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

Saito, Gustavo Pereira
S132d 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.

Bibliotecária Responsável: Valéria Aparecida Moreira Novelli - CRB/8 4634

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

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

Profª. Drª. 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., 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, 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 Zn_2Al-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.. $Zn_2Al_{1-x}Eu_x$-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.. Zn_2Al-Uap-LDH as potential sunscreens. In: 46th World Chemistry Congress, 40ª 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.. Zn_2Al-Uap-HDL como potencial filtro solar. In: XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1ª fase/Araraquara-SP e 2ª 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, 1ª fase/Araraquara-SP, 2016.
- Romero, J. H. S.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Saito, G. P.. Luminescent LDH: study of $[Zn_2Al_{0.999}Eu_{0.001}(OH)_6]NO_3$, $[Zn_2Al_{0.999}Eu_{0.001}(OH)_6]bca$ and $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ 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.. Zn_2Al-LDH doped with Ce^{3+} 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 Eu^{3+} com o ligante butilmetoxidibenzoilmetano sob excitação de radiação UV ou raios X. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1ª 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, 1ª fase/Araraquara-SP e 2ª 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: 37ª 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, 1ª fase/Araraquara-SP e 2ª 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 Zn^{2+} e Ce^{3+} com quercetina. In: 36ª 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: 36ª 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: 35ª 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, 1ª fase/Araraquara-SP e 2ª 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, 1ª 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.. Zn_2Al-LDH doped with Ce^{3+} 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 Worshop: 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 "Zn_2Al-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 "Zn_2Al-LDH doped with Ce^{3+} 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 7^{th} 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 Zn^{2+} e Ce^{3+} 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: Difratograma da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e da ficha JCPDS-PDF n°72-627. 54
Figura 15: Difratogramas 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°/2θ. 55
Figura 16: Difratogramas 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°/2θ. 56
Figura 17: Difratogramas 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°/2θ. 58
Figura 18: Difratogramas 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°/2θ. 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 optimizada 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 $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P. 68
Figura 26: Espectros RD da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U10, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U20 e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U30. 68
Figura 27: Espectros de absorção da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P. 69
Figura 28: Espectros de absorção da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, do sal NaFel e dos materiais $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U10, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U20 e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U30. 70
Figura 29: Curvas TG/DSC da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$. 72
Figura 30: Curvas TG/DSC da amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P. 72
Figura 31: Curvas TG/DSC da amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10. 72
Figura 32: Difratogramas das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1), da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de 3-70°/2θ. 77
Figura 33: Difratogramas das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1), da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de 40-70°/2θ. 78
Figura 34: Largura a meia altura da reflexão basal (003) das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL (x = 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 at%) e das matrizes lamelares Zn_2Al-Cl-HDL sintetizadas em pH 6,5, 7,5 e 8,5. 80
Figura 35: Espectros FTIR das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 na região de 4000-368 cm^{-1}. 81
Figura 36: Espectros FTIR das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 na região de 440-368 cm^{-1}. 82
Figura 37: Espectros Raman das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 na região de 4000-400 cm^{-1}. 83
Figura 38: Espectros Raman das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 na região de 650-400 cm^{-1}. 84
Figura 39: Valores de potencial zeta das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5. 85
Figura 40: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5. 86
Figura 41: Espectros RD das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5. 87
Figura 42: Espectros de absorção das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5. 88
Figura 43: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Ce^{3+} enfatizando a transição eletrônica 4f→5d. 89
Figura 44: Difratograma do (a) cinamato de sódio e das amostras (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, (d) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5, (e) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5 e (g) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H na região de 3-40°/2θ. 93

Figura 45: Difratograma do (a) cinamato de sódio e das amostras (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, (d) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5, (e) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5, (g) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H na região de 40-70°/2θ. 93
Figura 46: Espectros vibracionais dos materiais (a) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H e do (d) cinamato de sódio. 96
Figura 47: Espectro Raman do (a) cinamato de sódio e dos materiais (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H e (d) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H. 97
Figura 48: Geometria optimizada 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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H. 99
Figura 50: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores do sal NaCnm e das amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H. 101
Figura 51: Espectros RD dos materiais $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H e do cinamato de sódio. . 102
Figura 52: Espectros de absorção dos materiais (a) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H e do sal (d) cinamato de sódio. 103
Figura 53: Difratograma do (a) cinamato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 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) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H e (g) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A na região de 3-40°/2θ. 106
Figura 54: Difratograma do (a) cinamato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 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) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H e (g) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A na região de 40-70°/2θ. 106
Figura 55: Difratograma do (a) ferulato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 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) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A na região de 3-40°/2θ. 107
Figura 56: Difratograma do (a) ferulato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 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) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A na região de 40-70°/2θ. 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) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/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) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$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 $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A. 112

