41 |
| 3.2- Experimental | 41 |
| 3.2.1 – Preparação dos sais cinamato de sódio e ferulato de sódio. | 41 |
| 3.2.2 – Preparação da solução de EuCl_3 | 42 |
| 3.2.3 – Síntese dos HSLs | 42 |
| 3.2.4 – Síntese dos HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} | 45 |
| 3.2.5 – Síntese dos HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} e intercalados com os ânions cinamato ou ferulato | 46 |
| 3.2.6- Preparação das formulações cosméticas | 48 |
| 3.3- Caracterizações..... | 49 |
| 3.3.1- Difração de raios X | 49 |
| 3.3.2- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier..... | 50 |
| 3.3.3- Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman..... | 50 |
| 3.3.4- Potencial zeta..... | 50 |
| 3.3.5 – Análise térmica | 50 |
| 3.3.6 – Medidas de temperatura de decomposição | 51 |
| 3.3.7 – Índice de cor | 51 |
| 3.3.8 – Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa | 51 |
| 3.3.9 – Espectroscopia de fotoluminescência..... | 52 |
| 3.3.10 – Modelagem molecular | 52 |
| 3.3.11 – Medidas do fator de proteção solar in vitro..... | 53 |
| 4- Resultados e Discussão | 54 |
| 4.1- HSLs intercalados com ânions ferulatos | 54 |
| 4.2- HDLs dopados com Ce^{3+} | 77 |
| 4.3- HDLs dopados com Ce^{3+} e intercalados com o ânion cinamato | 92 |
| 4.4- HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com o ânion cinamato ou ferulato..... | 105 |

| | |
|-----------------------|-----|
| 5- Conclusão | 126 |
| 6- Perspectivas | 126 |
| 7- Referências | 128 |
| 8- Apêndice..... | 139 |

1- Introdução

1.1 – Radiação solar

A radiação eletromagnética emitida pelo Sol é denominada radiação solar, a qual é constituída por inúmeras ondas eletromagnéticas que se diferenciam entre si devido ao comprimento de onda e frequência, conseqüentemente, energia¹. Portanto, a radiação solar é uma fonte de energia natural, abundante e acessível que possibilita a existência de vida no planeta bem como uma infinidade de aplicações científicas e tecnológicas².

Embora o espectro solar seja formado por radiação eletromagnética com diversos comprimentos de onda, 99% da sua composição corresponde a radiações situadas na região de 150-4000 nm². Além disso, a intensidade destas radiações que atingem a superfície terrestre depende de suas interações com as substâncias gasosas que compõem a atmosfera³.

Portanto, a radiação solar responsável pelos fenômenos físicos, biológicos e químicos existentes no planeta é predominantemente constituída pela radiação infravermelha, visível e ultravioleta (UV)⁴, as quais são distinguidas de diferentes formas pelo organismo humano⁵. Dentre estas radiações destaca-se a radiação UV, pois é a radiação eletromagnética que possibilita a existência de reações fotoquímicas essenciais para a manutenção da vida na Terra⁶.

A radiação UV pode ser subdividida nas seguintes regiões espectrais: UVC (100-290 nm), UVB (290-320 nm) e UVA (320-400 nm)⁷. No entanto, a radiação UV que atinge a superfície terrestre é composta majoritariamente por uma combinação da radiação UVB e UVA⁸ devido ao fato da camada de ozônio absorver e espalhar uma elevada quantidade de radiação UVC⁶.

A exposição à radiação UV solar é essencial para os seres vivos, principalmente para os seres humanos, pois resulta em efeitos benéficos como a sensação de bem-estar físico e mental e o estímulo à produção de melanina⁹ e de vitamina D¹⁰. Além disso, esta radiação desempenha função terapêutica no tratamento da psoríase¹¹, vitiligo¹², entre outras doenças. No entanto, estudos científicos experimentais e epidemiológicos¹³ mostram que a exposição excessiva a radiação UV causa danos ao nosso organismo e pode ser considerada um risco ocupacional⁴ uma vez que as pessoas estão expostas a esta radiação, muitas vezes de maneira não intencional, por toda a sua vida.

Os malefícios causados ao nosso organismo estão diretamente relacionados à penetrabilidade na pele e a energia da radiação UV solar, no caso, a radiação UVB e UVA. Assim, a radiação UVB, embora restrita a penetração nas camadas superiores da pele, causa queimaduras, inflamações e danos ao DNA por meio da formação de dímeros de pirimidina¹⁴.

Já a radiação UVA penetra mais profundamente na pele e causa o fotoenvelhecimento, pigmentação irregular da pele, depressão do sistema imunológico e modificações do gene devido principalmente à geração de espécies reativas de oxigênio formadas pela oxidação fotossensibilizada¹⁵. Além disso, os danos celulares induzidos pela exposição excessiva a radiação UVB e UVA são os principais agentes causadores do câncer de pele, o qual é um dos tipos de câncer que mais aflige a população mundial¹⁶. No Brasil, o câncer de pele é o mais frequente e corresponde a aproximadamente 30% dos tumores malignos registrados¹⁷.

Deste modo, a proteção solar é de suma importância para prevenir e/ou reduzir lesões induzidas pela radiação UV que podem resultar em consequências fisiológicas e psicológicas adversas nas pessoas afetadas.

1.2 - Filtros solares

A proteção solar consiste em atenuar e/ou bloquear a radiação UV que atinge o nosso organismo de modo a minimizar os perigos a saúde atrelados à sua exposição excessiva. Assim, a proteção UV pode ser feita de inúmeras formas, sendo que as mais comuns são o uso de vestimentas, acessórios e produtos cosméticos¹⁸.

Nesta perspectiva, a composição química e as propriedades ópticas das substâncias e/ou materiais utilizados na confecção de roupas, formulações cosméticas e demais itens de proteção solar são de grande relevância, pois a proteção UV está diretamente relacionada aos fenômenos ópticos de transmissão, absorção e espalhamento. A capacidade de absorver e/ou espalhar a radiação UV dos compostos químicos determina a intensidade de radiação transmitida, ou seja, a radiação UV que atinge a superfície da pele. Portanto, quanto menor a intensidade de radiação UV transmitida mais eficiente é a proteção solar.

Os compostos químicos que absorvem e/ou espalham radiação UV e não sofrem decomposição ou alterações de suas propriedades físico-químicas apresentam potencial para serem utilizados na proteção solar e são comumente denominados filtros solares^{5, 6, 15}. Os filtros solares podem ser definidos como filtros ópticos^{19,20}, pois impedem a transmissão da radiação UVB e/ou UVA e permitem a passagem das demais radiações que constituem o espectro solar.

Geralmente, os filtros solares são classificados em filtros inorgânicos e orgânicos²¹. Os filtros inorgânicos são semicondutores inorgânicos, como ZnO e TiO₂, que absorvem radiações UV-VIS através de transições eletrônicas envolvendo banda de valência e banda de condução (BV→BC) bem como espalham radiação UV dependendo do seu índice de refração^{22,23} e/ou tamanho de partícula⁵. Portanto, a composição química e o controle do tamanho de partículas

são fatores que contribuem significativamente para eficiência de proteção solar dos filtros inorgânicos.

As principais características dos filtros inorgânicos são a estabilidade térmica, ampla faixa de proteção da radiação UV^{21,22} e baixa toxicidade ao organismo humano²⁴. Por isto, estes filtros são amplamente incorporados em formulações cosméticas e demais produtos de proteção solar, principalmente, aqueles que são destinados a crianças e pessoas com doenças de pele ou pele sensível²⁵. No entanto, estes semicondutores quando submetidos a determinadas condições físicas e/ou químicas podem promover reações fotocatalíticas²⁶, as quais degradam os demais compostos químicos presentes na composição de cosméticos, tecidos, entre outros itens de proteção solar. Conseqüentemente, a degradação destes compostos afeta a estabilidade e a eficiência de proteção solar dos produtos fotoprotetores e, também pode propiciar possíveis efeitos tóxicos ao nosso organismo²⁷.

Os filtros orgânicos são moléculas orgânicas que possuem grupos cromóforos, em geral, com elevado grau de conjugação do sistema π . Portanto, a capacidade de absorção da radiação UV dos filtros orgânicos está associada às transições eletrônicas envolvendo os orbitais de fronteira HOMO e LUMO⁵, em geral, transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e/ou $n \rightarrow \pi^*$.

No processo de absorção, os elétrons situados em um orbital de menor energia são excitados para um orbital de maior energia, resultando em um estado excitado (S_n) com configuração eletrônica diferente do estado fundamental (S_0). Os elétrons localizados no estado excitado S_n ($n \geq 1$), o qual possui tempo de vida curto²⁸, podem sofrer decaimento por processos radiativos ou não radiativos²⁹ conforme ilustrado na Figura 1. É importante ressaltar que os mecanismos de decaimento dependem da estrutura eletrônica da molécula, da energia de excitação e do ambiente químico.

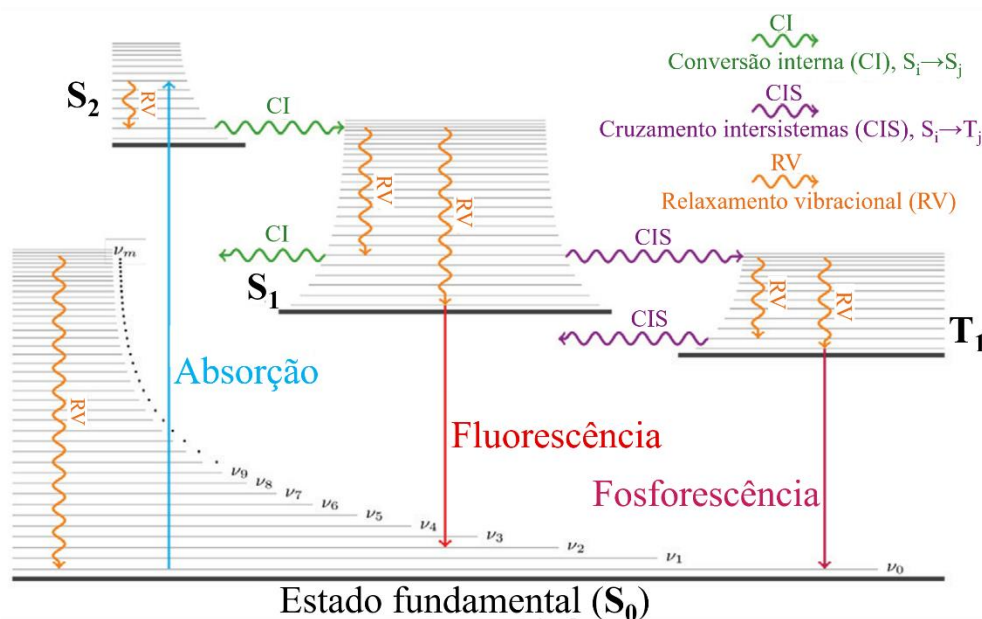


Figura 1: Diagrama de energia de Jablonski simplificado.

Fonte: Adaptada de Baker, L. A. e Stavros, V. G.²⁹

Os processos de decaimento não-radiativo incluem a conversão interna (transição não-radiativa entre estados eletrônicos que possuem mesma multiplicidade de spin)³⁰, o cruzamento intersistemas (transição não-radiativa entre estados eletrônicos que possuem diferente multiplicidade de spin)³⁰ e a relaxação vibracional (transição entre níveis vibracionais associados a cada estado eletrônico)²⁹. Enquanto, os processos de decaimento radiativo compreendem a fluorescência (decaimento entre estados eletrônicos que apresentam mesma multiplicidade de spin, ou seja, $S_1 \rightarrow S_0$)²⁸ e a fosforescência (decaimento entre estados eletrônicos que possuem diferentes multiplicidades de spin, ou seja, $T_1 \rightarrow S_0$)²⁸. Além disso, a possibilidade de isomerização e/ou ionização das moléculas orgânicas podem favorecer outros processos não-radiativos⁶.