Figura 60: Representação esquemática do possível arranjo de monocamada do ânion Fel^- no espaço interlamelar do material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$.....112
Figura 61: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores 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 sais cinamato de sódio e ferulato de sódio.....114
Figura 62: Espectros RD 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 do cinamato de sódio. 115
Figura 63: Espectros RD das amostras Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$ e do ferulato de sódio. 116
Figura 64: Espectros de absorção das amostras (a) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (b) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ e do (f) cinamato de sódio. 117
Figura 65: Espectros de absorção das amostras (a) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (b) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$ e do (d) ferulato de sódio.....118
Figura 66: Curvas TG/DTA da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$. 119
Figura 67: Curvas TG/DTA da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$.....119
Figura 68: Espectro de excitação e espectros de emissão, sob diferentes excitações λ_{exc}, em temperatura ambiente da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$. 121
Figura 69: Espectros de emissão, sob diferentes excitações λ_{exc}, em temperatura de ~77 K da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$. 122
Figura 70: Diagrama parcial de energia do íon európio(III) enfatizando as transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4).....122
Figura 71: Espectros de excitação e espectro de emissão em temperatura de ~77 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 Fel^- 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 Fel^-. 48
Tabela 5: Porcentagens em massa ($m_{amostra}/m_{total}$) dos materiais lamelares e dos sais NaFel 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 $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ 56
Tabela 7: Valores de potencial zeta dos HSLs intercalados com ânions ferulato, da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e do sal NaFel 60
Tabela 8: Diferença entre os valores do estiramento assimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_s) da ligação C-O do grupo carboxilato dos HSLs intercalados com ânions ferulato e do sal NaFel. 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 $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10. 73
Tabela 10: Valores de FPS do protetor solar comercial. 74
Tabela 11: Valores de FPS das formulações base, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P, NaFel/1, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10 e NaFel/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 $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 79
Tabela 13: Valores de bandgap (E_g) e da diferença de energia dos orbitais 4f-5d (ΔE) das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x=0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 89
Tabela 14: Valores de FPS das formulações base, Zn_2Al-Cl-HDL/7,5, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5 e $Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H. 94
Tabela 16: Diferença entre os valores do estiramento assimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_s) da ligação C-O do grupo carboxilato do sal NaCnm e das amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H. 96
Tabela 17: Valores de potencial zeta do sal NaCnm, dos materiais $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H e de seus respectivos HDLs precursores. 99
Tabela 18: Valores de FPS das formulações base, Zn_2Al-Cl-HDL/7,5, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5 e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$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 Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,.5.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 (ν_{ass}) e simétrico (ν_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
S_0 – 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, consequentemente, energia[1]. 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 tecnológicas[2].

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 nm [2]. Além disso, a intensidade destas radiações que atingem a superfície terrestre depende de suas interações com as substâncias gasosas que compõem a atmosfera[3].

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 humano[5]. 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 Terra[6].

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 UVA[8] devido ao fato da camada de ozônio absorver e espalhar uma elevada quantidade de radiação UVC[6].

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 melanina[9] e de vitamina D[10]. Além disso, esta radiação desempenha função terapêutica no tratamento da psoríase[11], vitiligo[12], entre outras doenças. No entanto, estudos científicos experimentais e epidemiológicos[13] mostram que a exposição excessiva a radiação UV causa danos ao nosso organismo e pode ser considerada um risco ocupacional[4] 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 pirimidina[14].

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 fotossensibilizada[15]. 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 mundial[16]. No Brasil, o câncer de pele é o mais frequente e corresponde a aproximadamente 30% dos tumores malignos registrados[17].

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 cosméticos[18].