Portanto, os filtros orgânicos devem ser capazes de dissipar a energia absorvida como calor através de mecanismos não destrutivos³¹, ou seja, estas moléculas orgânicas devem apresentar uma elevada absorção na região do UVB e/ou UVA juntamente com uma alta probabilidade da população do estado excitado decair para o estado fundamental através de processos não-radiativos sem que ocorra a sua ionização e/ou isomerização.

Em geral, as moléculas orgânicas empregadas como filtros solares são beta-dicetonas e compostos orgânicos derivados da benzofenona, antranilato, ácido salicílico, ácido cinâmico, ácido *p*-aminobenzóico e cânfora³². As estruturas moleculares de alguns filtros orgânicos utilizados na confecção de produtos fotoprotetores comerciais estão representadas na Figura 2.

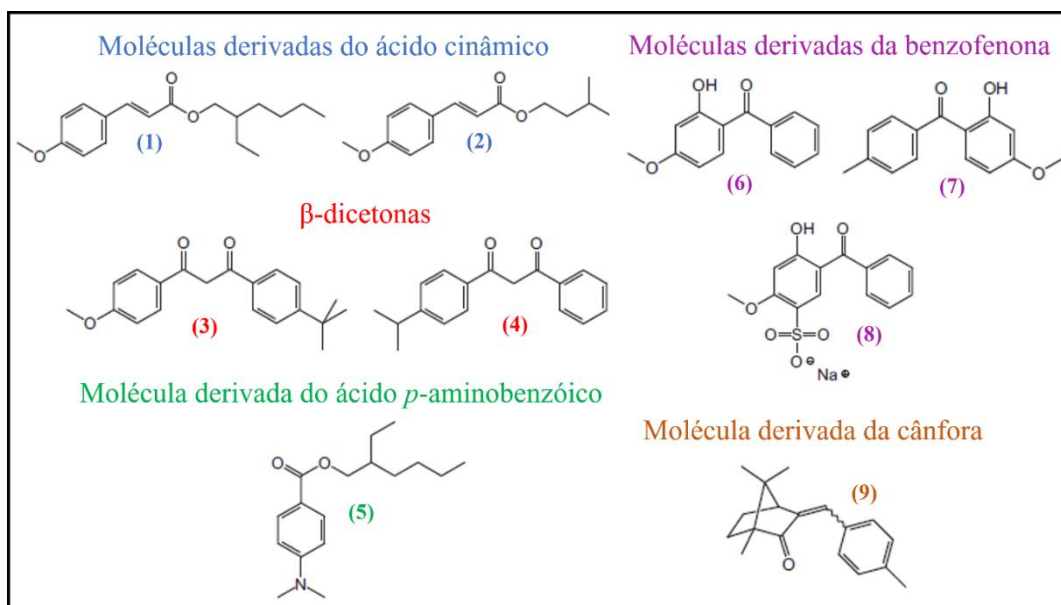


Figura 2: Estruturas moleculares dos filtros orgânicos (1) 2-etilhexil (2E)-3-(4-metoxifenil)prop-2-enoato, (2) 3-metilbutil (E)-3-(4-metoxifenil)prop-2-enoato, (3) 1-(4-metoxifenil)-3-(4-terc-butilfenil)propano-1,3-diona, (4) 1-fenil-3-(4-propan-2-ilfenil)propano-1,3-diona, (5) 2-etilhexil 4-(dimetilamino)benzoato, (6) (2-hidroxi-4-metoxifenil)-fenilmetanona, (7) (2-hidroxi-4-metoxifenil)-(4-metilfenil)metanona, (8) 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxibenzenosulfonato de sódio e (9) (3E/Z)-1,7,7-Trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]-2-norbornanona.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os filtros orgânicos, dependendo a região espectral que absorvem radiação UV, podem ser classificados como filtros UVB, UVA ou de amplo espectro¹⁵, o que facilita a escolha do filtro solar mais adequado para desempenhar uma determinada função fotoprotetora. Outra vantagem destes filtros é a solubilidade em diferentes meios de dispersão^{31,33} que favorece a sua utilização na confecção de diversos produtos fotoprotetores, principalmente formulações cosméticas.

No entanto, os filtros orgânicos quando submetidos a determinadas condições físicas e/ou químicas como temperatura, luz e meios oxidantes, podem se decompor alterando suas propriedades ópticas, diminuindo assim sua eficiência como filtro solar^{34,35}. A decomposição do filtro orgânico também acarreta a liberação de radicais livres³⁶, os quais afetam a estabilidade química dos produtos fotoprotetores e, em contato direto com a pele, causam danos ao colágeno, elastina e/ou DNA. Além disso, filtros orgânicos anfifílicos quando empregados em formulações cosméticas permeiam facilmente a pele e podem causar reações cutâneas nocivas³⁷.

Um aspecto relevante a ser analisado sobre o uso dos filtros orgânicos são os danos ambientais³⁸ causados por determinadas moléculas orgânicas, principalmente moléculas derivadas da benzofenona³⁹, as quais têm sido identificadas em diversos organismos aquáticos⁴⁰ e fontes de água do mundo todo⁴¹. Os principais fatores que contribuem para a crescente bioacumulação dos filtros orgânicos nos ecossistemas aquáticos são o uso de produtos

cosméticos³⁸ e a ausência de métodos baratos e eficientes para a remoção destas moléculas orgânicas durante o tratamento de efluentes⁴².

Dentre os efeitos adversos ao meio ambiente provocados por estes filtros solares destaca-se o branqueamento dos corais marinhos⁴³. O branqueamento consiste basicamente na ausência ou morte de algas que realizam simbiose com os corais devido ao estresse oxidativo dos corais e/ou a inibição da fotossíntese realizada pelas algas. Este malefício originado pela presença dos filtros orgânicos leva ao colapso do recife de corais, conseqüentemente, afeta toda a cadeia alimentar daquele ecossistema. Por este motivo, a venda e a comercialização de produtos fotoprotetores que contêm filtros derivados da benzofenona estão proibidos por lei³⁸ em algumas cidades praianas.

Os prejuízos a saúde e ao meio ambiente causados pelo uso de determinados filtros orgânicos comerciais têm impulsionado de maneira significativa a pesquisa científica por compostos orgânicos de origem natural com capacidade de proteção UV que sejam fotoestáveis, biodegradáveis e menos tóxicos^{44,45}. Nesta perspectiva, os ácidos fenólicos presentes em diversas plantas possuem potencial para serem utilizados como filtros orgânicos⁴⁶, uma vez que absorvem radiação UV e são metabolizados e excretados pelo organismo. Além disso, estes compostos orgânicos apresentam capacidade antioxidante e podem auxiliar na modulação da atividade enzimática, regulação do ciclo celular, entre outras atividades celulares⁴⁷.

Os ácidos fenólicos são moléculas orgânicas que possuem um grupo funcional carboxila e um anel aromático ligado a um grupo hidroxila e/ou a outros grupos substituintes⁴⁷ e, de acordo com a sua cadeia carbônica, são classificados em ácidos hidroxibenzoicos e ácidos hidroxicinâmicos⁴⁸. As estruturas moleculares dos principais compostos pertencentes a estas classes de ácidos fenólicos estão representadas na Figura 3.

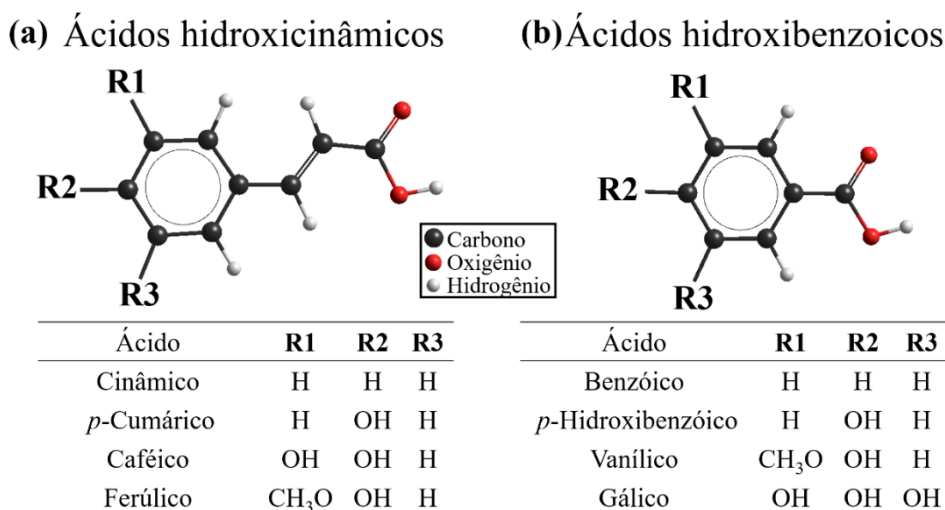


Figura 3: Estruturas moleculares dos principais ácidos (a) hidroxicinâmicos e (b) hidroxibenzoicos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzoicos são os metabólitos secundários produzidos pelas plantas⁴⁹, consequentemente, são facilmente obtidos por diversos métodos de extração e separação⁵⁰. Os ácidos hidroxicinâmicos são mais abundantes na natureza do que os ácidos hidroxibenzoicos e estão presentes em vários alimentos e bebidas consumidos diariamente⁴⁷. Dentre os ácidos hidroxicinâmicos utilizados em formulações cosméticas⁵¹ e que demonstram potencial como filtros solares destaca-se o ácido cinâmico e o ácido ferúlico.

O ácido cinâmico (ácido 3-fenilprop-2-enóico) e o ácido ferúlico (ácido 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)prop-2-enóico) são moléculas orgânicas que apresentam isomeria cis-trans⁵², sendo que os isômeros trans são os mais favoráveis termodinamicamente, consequentemente, são os mais comuns na natureza. Além da propriedade antioxidante, antimicrobiana e anti-inflamatória^{51,52}, estes ácidos possuem a capacidade de absorver a radiação UV correspondente à faixa espectral do UVB, deste modo, podem ser classificados como filtros UVB. Portanto, o ácido cinâmico e ferúlico são filtros orgânicos promissores, pois realizam tanto a proteção UV como desempenham outras funções biológicas benéficas ao organismo.

1.3 – Hidróxidos metálicos lamelares

A necessidade crescente da proteção UV aliada aos aspectos negativos relacionados ao uso de filtros inorgânicos e orgânicos comerciais têm incentivado significativamente o desenvolvimento de materiais fotoestáveis com elevada capacidade de proteção UV e baixa toxicidade ao organismo humano e ao meio ambiente, ou seja, novos filtros solares^{14,31}. Além destas propriedades essenciais, é grande interesse que os novos filtros solares exerçam também outras funções importantes ao organismo humano, por exemplo, o estímulo à produção de colágeno.

Nesta perspectiva, novos filtros solares podem ser obtidos pela associação do filtro inorgânico e orgânico⁵³, complexação de filtros orgânicos com metais de transição^{54,55}, encapsulação de filtros orgânicos³³ e intercalação de moléculas orgânicas em matrizes lamelares inorgânicas^{56,57}. Das inúmeras matrizes lamelares inorgânicas existentes destaca-se os hidróxidos metálicos lamelares (HMLs).

Os HMLs são uma classe de materiais constituída pelos hidróxidos simples lamelares (HSLs) e os hidróxidos duplos lamelares (HDLs)⁵⁸. Estes materiais lamelares apresentam uma estrutura derivada do mineral brucita⁵⁸, o qual possui fórmula mínima $Mg(OH)_2$.

A estrutura da brucita (Figura 4) é formada por lamelas constituídas por octaedros distorcidos, cujo centro é ocupado por cátions Mg^{2+} coordenados a seis grupos hidroxilas⁵⁹. Cada hidroxila está coordenada a três cátions Mg^{2+} resultando em uma estrutura tri-octaédrica,

na qual todos os sítios estão ocupados⁶⁰. Este arranjo estrutural dá origem a lamelas eletricamente neutras, pois a carga positiva do íon Mg^{2+} é distribuída pelas seis ligações com as hidroxilas, enquanto, a carga negativa de cada hidroxila está distribuída entre três ligações com os íons metálicos⁶⁰. Na estrutura da brucita, as lamelas estão empilhadas umas sob as outras devido as forças intermoleculares existentes entre as hidroxilas⁵⁹, principalmente as ligações de hidrogênio.

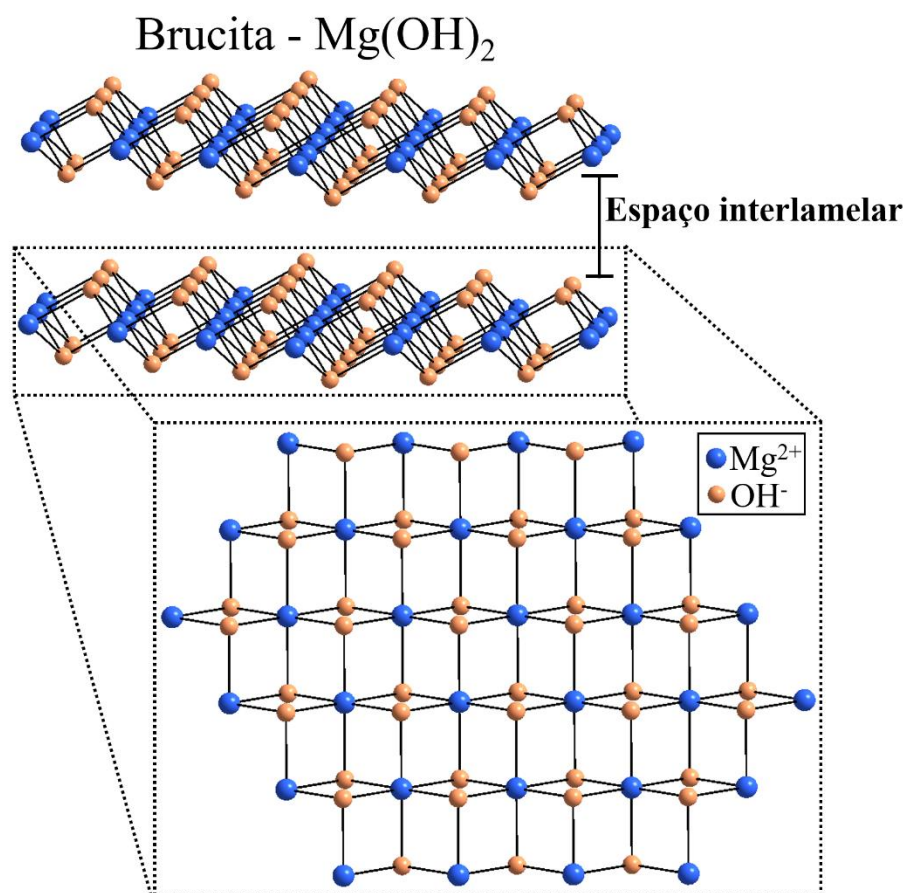


Figura 4: Representação esquemática da estrutura do mineral brucita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os HSLs, também denominados de hidroxissais lamelares⁶⁰, apresentam duas classes com dois tipos de estrutura lamelar⁵⁸. A 1ª classe apresenta uma estrutura lamelar idêntica a estrutura da brucita, a qual é constituída por octaedros distorcidos de cátions metálicos divalentes coordenados a íons hidroxilas. Estes octaedros compartilham entre si suas arestas e formam uma estrutura bidimensional de lamelas neutras sem qualquer espécie química intercalada⁵⁸, como exemplo, o β -Ni(OH)₂ e o β -Co(OH)₂. Esta classe de HSLs apresenta fórmula geral $M(OH)_2$, onde M corresponde aos íons metálicos divalentes.

A outra classe de HSLs também é constituída por lamelas formadas por cátions metálicos divalentes coordenados aos íons hidroxilas, no entanto, apresenta espécies aniônicas situadas no espaço interlamelar^{58,60}. Esta estrutura lamelar apresenta fórmula geral

$[M(OH)_{2-x}]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M corresponde ao cátion divalente e A^{n-} representa a espécie aniônica presente na região interlamelar. A presença dos ânions na região interlamelar se deve a substituição de uma fração dos íons hidroxilas pertencentes às lamelas por ânions ou a neutralização de lamelas carregadas positivamente oriundas de modificações estruturais⁶⁰. Portanto, esta classe de HSLs pode apresentar estrutura do tipo hidroxinitrato de cobre bem como estrutura do tipo hidroxinitrato de zinco⁶¹.

As estruturas de HSLs do tipo hidroxinitrato de cobre (Figura 5) são aquelas que uma fração dos íons hidroxilas são substituídos por uma determinada espécie aniônica, a qual está coordenada aos íons metálicos constituintes das lamelas. A coordenação dos ânions nas lamelas impede que estes materiais possuam a capacidade de troca iônica.

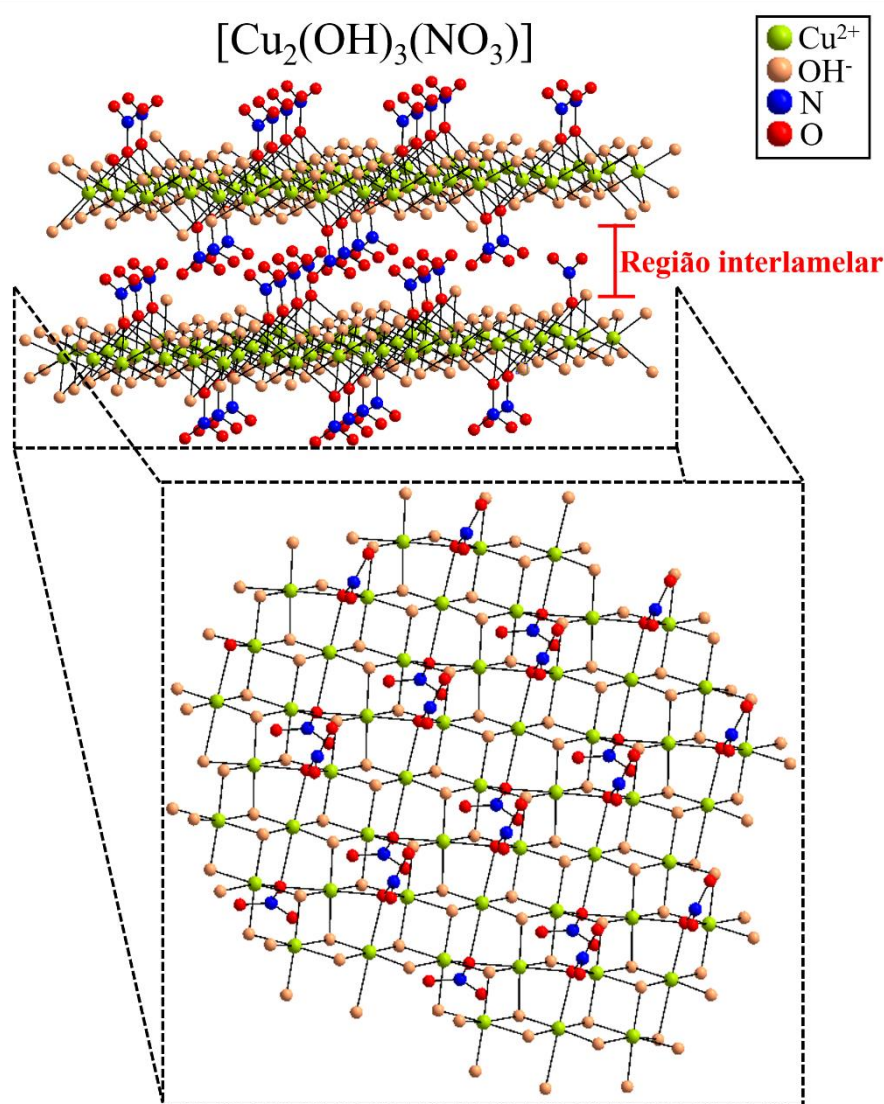


Figura 5: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de cobre.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Já nas estruturas lamelares do tipo hidroxinitrato de zinco⁶² (Figura 6), um quarto dos íons metálicos divalentes são removidos, o que faz com que os sítios octaédricos ocupados por

íons M^{2+} compartilhem suas arestas com octaedros ocupados e vazios. Para compensar o déficit de cátions nas lamelas, uma fração dos íons M^{2+} próximos aos octaedros vazios adotam coordenação tetraédrica. Assim, cada íon M^{2+} em sítio tetraédrico se coordena a três grupos hidroxilas e a uma molécula de água. Estas modificações estruturais resultam em lamelas carregadas positivamente, portanto, é necessário a presença de espécies aniônicas na região interlamelar de modo a proporcionar a eletroneutralidade da estrutura. As interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio existentes entre os ânions intercalantes e as lamelas, além de promoverem o empilhamento da estrutura lamelar, são responsáveis pela capacidade de troca iônica destes materiais.

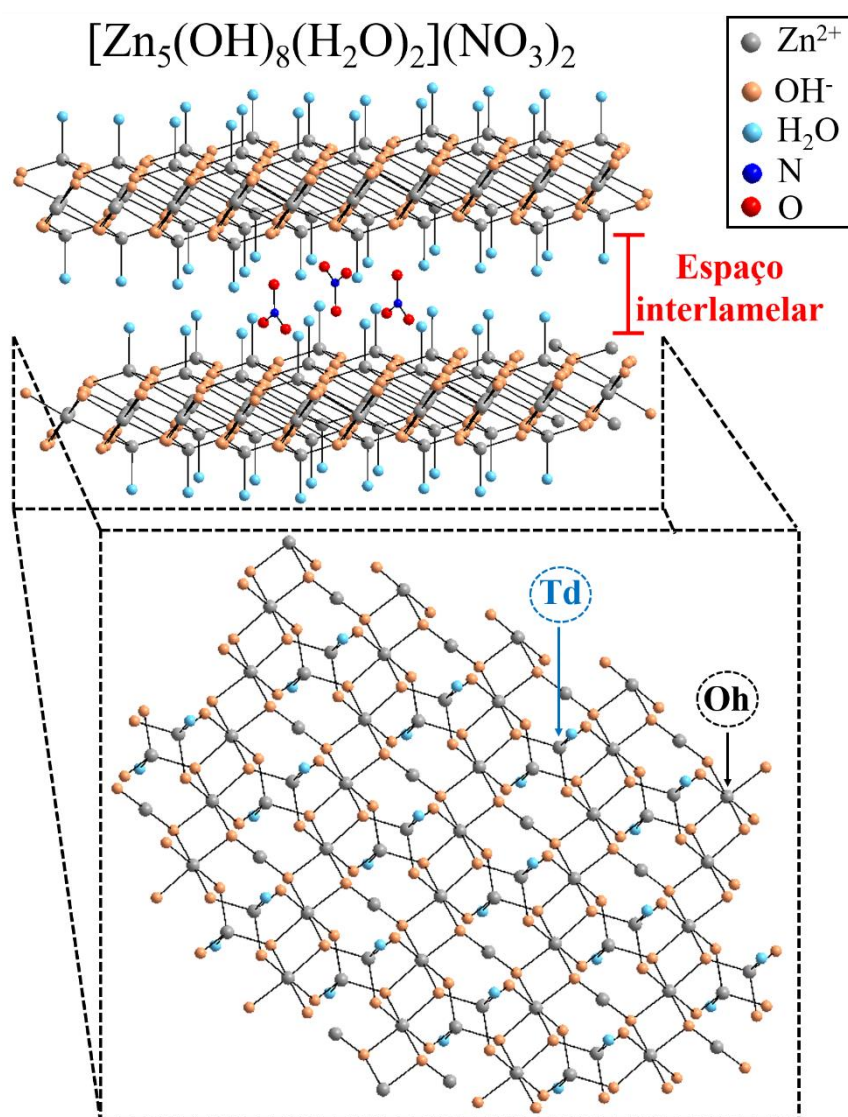


Figura 6: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os hidróxidos duplos lamelares, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas, apresentam estruturas bidimensionalmente organizadas e