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 orgânicos[21]. Os filtros inorgânicos são semicondutores inorgânicos, como ZnO e TiO_2, 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 partícula[5]. 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 humano[24]. 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 sensível[25]. No entanto, estes semicondutores quando submetidos a determinadas condições físicas e/ou químicas podem promover reações fotocatalíticas[26], as quais degradam os demais compostos químicos presentes na composição de cosméticos, tecidos, entre outros itens de proteção solar. Consequentemente, 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 organismo[27].

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 LUMO[5], em geral, transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e/ou $\eta \rightarrow \pi^*$.

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 curto[28], podem sofrer decaimento por processos radiativos ou não radiativos[29] 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.

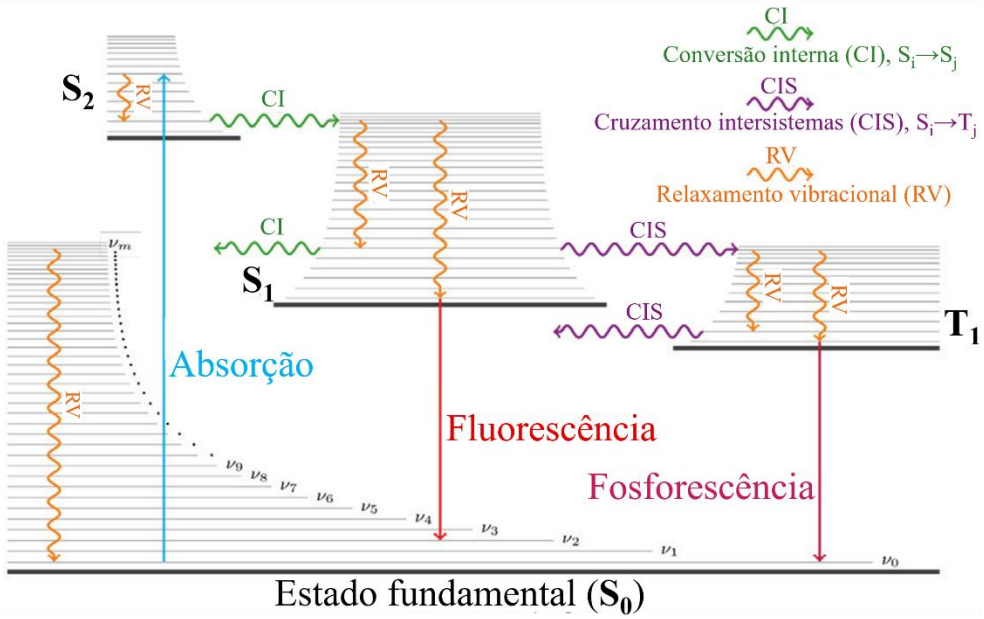


Figura 1: Diagrama de energia de Jablonski simplificado.
Fonte: Adaptada de Baker, L. A. e Stavros, V. G.[29]

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-radiativos[6].

Portanto, os filtros orgânicos devem ser capazes de dissipar a energia absorvida como calor através de mecanismos não destrutivos[31], 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 cânfora[32]. As estruturas moleculares de alguns filtros orgânicos utilizados na confecção de produtos fotoprotetores comerciais estão representadas na Figura 2.

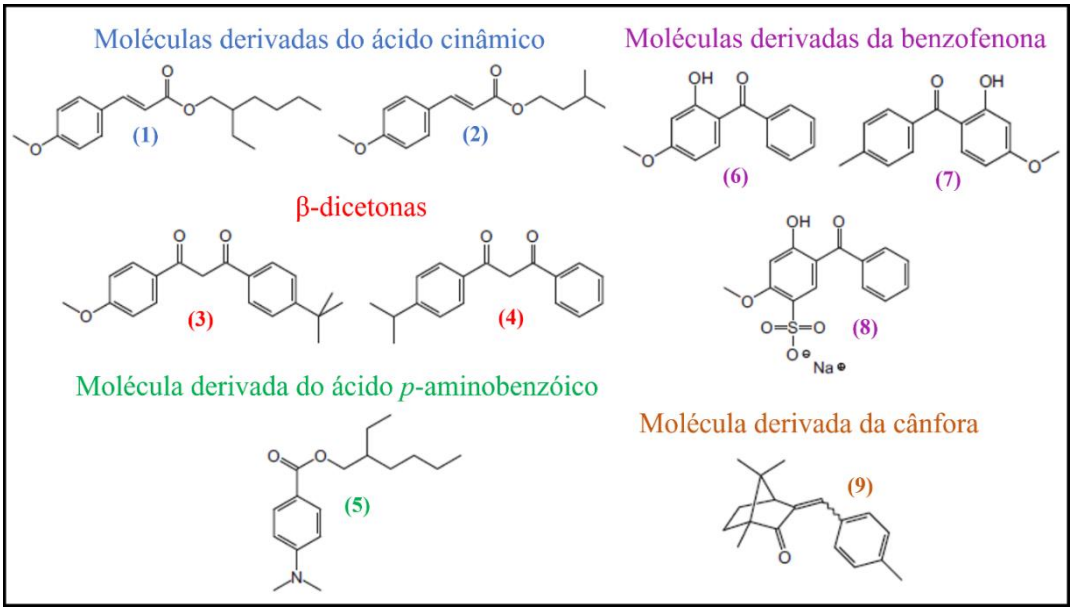


Figura 2: Estruturas moleculares dos filtros orgânicos (1) 2-etilhexil (2E)-3-(4-metoxifenil)prop-2-enoato, (2) 3-metilbutil (E)-3-(4-metoxifenil)prop-2-enoato, (3) 1-(4-metoxifenil)-3-(4-terc-butilfenil)propano-1,3-diona, (4) 1-fenil-3-(4-propan-2-ilfenil)propano-1,3-diona, (5) 2-etilhexil 4-(dimetilamino)benzoato, (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 espectro[15], 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 livres[36], 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 nocivas[37].

Um aspecto relevante a ser analisado sobre o uso dos filtros orgânicos são os danos ambientais[38] causados por determinadas moléculas orgânicas, principalmente moléculas derivadas da benzofenona[39], as quais têm sido identificadas em diversos organismos aquáticos[40] e fontes de água do mundo todo[41]. Os principais fatores que contribuem para a crescente bioacumulação dos filtros orgânicos nos ecossistemas aquáticos são o uso de produtos

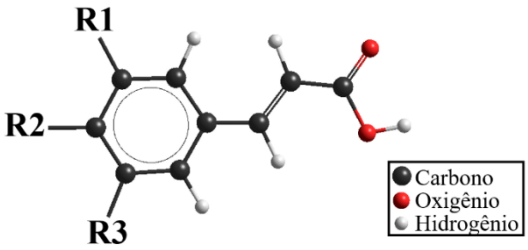
cosméticos[38] e a ausência de métodos baratos e eficientes para a remoção destas moléculas orgânicas durante o tratamento de efluentes[42].

Dentre os efeitos adversos ao meio ambiente provocados por estes filtros solares destaca-se o branqueamento dos corais marinhos[43]. 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, consequentemente, 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 lei[38] 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 orgânicos[46], 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 celulares[47].

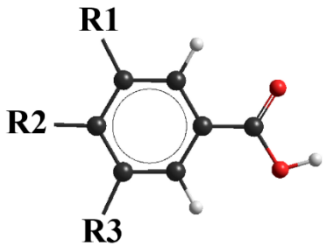
Os ácidos fenólicos são moléculas orgânicas que possuem um grupo funcional carboxila e um anel aromático ligado a um grupo hidroxila e/ou a outros grupos substituintes[47] e, de acordo com a sua cadeia carbônica, são classificados em ácidos hidroxibenzoicos e ácidos hidroxicinâmicos[48]. As estruturas moleculares dos principais compostos pertencentes a estas classes de ácidos fenólicos estão representadas na Figura 3.