poros moduláveis como os argilominerais⁶³. Na estrutura dos HDLs (Figura 7), a substituição isomórfica de uma determinada quantidade de cátions divalentes por cátions trivalentes resulta em lamelas carregadas positivamente⁶⁴; deste modo, a eletroneutralidade do composto lamelar é adquirida pela presença de ânions no espaço interlamelar que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar pouco ordenado⁶³. De modo semelhante aos HSLs do tipo hidroxinitrato de zinco, a capacidade de troca iônica dos HDLs se deve ao fato dos ânions intercalantes interagirem com as lamelas positivas preferencialmente por interações eletrostáticas e forças intermoleculares. Os HDLs apresentam fórmula geral $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$, onde M refere-se ao íon metálico e A^{n-} corresponde ao ânion interlamelar.

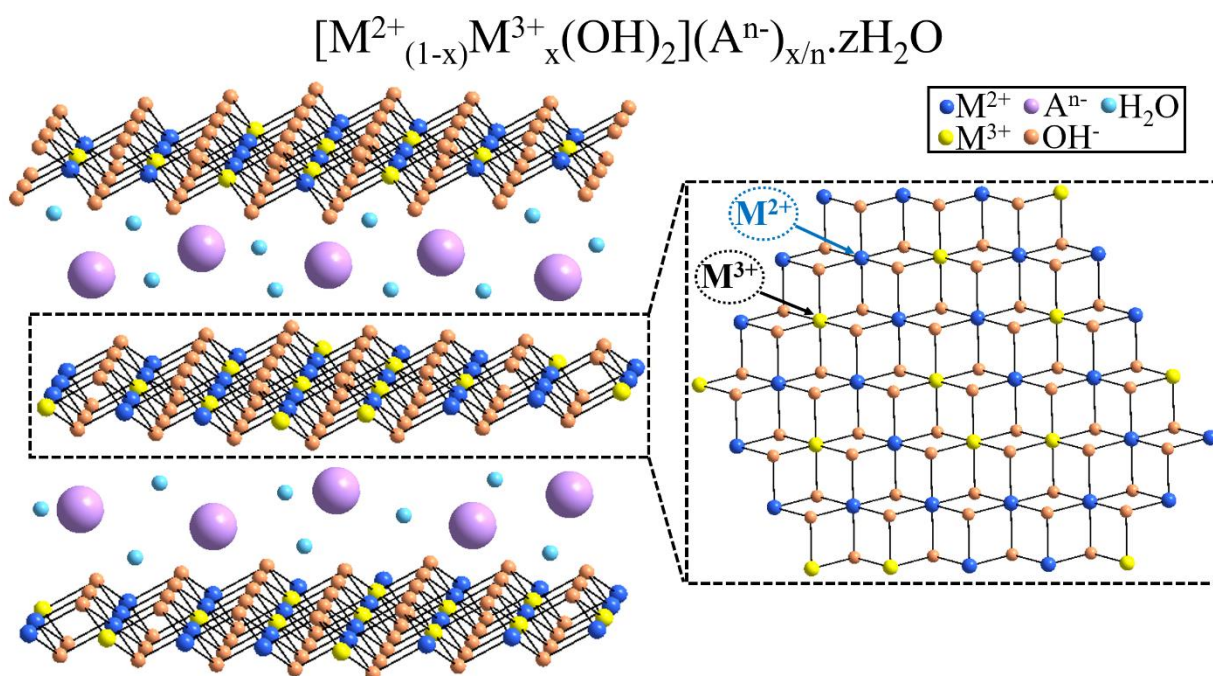


Figura 7: Representação esquemática da estrutura de um HDL com razão molar $M^{2+}/M^{3+} = 2$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A formação dos HMLs está diretamente associada a propriedades importantes como número de oxidação, número de coordenação, tamanho da esfera de coordenação e energia reticular dos íons metálicos⁶⁴, além da capacidade de estabilização da estrutura pelo ânion interlamelar⁶⁵. No caso dos HDLs, a diferença de raio iônico é também um fator determinante^{64,65}, pois estabelece a combinação dos íons metálicos que favorecem a formação da estrutura lamelar. Além disso, a razão entre os cátions divalentes e trivalentes define a densidade de carga das lamelas, a qual limita a quantidade de ânions presentes na região interlamelar dos HDLs. Já nos HSLs são importantes o número de coordenação e geometria adequados para o íon metálico.

A capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intercalante está diretamente relacionada ao seu tamanho, carga e interações intermoleculares com as demais espécies químicas presentes na região interlamelar⁶⁵. Assim, ânions volumosos com baixa densidade de carga negativa tendem não serem intercalados, pois modificam os sítios de coordenação dos íons metálicos e/ou não compensam a carga residual positiva das lamelas. Além disso, a capacidade de estabilização determina qual espécie aniônica presente no meio reacional estará em maior quantidade no espaço interlamelar.

Os HMLs são encontrados na natureza e podem ser sintetizados por rotas sintéticas simples e de baixo custo, as quais propiciam a formação de sólidos sem fases espúrias⁶³. A síntese em laboratório destas matrizes possibilita também o controle da estrutura, morfologia e composição química⁶⁶, o que resulta em propriedades específicas para determinadas aplicações. Embora existam inúmeros métodos de síntese para a obtenção destes materiais lamelares^{60,64,66}, o interesse em um determinado tipo de HML implicará na escolha do método mais adequado.

A precipitação é o método de síntese mais utilizado para preparar HMLs, pois é um método simples e barato que proporciona a obtenção de uma vasta gama de HMLs intercalados com espécies aniônicas de natureza distintas^{60,66}. O método de precipitação consiste basicamente na adição de uma solução contendo o sal do íon metálico divalente ou uma solução mista de sais dos cátions divalentes e trivalentes sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Concomitantemente a esta adição, é realizado o ajuste do pH do meio reacional pela adição de uma solução alcalina. De acordo com o procedimento empregado para o ajuste de pH, o método de precipitação pode ser classificado em pH variável ou pH constante⁶⁷.

Neste método de síntese, a concentração das soluções, pH e as condições de síntese, como velocidade de adição das soluções, grau de agitação, atmosfera e temperatura, são essenciais para a obtenção de materiais lamelares com organização estrutural e pureza de fase^{60,68}.

Outro método de síntese bastante utilizado para obtenção de HMLs intercalados com diferentes tipos de ânions é o método de troca aniônica^{65,67}. Comumente, este método é empregado quando não é possível a síntese direta dos HMLs intercalados com ânions de interesse devido a complexação do ânion com os íons metálicos, decomposição do ânion no meio reacional, entre outros fatores. O método de troca aniônica consiste em reações de substituição iônica dos HMLs precursores em um meio contendo o ânion a ser intercalado. Estas reações de troca iônica podem ser realizadas de diversas formas desde que o equilíbrio iônico existente seja deslocado para a intercalação da espécie aniônica de interesse. Portanto, o pH do meio reacional, temperatura, capacidade de troca iônica da matriz precursora e a

capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intercalante são fatores essenciais para a obtenção dos HMLs de interesse^{60,64,65}.

As principais propriedades dos HMLs são a elevada área superficial, porosidade e, dependendo da estrutura lamelar, a capacidade de troca iônica^{64,67}. Assim, estes materiais podem ser definidos como sorventes^{69,70}, pois apresentam tanto a capacidade de adsorver quanto intercalar espécies aniônicas em seu espaço interlamelar. Além disso, a combinação das propriedades dos HMLs e da espécie química intercalada e/ou adsorvida resulta em um sinergismo, o qual origina materiais com propriedades físico-químicas singulares. Devido a estas propriedades peculiares, os HMLs são amplamente utilizados como catalisadores, adsorventes, trocadores aniônicos, aditivos retardantes de chama, carregadores de fármacos, componentes de cosméticos e alimentos, constituintes de dispositivos ópticos e magnéticos, entre outras aplicações^{60,63,65}.

Nesta perspectiva, o desenvolvimento de materiais a partir da interação de filtros orgânicos em HMLs é uma alternativa viável e promissora para a obtenção de filtros solares fotoestáveis, menos tóxicos e com elevada capacidade de proteção UV. As principais vantagens do uso destes materiais como potenciais filtros solares são: a estabilização do filtro orgânico pela intercalação na região interlamelar dos HMLs, absorção de uma ampla região espectral da radiação UV e a ausência do contato direto da pele com o filtro orgânico minimizando possíveis problemas alérgicos⁵⁷.

Estes materiais lamelares podem também apresentar baixa toxicidade e biocompatibilidade dependendo da sua composição química⁶³. Com base na literatura^{71,72}, os HMLs constituídos por íons Zn^{2+} exibem estas propriedades biológicas e, portanto, são amplamente utilizados em produtos cosméticos e farmacêuticos. É importante ressaltar que os íons Zn^{2+} estão presentes na composição de tecidos e órgãos humanos e participam de inúmeras reações bioquímicas reguladas por enzimas⁷³. Conseqüentemente, os possíveis efeitos colaterais ao organismo causados pelo uso e/ou decomposição de compostos de zinco são mínimos quando comparados a outros compostos químicos usados em cosméticos e/ou fármacos⁷³.

Além das funções essenciais como filtros solares, estes materiais lamelares podem desempenhar outras funções benéficas ao organismo, como o estímulo à produção de colágeno. O colágeno é a principal proteína fibrilar responsável pelas propriedades viscoelásticas da pele e sua biossíntese pelos fibroblastos pode ser estimulada pela incidência de radiação de baixa intensidade na região espectral de 580-700 nm^{74,75,76}, a qual compreende a luz vermelha. A emissão de radiação na região espectral de interesse pode ser obtida pela combinação de

propriedades ópticas específicas dos íons metálicos e/ou dos ânions intercalantes constituintes da estrutura lamelar. Deste modo, a composição dos materiais é o fator determinante para classificá-los como filtros solares de múltiplas funções, ou seja, filtros solares capazes de executarem outras atividades benéficas ao organismo.

Uma possibilidade para o desenvolvimento de materiais lamelares que atuem como filtros solares de múltiplas funções é a dopagem de HMLs com íons metálicos específicos e, posterior, intercalação de moléculas orgânicas em seu espaço interlamelar. Neste contexto, destaca-se a dopagem de HMLs com íons lantanídeos^{77,78,79} devido a suas possíveis aplicações futuras em diversas áreas. Dentre os íons lantanídeos que demonstram potencial para serem utilizados na confecção de filtros solares enfatiza-se os íons Ce^{3+} e Eu^{3+} .

O íon Ce^{3+} apresenta absorção na região do UVB e/ou UVA devido a transição $4f \rightarrow 5d$ ⁸⁰ e, em determinadas condições de simetria e força de ligação, pode apresentar luminescência⁸¹. Já o íon Eu^{3+} possui intensa emissão de luz na região do vermelho e, devido à natureza de suas transições intraconfiguracionais $4f-4f$, é utilizado como sonda espectroscópica para determinação de estruturas locais⁸². Além disso, a emissão do íon Eu^{3+} pode ser intensificada pela inserção de um sensibilizador no composto de interesse, o qual desempenha a função de captar e transferir energia para estes íons lantanídeos. No entanto, a transferência de energia é adequada se existir interação entre eles⁸³.

1.4 – Levantamento bibliográfico

A pesquisa bibliográfica foi realizada na base de dados Web of Science[®] utilizando palavras-chave que se enquadram nos tópicos protetores/filtros solares e hidróxidos metálicos lamelares. A Figura 8 ilustra o número de publicações no período de 2000 a 2018, as quais incluem artigos, revisões, livros, cartas, notas, resumos de congressos científicos e materiais editoriais.

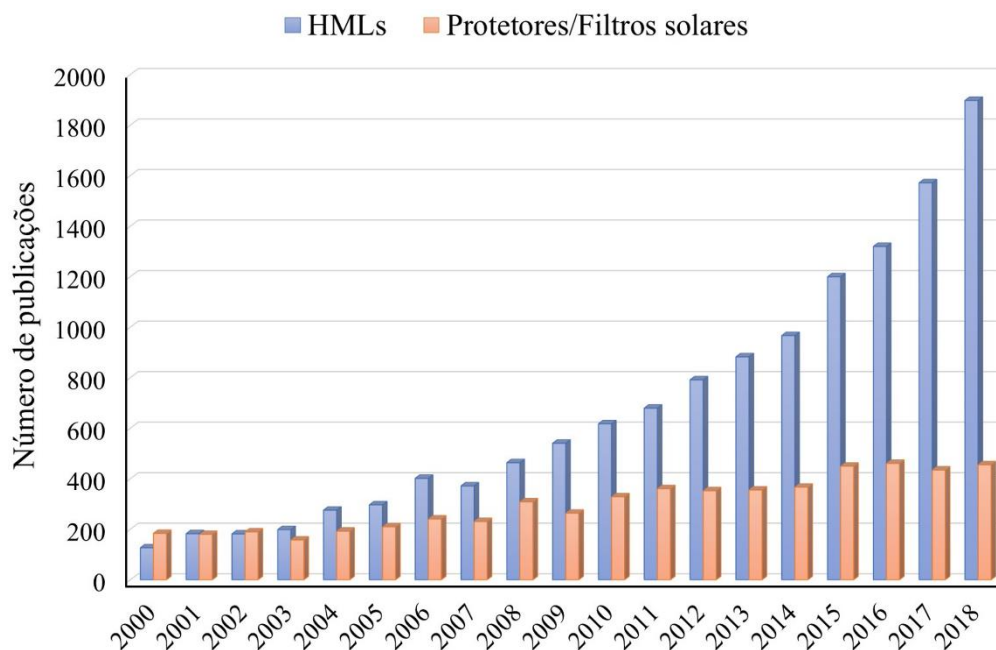


Figura 8: Número de publicações sobre os tópicos HMLs e protetores/filtros solares no período de 2000 a 2018.
Fonte: Elaborada pelo autor.

O número de publicações relacionadas aos tópicos de pesquisa tem aumentado ao longo dos anos indicando tanto o interesse científico crescente no estudo dos HMLs devido a suas potenciais aplicações em diversas áreas bem como a preocupação mundial com a proteção solar. Em geral, as publicações referentes a protetores e/ou filtros solares relatam estudos sobre o desenvolvimento de novos filtros solares, novas formulações cosméticas e métodos de avaliação da proteção UV, estabilidade fotoquímica, toxicidade e biocompatibilidade destes compostos.

Devido às características essenciais dos HMLs como matrizes hospedeiras de espécies aniônicas e os efeitos sinérgicos provenientes das interações hóspede-hospedeiro, a intercalação de filtros orgânicos em HMLs tem sido relatada na literatura devido a obtenção de potenciais filtros solares fotoestáveis e com elevada capacidade de proteção UV.

Em publicações distintas, He, Yin e Sato^{84,85} investigaram a capacidade de proteção UV de materiais obtidos pela intercalação das espécies aniônicas oriundas do ácido 4-hidroxi-3-metóxi-benzóico, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfônico, ácido 4-hidroxi-3-metoxicinâmico, ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfônico, ácido *p*-aminobenzóico e ácido urocânico em matrizes lamelares do tipo Zn₂Al-HDL. Estes materiais foram obtidos pelo método de coprecipitação e/ou troca aniônica e, posteriormente, revestidos com sílica. Os resultados mostraram que os compostos lamelares apresentam maior estabilidade química e melhor capacidade de proteção UV quando comparados com os ácidos orgânicos.

Além disso, os pesquisadores verificaram que o revestimento com sílica dificulta a saída dos ânions da região interlamelar dos HDLs por reações de troca iônica com o meio de dispersão.

El-Toni, Yin e Sato^{86,87,88,89}, em uma série de artigos científicos, avaliaram o potencial de Zn₂Al-HDLs intercalados com os ânions provenientes do ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico ou ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfônico como filtros solares. Os materiais sintetizados pelo método de coprecipitação e revestidos com sílica por técnicas de deposição diferentes apresentaram capacidade de proteção UV e, dependendo da quantidade de sílica, transparência na região do visível. O revestimento de sílica inibiu a saída das espécies aniônicas do espaço interlamelar, no entanto, proporcionou a perda de capacidade de proteção UV à medida que se aumenta a quantidade de sílica na superfície destes materiais.

Rossi et al.⁹⁰ realizaram a intercalação de ânions ferulato em Mg₃Al-HDLs utilizando o método de troca aniônica e constataram que a intercalação impede a decomposição dos ânions ferulato após incidência de radiação UV bem como minimiza a saída destes ânions da região interlamelar. Ademais, os compostos lamelares obtidos apresentaram melhor desempenho de proteção da radiação UV do que ao ácido ferúlico e as matrizes lamelares. Em trabalhos científicos semelhantes, Perioli et al.^{91,92,93} estudaram a fotoestabilidade e a capacidade de proteção UV de materiais obtidos pela intercalação das espécies aniônicas provindas do ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxi-benzenossulfônico ou ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfônico em Mg₂Al-HDLs e/ou Zn₂Al-HDLs. Estes materiais sintetizados pelo método de troca aniônica possuem capacidade de proteção UV e estabilidade fotoquímica superiores aos das moléculas orgânicas isoladas.

Aisawa et al.⁹⁴ sintetizaram e caracterizaram HSLs do tipo hidroxinitrato de zinco intercalados com ânions provenientes do ácido *p*-aminobenzóico, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfônico, ácido 4-hidroxi-3-metóxicbenzóico, ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfônico, ácido 4-hidroxi-3-metoxicinâmico e ácido urocânico. Os materiais lamelares obtidos pelo método de precipitação em pH constante demonstraram potencial como filtros UVB devido ao fato de serem transparentes na região do visível e absorverem radiação UV correspondente à faixa espectral de 250-350 nm.

A intercalação de moléculas cromóforas em HSLs do tipo hidroxinitrato de zinco como potenciais filtros solares também foi estudada por Cursino et al.^{95,96,97} em diversas publicações científicas. Nestes trabalhos, os autores sintetizaram compostos lamelares a partir da intercalação e/ou adsolubilização de filtros orgânicos comerciais em hidroxinitratos de zinco e investigaram suas propriedades estruturais e ópticas. Estes materiais foram obtidos pelo método de precipitação, troca aniônica e/ou adsolubilização das moléculas orgânicas em HSLs

intercalados com os surfactantes dodecilsulfato ou dodecilbenzenossulfonato. Em geral, os resultados mostraram que a intercalação e/ou adsolubilização dos filtros orgânicos na região interlamelar dos HSLs proporciona o aumento da estabilidade térmica e fotoquímica dos compostos orgânicos bem como propicia um desempenho de proteção UV superior ao das moléculas orgânicas isoladas.

A adsolubilização do filtro benzofenona em HDLs também foi avaliada por Cursino et al.⁹⁸. Neste artigo, os autores verificaram que a quantidade de filtro orgânico na região interlamelar dos HDLs é baixa e depende do procedimento de adsolubilização empregado. Entretanto, os materiais obtidos apresentaram amplo espectro de absorção e baixo grau de irritabilidade a pele.

Em artigos científicos distintos, Moshin et al.^{99,100,101,102} intercalaram espécies aniônicas de filtros orgânicos tanto em Zn-HSLs quanto em ZnAl-HDLs utilizando o método de precipitação ou de troca aniônica. Independente da matriz lamelar, os pesquisadores verificaram que a velocidade de saída das moléculas cromóforas da região interlamelar é baixa evidenciando a capacidade de liberação controlada dos materiais em um determinado meio de dispersão. Além disso, estes materiais apresentaram melhor desempenho de proteção UV quando comparados aos filtros orgânicos bem como baixa toxicidade aos fibroblastos dérmicos.

Nas últimas décadas, publicações científicas relataram a intercalação de espécies aniônicas oriundas de filtros orgânicos de natureza distintas em matrizes lamelares do tipo ZnAl-HDLs^{103,104,105,106,107,108,109,110}. Este elevado número de artigos científicos está relacionado ao potencial dos materiais obtidos como filtros solares, pois apresentam capacidade de absorção da radiação UV e estabilidade térmica e/ou fotoquímica superiores aos filtros orgânicos isolados. Além disso, outros fatores que provavelmente contribuíram para este grande número de publicações são a baixa toxicidade da matriz ZnAl-HDL^{71,72} e a sua decomposição térmica¹¹¹, a qual origina óxidos e/ou compósitos com capacidade de proteção UV.

Em trabalhos científicos distintos, Li et al.^{112,113} investigaram a capacidade de proteção UV e a atividade fotocatalítica de compostos lamelares obtidos pela intercalação de ânions provenientes do ácido *p*-aminobenzóico ou ácido cinâmico em ZnTi-HDLs. Os materiais obtidos pelo método de troca aniônica apresentaram amplo espectro de absorção e atividade fotocatalítica inferior aos filtros inorgânicos TiO₂ e ZnO. Em artigo científico semelhante, Wang et al.¹¹⁴ sintetizaram ZnTi-HDLs contendo diferentes razões molares Zn²⁺/Ti⁴⁺ e verificaram que estes materiais apresentam atividade fotocatalítica menor do que filtros inorgânicos bem como possuem elevada capacidade de proteção da radiação UVB.

A exposição excessiva a radiação UV causa efeitos nocivos ao organismo humano, portanto, é de suma importância a proteção solar. Nesta perspectiva, o desenvolvimento de materiais obtidos a partir da intercalação de moléculas cromóforas em HMLs é de grande relevância, pois possibilita a obtenção de filtros solares fotoestáveis, menos tóxicos e com melhor capacidade de proteção UV. Além disso, estes filtros podem desempenhar outras funções benéficas ao organismo dependendo da sua composição química.