(a) Ácidos hidroxicinâmicos



Ácido	R1	R2	R3
Cinâmico	H	H	H
p-Cumárico	H	OH	H
Caféico	OH	OH	H
Ferúlico	CH_3O	OH	H

(b) Ácidos hidroxibenzoicos



Ácido	R1	R2	R3
Benzóico	H	H	H
p-Hidroxibenzóico	H	OH	H
Vanílico	CH_3O	OH	H
Gálico	OH	OH	OH

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 plantas[49], consequentemente, são facilmente obtidos por diversos métodos de extração e separação[50]. Os ácidos hidroxicinâmicos são mais abundantes na natureza do que os ácidos hidroxibenzoicos e estão presentes em vários alimentos e bebidas consumidos diariamente[47]. Dentre os ácidos hidroxicinâmicos utilizados em formulações cosméticas[51] 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-trans[52], 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 orgânico[53], complexação de filtros orgânicos com metais de transição[54,55], encapsulação de filtros orgânicos[33] 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 brucita[58], 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 hidroxilas[59]. Cada hidroxila está coordenada a três cátions Mg^{2+} resultando em uma estrutura tri-octaédrica,

na qual todos os sítios estão ocupados[60]. 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 metálicos[60]. Na estrutura da brucita, as lamelas estão empilhadas umas sob as outras devido as forças intermoleculares existentes entre as hidroxilas[59], principalmente as ligações de hidrogênio.

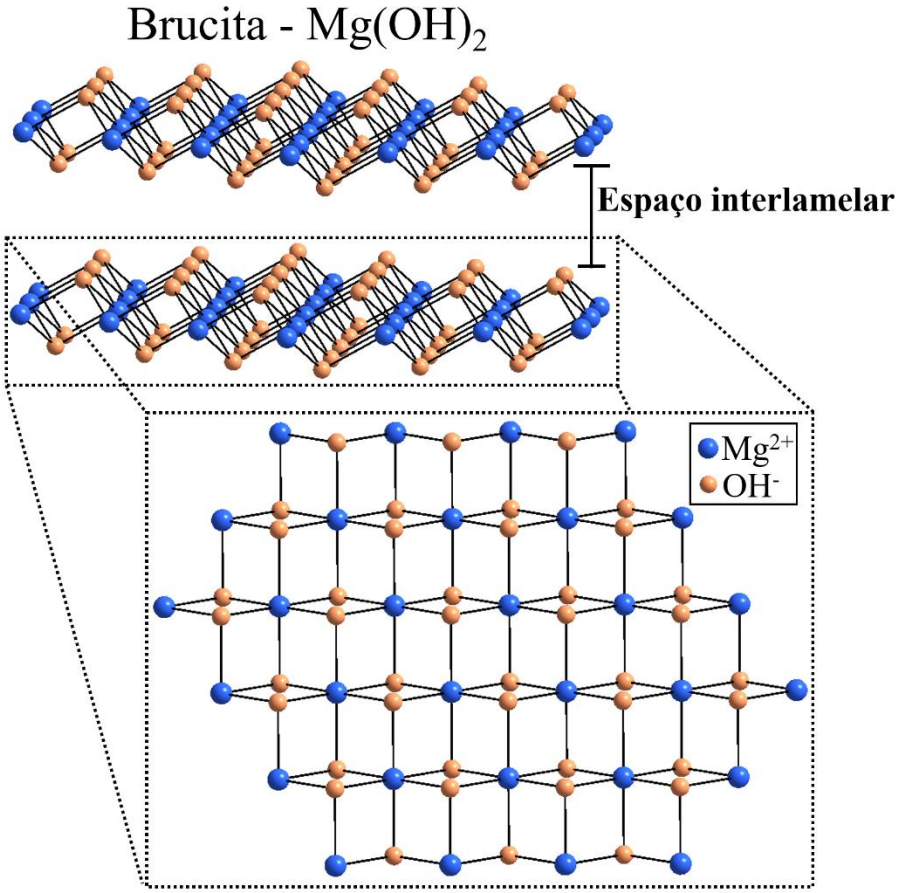


Figura 4: Representação esquemática da estrutura do mineral brucita.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os HSLs, também denominados de hidroxissais lamelares[60], apresentam duas classes com dois tipos de estrutura lamelar[58]. 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 intercalada[58], 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

$[M(OH)_{2-x}]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$, 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 estruturais[60]. Portanto, esta classe de HSLs pode apresentar estrutura do tipo hidroxinitrato de cobre bem como estrutura do tipo hidroxinitrato de zinco[61].

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.