5- Conclusão

As técnicas de caracterização dos materiais indicam a formação de HSLs intercalados com ânions Fe^- e HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- ou Fe^- independentemente do método de síntese utilizado. A dopagem e a intercalação das espécies aniônicas nos HMLs hospedeiros são evidenciadas pelo alargamento de reflexões de raios X características dos materiais, aumento do espaçamento basal, alterações dos valores de potencial zeta, modificações de bandas típicas dos ânions intercalantes e/ou das matrizes lamelares observadas no FTIR e Raman e, por fim, ao aparecimento e/ou deslocamento de bandas de absorção na região UV.

Os valores de espaçamento interlamelar e as interações hóspede-hospedeiro constatadas pelas técnicas de caracterização utilizadas sugerem que os ânions cinamato ou ferulato estão organizados em arranjos de mono e/ou bicamada na região interlamelar dos HMLs. Além disso, os efeitos sinérgicos provenientes da intercalação proporcionam maior estabilidade térmica dos ânions Cnm^- e Fe^- quando comparados aos seus respectivos sólidos iônicos.

A cor branca, branca amarela e/ou amarela exibida pelos materiais viabilizam o seu uso em formulações cosméticas, pois não comprometem a estética de produtos fotoprotetores. Por fim, a capacidade de absorção da radiação UV destes materiais, principalmente da radiação UVB, evidenciam o seu potencial como filtros solares.

De acordo com os valores de FPS *in vitro*, as amostras $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fe})_4/\text{P}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Fe})_4/\text{P}/\text{U}10$ e $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5.A$ desempenham proteção UVB quando dispersas em formulação cosmética, conseqüentemente, mostram potencial para serem utilizadas como filtros solares comerciais. Além disso, o material $\text{Zn}_2\text{Al}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cnm}_7\text{HDL}/6,5.A$ pode ser considerado um filtro solar de múltiplas funções, pois apresenta emissão de baixa intensidade na região espectral de 550-750 nm, a qual compreende a luz vermelha necessária para estimular a produção de colágeno.

Portanto, os materiais lamelares obtidos apresentam propriedades estruturais e ópticas singulares que possibilitam o uso como filtros solares em produtos fotoprotetores comerciais.

7- Referências

- 1 Heald, M. A.; Marion, J. B. **Classical electromagnetic radiation**. 3rd ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1995. 572 p.
- 2 Bhatia, S. C. Solar radiations. *In*: Bhatia, S. C. **Advanced renewable energy systems**. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., 2014. Cap. 2, p. 32-67.
- 3 Staehelin, J. et al. Ozone trends: A review. **Reviews of Geophysics**, v. 39, p. 231-290, May. 2001.
- 4 Modenese, A.; Korpinen, L.; Gobba, F. Solar radiation exposure and outdoor work: an underestimated occupational risk. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, p. 1-24, Oct. 2018.
- 5 Flor, J.; Davolos, M. R.; Correa, M. A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p.153-158, Jan-Feb. 2007.
- 6 Baker, L. A. et al. Photoprotection: extending lessons learned from studying natural sunscreens to the design of artificial sunscreen constituents. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 3770-3791, Jun.2017.
- 7 Velasco, M. V. R. et al. Broad spectrum bioactive sunscreens. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 363, p. 50-57, Nov. 2008.
- 8 Fournanier, A.; Moyal, D.; Seite, S. UVA filters in sun-protection products: regulatory and biological aspects. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 11, p. 81-89, Jan. 2012.
- 9 Serre, C.; Busutil, V.; Botto, J. -M. Intrinsic and extrinsic regulation of human skin melanogenesis and pigmentation. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 40, p. 328-347, Aug. 2018.
- 10 Jablonski, N. G.; Chaplin, G. The roles of vitamin D and cutaneous vitamin D production in human evolution and health. **International Journal of Paleopathology**, v. 23, p. 54-59, Dec.2018.
- 11 Morita, A. Current developments in phototherapy for psoriasis. **Journal of Dermatology**, v. 45, p. 287-292, Mar.2018.
- 12 Roelandts, R. Photo(chemo) therapy for vitiligo. **Photodermatology Photoimmunology & Photomedicine**, v. 19, p. 1-4, Feb. 2003.
- 13 Schmalwieser, A. W.; Siani, A. M. Review on nonoccupational personal solar UV exposure measurements. **Photochemistry and Photobiology**, v. 94, p. 900-915, Sep-Oct. 2018.
- 14 Sambandan, D. R.; Ratner, D. Sunscreens: An overview and update. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 64, p. 748-758, Apr. 2011.
- 15 Kockler, J. et al. Photostability of sunscreens. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, p. 91-110, Mar. 2012.
- 16 Bagde, A.; Mondal, A.; Singh, M. Drug delivery strategies for chemoprevention of UVB-induced skin cancer: A review. **Photodermatology Photoimmunology & Photomedicine**, v. 34, p. 60-68, Jan. 2018.
- 17 Instituto Nacional de Câncer. **Câncer de pele melanoma**. 23 de nov. de 2018. Disponível em: < <https://www.inca.gov.br/tipos-de-cancer/cancer-de-pele-melanoma>>. Acesso em: 04 de jan. de 2019.
- 18 Diaz, J. H.; Nesbitt Jr, L. T. Sun exposure behavior and protection: recommendations for Travelers. **Journal of Travel Medicine**, v. 20, p. 108-118, Mar-Apr. 2013.
- 19 Sukarno; Law, C. S.; Santos, A. Realisation and optical engineering of linear variable bandpass filters in nanoporous anodic alumina photonic crystals. **Nanoscale**, v. 9, p. 7541 - 7550, Jun. 2017.

- 20 Macleod, H. A. Specification of filters and environmental effects. *In*: Macleod, H. A. **Thin-films optical filters**. 3rd ed. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2001. Cap. 12, p. 523-535.
- 21 Manaia, E. B. et al. Inorganic UV filters. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, p. 201-209, Apr-Jun. 2013.
- 22 Seixas, V. C.; Serra, O. A. Stability of Sunscreens Containing CePO₄: Proposal for a New Inorganic UV Filter. **Molecules**, v. 19, p. 9907-9925, Jul. 2014.
- 23 Abucafy, M. P. et al. Gel Based Sunscreen Containing Surface Modified TiO₂ Obtained by Sol-Gel Process: Proposal for a Transparent UV Inorganic Filter. **Journal of Nanomaterials**. 2016.
- 24 Wang, S. Q.; Balagula, Y.; Osterwalder, U. Photoprotection: a review of the current and future technologies. **Dermatologic Therapy**, v. 23, p. 31-47, Jan-Feb. 2010.
- 25 Serpone, N.; Dondi, D.; Albini, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare product. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 794-802, Feb. 2015.
- 26 Wang, L. et al. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 590-602. Dec. 2018.
- 27 Gilbert, E. et al. Commonly used UV filter toxicity on biological functions: review of last decade studies. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 35, p. 208-219, Jun. 2013.
- 28 Valeur, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. 380p.
- 29 Baker, L. A.; Stavros, V. G. Observing and understanding the ultrafast photochemistry in small molecules: applications to sunscreens. **Science Progress**, v. 99, p. 282-331, Sep. 2016.
- 30 Vaz, R. et al. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir a nanociência na graduação. **Química Nova**, v. 38, p. 1366-1373, Sep. 2015.
- 31 Forestier, S. Rationale for sunscreen development. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 58, p. S133-S138, May. 2008.
- 32 Antoniou, C. et al. Sunscreens – what’s important to know. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**, v. 22, p. 1110-1119, Sep. 2008.
- 33 Morabito, K. et al. Review of sunscreen and the emergence of non-conventional absorbers and their applications in ultraviolet protection. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 33, p. 385-390, Oct. 2011.
- 34 Tarras-Wahlberg, N. et al. Changes in ultraviolet absorption of sunscreens after ultraviolet irradiation. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 113, p. 547-553, Oct. 1999.
- 35 Hwang, S. H.; Han, Y. S.; Choy, J. H. Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 22, p. 1019-1022, Sep. 2001.
- 36 Jain, S. K.; Jain, N. K. Multiparticulate carriers for sun-screening agents. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 32, p. 89-98, Apr. 2010.
- 37 Giokas, D. L.; Salvador, A.; Chisvert, A. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. **Trac-trends in Analytical Chemistry**, v. 26, p. 360-374, May. 2007.
- 38 Schneider, S. L.; Lim, H. W. Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 80, p. 266-271, Jan. 2019.
- 39 Kim, J.; Choi, K. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review. **Environment International**, v. 70, p. 143-157, Sep. 2014.

- 40 Gago-Ferrero, P.; Silvia Diaz-Cruz, M.; Barcelo, D. An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 404, p. 2597-2610, Nov. 2012.
- 41 Tsui, M. M. P. et al. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. **Water Research**, v. 67, p. 55-65, Dec. 2014.
- 42 Ramos, S. et al. A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. **Environment International**, v. 86, p. 24-44, Jan. 2016.
- 43 Danovaro, R. et al. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. **Environmental Health Perspectives**, v. 116, p. 441-447, Apr. 2008.
- 44 Saewan, N. Jimtaisong, A. Natural products as photoprotection. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 14, p. 47-63, Mar. 2015.
- 45 Kostyuk, V. et al. Natural substances for prevention of skin photoaging: screening systems in the development of sunscreen and rejuvenation cosmetics. **Rejuvenation Research**, v. 21, p.91-101, Apr. 2018.
- 46 Nunes, A. R. et al. Use of flavonoids and cinnamates, the main photoprotectors with natural origin. **Advances in Pharmacological Sciences**, v. 2018, p. 1-9. 2018.
- 47 Oliveira, D. M.; Bastos, D. H. M. Phenolic acids bioavailability. **Química Nova**, v. 34, p. 1051-1056, Mar. 2011.
- 48 Calinoiu, L. F.; Vodnar, D. C. Whole grains and phenolic acids: A review on bioactivity, functionality, health benefits and bioavailability. **Nutrients**, v. 10, Nov. 2018.
- 49 Robbins, R. J. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 2866-2887. 2003.
- 50 Dai, J.; Mumper, R. J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. **Molecules**, v. 15, p. 7313-7352, Oct. 2010.
- 51 Gunia-Krzyzak, A. et al. Cinnamic acid derivatives in cosmetics: current use and future prospects. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 40, p. 356-366, Aug. 2018.
- 52 Shuab, R.; Lone, R.; Koul, K. K. Cinnamate and cinnamate derivatives in plants. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 38, Mar. 2016.
- 53 Parisi, O. I. et al. Mesoporous nanocrystalline TiO₂ loaded with ferulic acid for sunscreen and photo-protection: safety and efficacy assessment. **RSC Advances**, v. 6, p. 83767-83775. 2016.
- 54 Conopco, Inc. d/b/a UNILEVER (United States of America). P. Bhunia; A. Pramanik; S. G. Raman. **Sunscreen Composition**. US 20080050323A1, 23 Aug. 2007, 28 Feb. 2008.
- 55 Pettinari, R. et al. From sunscreen to anticancer agent: ruthenium(II) arene avobenzene complexes display potent anticancer activity. **Organometallics**, v. 35, p. 3734-3742, Nov. 2016.
- 56 Moraes, J. D. D. et al. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 534, p. 213-219, Dec. 2017.
- 57 Del Hoyo, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 103-121, Apr. 2007.
- 58 Yin, H.; Tang, Z. Ultrathin two-dimensional layered metal hydroxides: an emerging platform for advanced catalysis, energy conversion and storage. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 4873-4891, Sep. 2016.
- 59 Wypych, F.; Carbajal Arizaga, G. G. Intercalation and functionalization of brucite with carboxylic acids. **Química Nova**, v. 28, p. 24-29, Jan-Feb. 2005.
- 60 Carbajal Arizaga, G. G.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 1143-1162, Jun. 2007.

- 61 Louër, M.; Louër, D.; Grandjean, D. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 29, 1696–1703, Aug. 1973.
- 62 Stählin, W.; Oswald, H. R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 26, p. 860-863, Jun. 1970.
- 63 Cunha, V. R. R. et al. Layered double hydroxides: Inorganic nanoparticles for storage and release of species of biological and therapeutic interest. **Química Nova**, v. 33, p. 159-171. 2010.
- 64 Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, May-Jun. 1998.
- 65 Mishra, G.; Dash, B.; Pandey, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v.153, p. 172-186, Mar. 2018
- 66 Theiss, F. L.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods-A review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200-213, Oct. 2016.
- 67 Vaccari, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, May. 1998.
- 68 Bukhtiyarova, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494-506, Jan. 2019.
- 69 Sajid, M.; Basheer, C. Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 75, p.174-182, Jan.2016.
- 70 De Oliveira, H. B.; Wypych, F. Evaluation of layered zinc hydroxide nitrate and zinc/nickel double hydroxide salts in the removal of chromate ions from solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 243, p.136-145, Nov. 2016.
- 71 Rives, V.; del Arco, M.; Martin, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, v. 88-89, p. 239-269, Feb. 2014
- 72 Saifullah, B.; Hussein, M. Z. B. Inorganic nanolayers: structure, preparation, and biomedical applications. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 5609-5633. 2015.
- 73 Abendrot, M.; Kalinowska-Lis, U. Zinc-containing compounds for personal care applications. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 40, p. 319-327, Aug. 2018.
- 74 De Abreu Chaves, M. E. et al. Effects of low-power light therapy on wound healing: LASER x LED. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 89, p.616-623, Jul-Aug. 2014.
- 75 Mamalis, A. et al. High fluence light emitting diode-generated red light modulates characteristics associated with skin fibrosis. **Journal of Biophotonics**, v. 9, p. 1167-1179, Dec. 2016.
- 76 Kim, S. K. et al. Skin photorejuvenation effects of light-emitting diodes (LEDs): a comparative study of yellow and red LEDs in vitro and in vivo. **Clinical and Experimental Dermatology**, v. 41, p. 798-805, Oct. 2016.
- 77 Vicent, P. et al. Luminescence properties of lanthanide-containing layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 209-220, May. 2016.
- 78 Chen, Y. et al. Excellent green emission of Tb^{3+} incorporated in $MgAl-NO_3$ layered double hydroxides system. **Journal of Luminescence**, v. 181, p. 71-77, Jan. 2017.
- 79 Smalenskaite, A. et al. A comparative study of co-precipitation and sol-gel synthetic approaches to fabricate cerium-substituted Mg-Al layered double hydroxides with luminescence properties. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 175-183, Jul. 2017.

- 80 De Lima, J.; Serra, O. A. Cerium phosphate nanoparticles with low photocatalytic activity for UV light absorption application in photoprotection. **Dyes and Pigments**, v. 97, p. 291-296, May. 2013.
- 81 Blasse, G.; Grabmaier, B. C. Radiative return to the ground state: Emission. *In*: Blasse, G.; Grabmaier, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. Cap. 3, p. 33-70.
- 82 Binnemans, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, Jul. 2015.
- 83 Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4283-4374, Sep. 2009.
- 84 He, Q.; Yin, S.; Sato, T. Synthesis and photochemical properties of layered double hydroxide intercalating 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid. **Solid State Chemistry V**, v. 90-91, p. 51-56. 2003.
- 85 He, Q.; Yin, S.; Sato, T. Synthesis and photochemical properties of zinc-aluminum layered double hydroxide/organic UV ray absorbing molecule/silica nanocomposites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 395-402, Feb. 2004.
- 86 El-Toni, A. M.; Yin, S.; Sato, T. Direct coating for layered double hydroxide/4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid nanocomposite with silica by seeded polymerization technique. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 3197-3201, Sep. 2004.
- 87 El-Toni, A. M.; Yin, S.; Sato, T. Depression of deintercalation of 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid from Zn₂Al layered double hydroxide by direct coating with silica. **Materials Letters**, v. 58, 3149-3152, Oct. 2004.
- 88 El-Toni, A. M.; Yin, S.; Sato, T. Silica coating of Zn₂Al/4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid nanocomposites via seeded polymerization technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, p. 154-158, Jan. 2005.
- 89 El-Toni, A. M.; Yin, S.; Sato, T. Silica coating and photochemical properties of layered double hydroxide/4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid nanocomposite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293, p. 449-454, Jan. 2006.
- 90 Rossi, C. et al. Intercalation of the radical scavenger ferulic acid in hydrotalcite-like anionic clays. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 295, p. 47-55, May. 2005.
- 91 Perioli, L. et al. Anionic clays for sunscreen agent safe use: Photoprotection, photostability and prevention of their skin penetration. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 62, p. 185-193, Feb. 2006.
- 92 Perioli, L. et al. Use of anionic clays for photoprotection and sunscreen photostability: Hydrotalcites and phenylbenzimidazole sulfonic acid. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1079-1083, May-Jun. 2006.
- 93 Perioli, L. et al. Sunscreen immobilization on ZnAl-hydrotalcite for new cosmetic formulations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p. 180-189, Jan. 2008.
- 94 Aisawa, S. et al. Synthesis and ultraviolet-ray-shielding property of organic UV-absorbent intercalated layered zinc hydroxide. **Chemistry Letters**, v. 34, p. 630-631, May. 2005.
- 95 Cursino, A. C. T.; Gardolinski, J. E. F. C.; Wypych, F. Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, p. 49-55, Jul. 2010.
- 96 Cursino, A. C. T. et al. Effect of confinement of anionic organic ultraviolet ray absorbers into two-dimensional zinc hydroxide nitrate galleries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1183-1191. 2011.
- 97 Cursino, A. C. T. et al. Layered zinc hydroxide salts intercalated with anionic surfactants and adsorbed with UV absorbing organic molecules. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1769-1780, Sep. 2015.

- 98 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, May. 2013.
- 99 Mohsin, S. M. N. et al. Synthesis of (cinnamate-zinc layered hydroxide) intercalation compound for sunscreen application. **Chemistry Central Journal**, v. 7, Feb. 2013.
- 100 Mohsin, S. M. N. et al. Characterisation and cytotoxicity assessment of UV absorbers-intercalated zinc/aluminium-layered double hydroxides on dermal fibroblast cells. **Science of Advanced Materials**, v. 6, p. 648-658, Apr. 2014.
- 101 Mohsin, S. M. N. et al. Optimization of UV absorptivity of layered double hydroxide by intercalating organic UV-absorbent molecules. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 10, p. 1490-1500, Aug. 2014.
- 102 Mohsin, S. M. N. et al. Nanolayered composite with enhanced ultraviolet ray absorption properties from simultaneous intercalation of sunscreen molecules. **International Journal of Nanomedicine**, v. 13, p. 6359-6374. 2018.
- 103 Feng, Y. J. et al. Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 789-794, Apr. 2006.
- 104 Sun, W.; He, Q.; Luo, Y. Synthesis and properties of cinnamic acid series organic UV ray absorbents–interleaved layered double hydroxides. **Materials Letters**, v. 61, p. 1881-1884, Apr. 2007
- 105 Sun, W. et al. Synthesis and properties of layered double hydroxides intercalated with cinnamic acid series organic UV ray absorbents. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, p. 261-265, Feb. 2008.
- 106 Khan, S. B. et al. Encapsulation of organic UV ray absorbents into layered double hydroxide for photochemical properties. **Materials Letters**, v. 65, p. 2923-2926, Oct. 2011.
- 107 Conterposito, E. et al. Structural characterization and thermal and chemical stability of bioactive molecule–hydrotalcite (LDH) nanocomposites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 13418-13433. 2013.
- 108 Shi, W. et al. Study on UV-shielding mechanism of layered double hydroxide materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 18217-18222. 2013.
- 109 Li, S. et al. Intercalation of 2,4-dihydroxybenzophenone-5-sulfonate anion into Zn/Al layered double hydroxides for UV absorption properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1280-1284, Jul. 2015.
- 110 Wang, G. et al. Fabrication of host–guest UV-blocking materials by intercalation of fluorescent anions into layered double hydroxides. **RSC Advances**, v. 5, p. 23708-23714. 2015.
- 111 Carriazo, D. et al. Zn,Al hydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 342-343, p. 83-90, Jun. 2011.
- 112 Li, Y. et al. Fabrication of intercalated *p*-aminobenzoic acid into Zn-Ti layered double hydroxide and its application as UV absorbent. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, p. 1495-1499, Sep. 2006.
- 113 Li, Y. et al. Synthesis and characterization of Zn-Ti layered double hydroxide intercalated with cinnamic acid for cosmetic application. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 107, p. 62-67, Aug. 2017.
- 114 Wang, X. et al. Fabrication of Zn-Ti layered double hydroxide by varying cationic ratio of Ti⁴⁺ and its application as UV absorbent. **Chinese Chemical Letters**, v. 28, p. 394-399, Feb. 2017.
- 115 Cotton, S. Coordination chemistry of the lanthanides. *In*: Cotton, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006. Cap. 4, p. 35-60.

- 116 Saito, G. P., Bizari, M., Jafelicci Júnior, M., Cebim, M. A., Correa, M. A., Davolos, M. R., Study of the colloidal stability and optical properties of sunscreen creams. **Eclética Química Journal**, v. 44, p. 26-36, Apr. 2019.
- 117 Loyalka, S. K.; Riggs, C. A. Inverse problem in diffuse reflectance spectroscopy: accuracy of the Kubelka-Munk equations. **Applied Spectroscopy**, v. 49, p. 1107-1110, Aug. 1995.
- 118 Gers-Barlag, H. et al. In vitro testing to assess the UVA protection performance of sun care products. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 23, p. 3-14, Feb. 2001.
- 119 Binks, B. P. et al. How the sun protection factor (SPF) of sunscreen films change during solar irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 333, p. 186-199, Jan. 2017.
- 120 International Organization for Standardization. **ISO 24443:2012**: Determination of sunscreen UVA photoprotection in vitro. 2012. 36 p.
- 121 Marangoni, R.; Ramos, L. P.; Wypych, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 303-309, Feb. 2009.
- 122 Roth, W. J. et al. Layer like porous materials with hierarchical structure. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 3400-3438. 2016.
- 123 Zhang, H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials. **ACS Nano**, v.9, p. 9451-9469, Oct. 2015.
- 124 Martinez, M. A.; Davolos, M. R.; Jafelicci, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, p. 251-255, 2000.
- 125 Shaw, D. J. Interfaces com cargas elétricas. *In*: Shaw, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1975. Cap. 7, p. 102-127.
- 126 Rojas, R.; Giacomelli, C. E. Effect of structure and bonding on the interfacial properties and the reactivity of layered double hydroxides and Zn hydroxide salts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 419, p. 166-173, Feb. 2013.
- 127 Machado, G. S. et al. Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v. 274, p. 130-141, Sep. 2010.
- 128 Nakamoto, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 484 p.
- 129 Kang, H. et al. Intracrystalline structure and release pattern of ferulic acid intercalated into layered double hydroxide through various synthesis routes. **Applied Clay Science**, v. 112, p. 32-39, Aug. 2015.
- 130 Olga, G.; Styliani, C.; Ioannis, R. G. Coencapsulation of Ferulic and Gallic acid in hp-b-cyclodextrin. **Food Chemistry**, v. 185, p. 33-40, Oct. 2015.
- 131 Pavia, D. L. et al. Espectroscopia no infravermelho. *In*: Pavia, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4th ed. Belmont: Cengage Learning, 2010. Cap. 2, p. 15-100.
- 132 Rocha, G. B. et al. RM1: A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, p. 1101-1111, Jul. 2006.
- 133 Cozzi, A. C.; Perugini, P.; Gourion-Arsiquaud, S. Comparative behavior between sunscreens based on free or encapsulated UV filters in term of skin penetration, retention and photo-stability. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.121, p. 309-318, Aug. 2018.
- 134 Ahmed, A. A. A. et al. Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 191, p. 271-278, Jul. 2012.