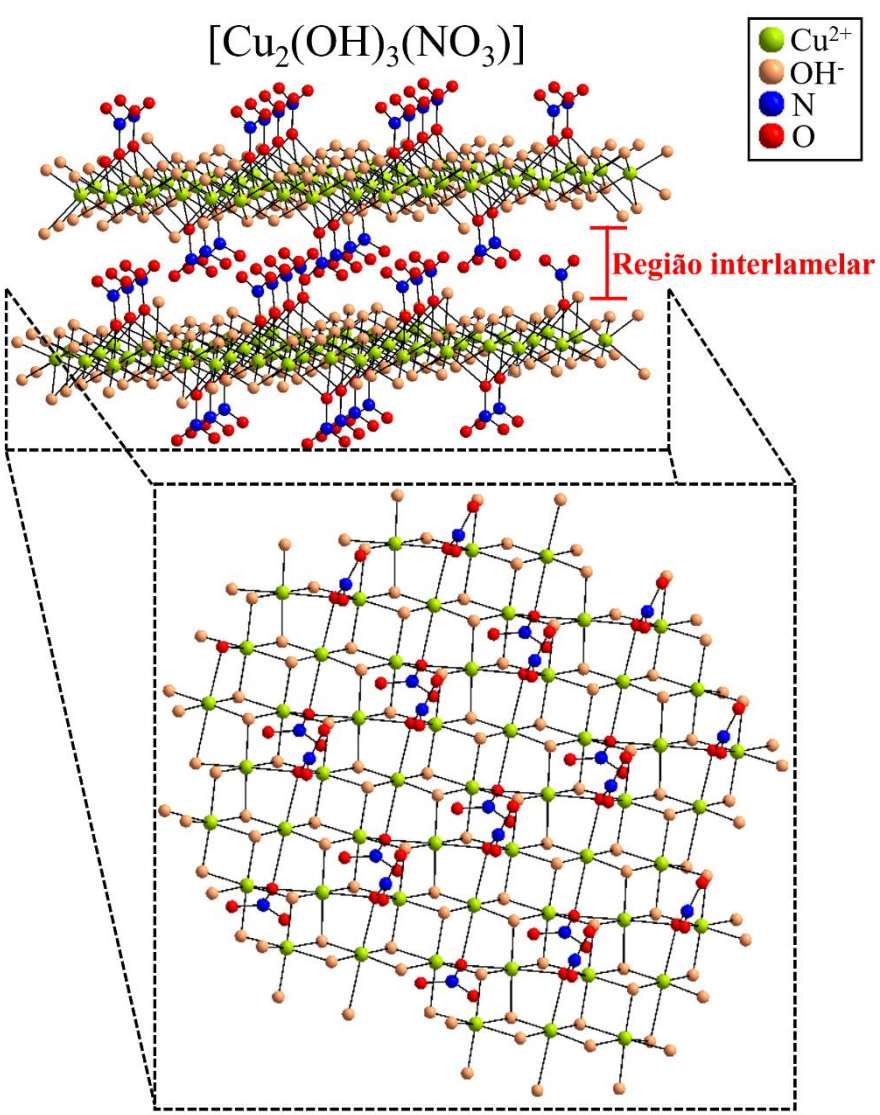


Figura 5: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de cobre.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Já nas estruturas lamelares do tipo hidroxinitrato de zinco[62] (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.