- 135 Junior Quites, F.; Germino, J. C.; Atvars, T. D. Z. Improvement in the emission properties of a luminescent anionic dye intercalated between the lamellae of zinc hydroxide-layered. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 459, p. 194-201, Oct. 2014.
- 136 Lima, S. A. M. et al. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 749-754, Nov. 2001.
- 137 Pauly, N. et al. Optical properties and electronic transitions of zinc oxide, ferric oxide, cerium oxide, and samarium oxide in the ultraviolet and extreme ultraviolet. **Applied Optics**, v. 56, p. 6611- 6621. 2017.
- 138 Wang, J. et al. Characterisation of inclusion complex of trans-ferulic acid and hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. **Food Chemistry**, v. 124, p. 1069-1075, Feb. 2011.
- 139 Pavia, D. L. et al. Espectroscopia no ultravioleta. In: Pavia, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4th ed. Belmont: Cengage Learning, 2010. Cap. 7, p. 365-398.
- 140 Benard, P.; Auffrédic, J. P.; Louër, D. A study of the thermal decomposition of ammine zinc hydroxide nitrates. **Thermochimica Acta**, v. 232, p. 65-76, Jan. 1994.
- 141 Wang, S. T.; Lim, H. W. Current status of the sunscreen regulation in the United States: 2011 Food and Drug Administration's final rule on labeling and effectiveness testing. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 65, p. 863-869, Oct. 2011.
- 142 Seftel, E. M. et al. Zn-Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, p. 296-304, Aug. 2008.
- 143 Ho, Hsu-Wen. et al. Layered double hydroxides as an effective additive in polymer gelled electrolyte based dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 17518-17525, Oct. 2014.
- 144 Wan, B. et al. Formation of Zn-Al layered double hydroxides (LDH) during the interaction of ZnO nanoparticles (NPs) with γ -Al₂O₃. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 1980-1987, Feb. 2019.
- 145 Dutta, K.; Das, S.; Pramanik, A. Concomitant synthesis of highly crystalline Zn-Al layered double hydroxide and ZnO: Phase interconversion and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 366, p. 28-36. Jan. 2012.
- 146 Yan, H. et al. Density functional theory study on the influence of cation ratio on the host layer structure of Zn/Al double hydroxides. **Particuology**, v. 8, p. 212-220, Jun. 2010.
- 147 Cunha, V. R. R. et al. Structural, Spectroscopic (NMR, IR, and Raman), and DFT Investigation of the Self-Assembled Nanostructure of Pravastatin-LDH (Layered Double Hydroxides) Systems. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 1415-1425, Apr. 2012.
- 148 Leroux, F. et al. Delamination and restacking of layered double hydroxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 105-112. 2001.
- 149 Wu, QL. et al. Delamination and restacking of a layered double hydroxide with nitrate as counter anion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 4695-4700. 2005.
- 150 Miyata, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, p. 305-311. 1983.
- 151 Das, J.; Das, D.; Parida, K. M. Preparation and characterization of Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing cerium. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 569-574. Sep. 2006.
- 152 Macedo Neto, O. R. et al. Incorporation of cerium ions by sonication in Ni-Mg-Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 542-546, Apr. 2010.
- 153 Li, S. et al. Tribological performance of Mg/Al/Ce layered double hydroxides nanoparticles and intercalated products as lubricant additives. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 643-650, Oct. 2015.

- 154 Cotton, S. The Lanthanides – Principles and Energetics. *In: Cotton, S. Lanthanide and Actinide Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006. Cap. 2, p. 9-22.
- 155 Atkins, P. et al. The group 13 elements. *In: Atkins, P. et al. Inorganic Chemistry*. 5th. New York: Oxford University Press. 2010. Cap. 13, p. 325-349.
- 156 Yan, H. et al. Preparation and inhibition properties of molybdate intercalated ZnAlCe layered double hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 678, p. 171-178, Sep. 2016.
- 157 Miao, M.; Wang, J.; Hu, W. Synthesis, characterization and inhibition properties of ZnAlCe layered double hydroxide intercalated with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 543, p. 144-154, Apr. 2018.
- 158 Posati, T. et al. New insights on the incorporation of lanthanide ions into nanosized layered double hydroxides. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 13229-13236, Dec. 2012.
- 159 Wang, J. et al. Synthesis and photoluminescence properties of europium doped Mg-Al layered double hydroxides intercalated with MoO_4^{2-} anions. **Solid State Sciences**, v. 14, p. 562-566, May. 2012.
- 160 Gao, X. Synthesis, characterization and optical properties of a red organic-inorganic phosphor based on terephthalate intercalated Zn/Al/Eu layered double hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 703-707, Feb. 2014.
- 161 Palmer, S. J.; Frost, R. L.; Nguyen, T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 250-267, Jan. 2009.
- 162 Sakr, A. A-E. et al. Synthesis of Zn-Al LDHs intercalated with urea derived anions for capturing carbon dioxide from natural gas. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 957-962, Nov. 2013.
- 163 Kim J.; Lee, K. B. Impregnation of hydrotalcite with NaNO_3 for enhanced high-temperature CO_2 sorption uptake. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 964-972, Jan. 2019.
- 164 Di Cosimo, J. L. et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 499-510, Sep. 1998.
- 165 Klopogge, J. T.; Hickey, L.; Frost, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 967-974, Nov. 2004.
- 166 Xu, Z. P. et al. Dispersion and size control of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 16923-16929, Aug. 2006.
- 167 Xu, Z. P. et al. Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 326, p. 522-529, Oct. 2008.
- 168 Vasti, C. et al. Layered double hydroxide nanoparticles customization by polyelectrolyte adsorption: mechanism and effect on particle aggregation. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 533, p. 316-322, Nov. 2017.
- 169 Lima, J. F. et al. ZnO:CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 9006-9009, Aug. 2009.
- 170 He, G.; Fan, H.; Wang, Z. Enhanced optical properties of heterostructured ZnO/CeO₂ nanocomposite fabricated by one-pot hydrothermal method: Fluorescence and ultraviolet absorption and visible light transparency. **Optical Materials**, v. 38, p. 145-153, Dec. 2014.
- 171 Ahmed, N. et al. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides. **Journal of Catalysis**, v. 279, p. 123-135, Apr. 2011.

- 172 Qin, X. et al. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 4488-4527, Mar. 2017.
- 173 Vierzicke, B. D. et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 252, p. 1700-1710, Aug. 2015.
- 174 Suárez-Quezada, M. et al. Photodegradation of phenol using reconstructed Ce doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 271, p. 213-219, Aug. 2016.
- 175 Ogieglo, J. M. et al. Luminescence and Luminescence Quenching in Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ Scintillators Doped with Ce³⁺. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, p. 2479-2484, Mar. 2013.
- 176 Rives, V. (ed.). **Layered double hydroxides: present and future**. New York: Nova Science Publishers, 2001. 499 p.
- 177 Kalinowska, M.; Swislocka, R.; Lewandowski, W. The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and ¹H, ¹³C NMR) and theoretical studies of cinnamic acid and alkali metal cinnamates. **Journal of Molecular Structure**, v. 834, p. 572-580, May. 2007.
- 178 Kalinowska, M.; Swislocka, R.; Lewandowski, W. Zn(II), Cd(II) and Hg(I) complexes of cinnamic acid: FT-IR, FT-Raman, ¹H and ¹³C NMR studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 993, p. 404-409, May. 2011.
- 179 Lin-Vien, D. et al. **The handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules**. London: Academic Press, 1991. 503p.
- 180 Thakuria, R.; Nath, N. K.; Saha, B. K. The nature and applications of pi-pi interactions: a perspective. **Crystal Growth & Design**, v. 19, p. 523-528, Feb. 2019.
- 181 Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. High-accuracy quantum mechanical studies of pi-pi interactions in benzene dimers. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 10656-10668, Sep. 2006.
- 182 Kim, H. et al. Cinnamate intercalated-layered yttrium hydroxide: A potential hybrid UV filter. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 233-238, Jan. 2019.
- 183 Chen, Y. et al. Synthesis and photoluminescence of Eu-doped Zn/Al layered double hydroxides. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 6417-6423, Dec. 2010.
- 184 de Sa, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, Jan. 2000.
- 185 Li, S. P. The dynamic process in the formation of Tyr/LDH nanohybrids. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 290, p. 56-61, Nov. 2006.
- 186 Xia, S. J. et al. Layered double hydroxides as supports for intercalation and sustained release of antihypertensive drugs. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 2610-2619, Oct. 2008.
- 187 Wang, G. et al. Fabrication of host-guest UV-blocking materials by intercalation of fluorescent anions into layered double hydroxides. **RSC Advances**, v. 5, p. 23708-23714. 2015.
- 188 Tang, L. et al. DL-mandelic acid intercalated Zn-Al layered double hydroxide: A novel antimicrobial layered material. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 165, p. 111-117, May. 2018.
- 189 Adam, N. et al. Intercalations and Characterization of Zinc/Aluminium Layered Double Hydroxide-Cinnamic Acid. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, v. 14, p. 165-172, Apr. 2019.
- 190 Fiddler, W. et al. Thermal decomposition of ferulic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 15, p. 757-761. 1967.
- 191 Zhao, M. et al. Kinetics of non-isothermal decomposition of cinnamic acid. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 88, p. 1081-1084, Jul. 2014.

- 192 Park, M. et al. Hybridization of the natural antibiotic, cinnamic acid, with layered double hydroxides (LDH) as green pesticide. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, p. 203-209, Jan. 2019.
- 193 Gao, X. et al. Enhanced luminescence of europium-doped layered double hydroxides intercalated by sensitizer anions. **Chemical Communications**, v. 47, p. 2104-2106. 2011.
- 194 Chen, Y. et al. Photoluminescence of Eu-doped ZnAl-LDH depending on phase transitions caused by annealing temperatures. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 701-704, Apr. 2011.
- 195 Morais, A. F. et al. Enhanced luminescence in ZnAlEu layered double hydroxides with interlamellar carboxylate and β -diketone ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 578-583, Jan. 2019.
- 196 Teixeira, A. C. et al. Luminescent layered double hydroxides intercalated with an anionic photosensitizer via the memory effect. **Crystals**, v. 9, Mar. 2019.
- 197 Lima, S. A. M. et al. Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 280-284, Oct. 2002.
- 198 Lavin, V. et al. Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure in calcium diborate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 319, p. 200-216, May. 2003.
- 199 Shioya, Y.; Yagi, M. Time-resolved electron paramagnetic resonance study of the lowest excited triplet state of trans-cinnamic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 86, p. 97-102, Feb. 1995.
- 200 Sato, S.; Wada, M. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 43, p. 1955-1962. 1970.
- 201 Saito, G. P., Romero, J. H. S., Cebim, M. A., Davolos, M. R., Eu(III) doped LDH intercalated with cinnamate anion as multifunctional sunscreens. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 160-164, 2018.