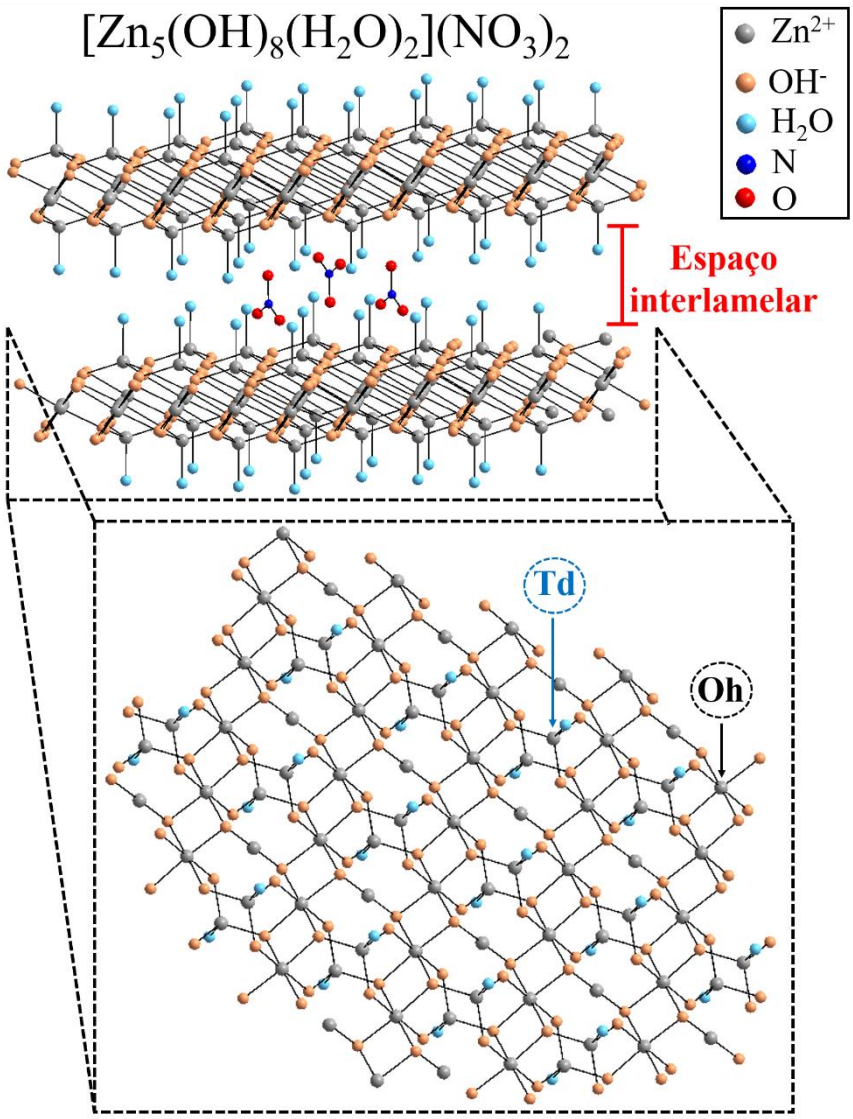


Figura 6: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco.
Fonte: Elaborada pelo autor.

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

poros moduláveis como os argilominerais[63]. Na estrutura dos HDLs (Figura 7), a substituição isomórfica de uma determinada quantidade de cátions divalentes por cátions trivalentes resulta em lamelas carregadas positivamente[64]; 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 ordenado[63]. 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 $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{x}(OH)_2](A^{n-})_{x/n}.zH_2O$, onde M refere-se ao íon metálico e A^{n-} corresponde ao ânion interlamelar.

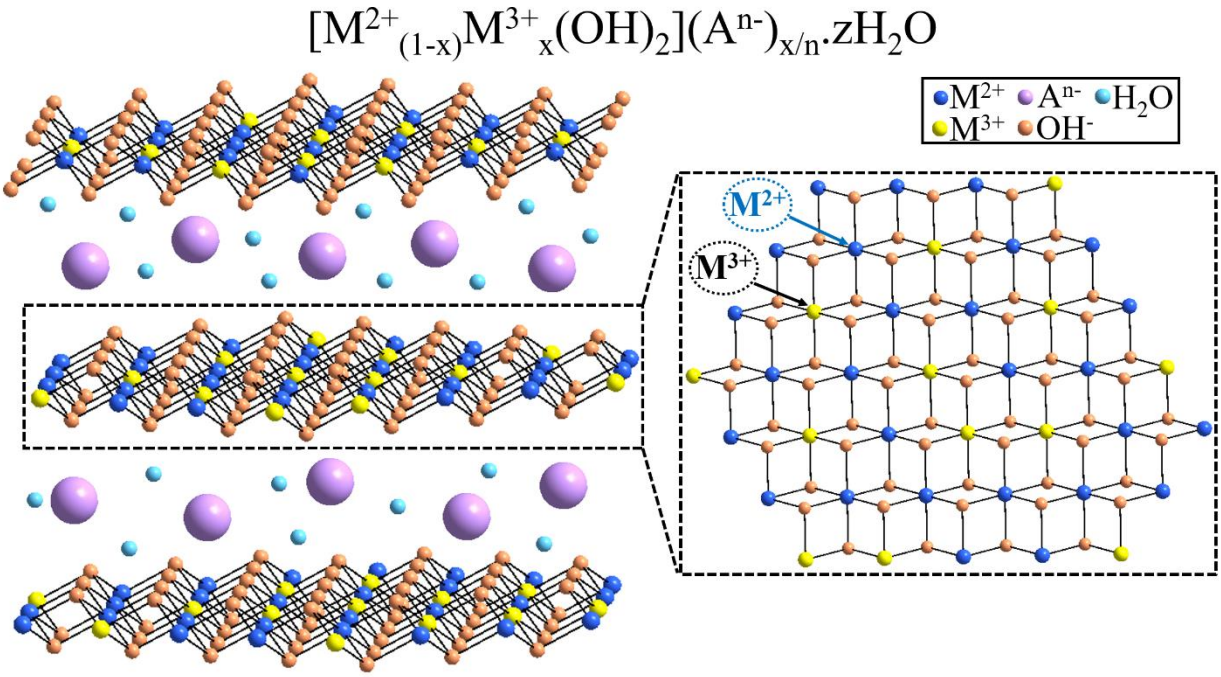


Figura 7: Representação esquemática da estrutura de um HDL com razão molar $M^{2+}/M^{3+} = 2$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

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 metálicos[64], além da capacidade de estabilização da estrutura pelo ânion interlamelar[65]. 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 interlamelar[65]. 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 espúrias[63]. A síntese em laboratório destas matrizes possibilita também o controle da estrutura, morfologia e composição química[66], 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 constante[67].

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 alérgicos[57].

Estes materiais lamelares podem também apresentar baixa toxicidade e biocompatibilidade dependendo da sua composição química[63]. 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 enzimas[73]. Consequentemente, 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 fármacos[73].

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 luminescência[81]. 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 locais[82]. 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 eles[83].

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.

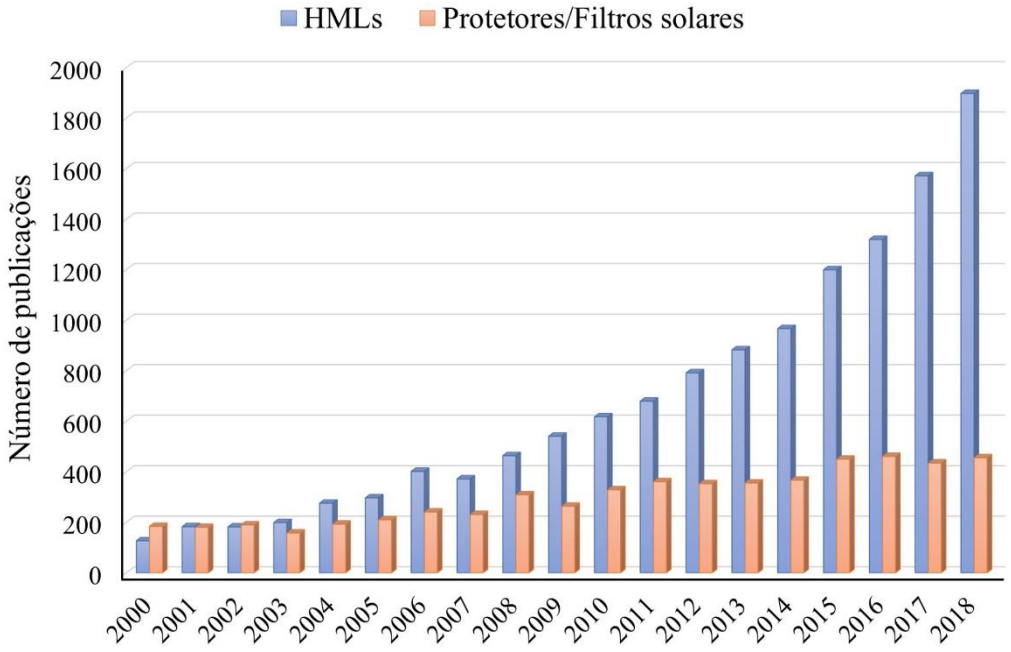


Figura 8: Número de publicações sobre os tópicos HMLs e protetores/filtros solares no período de 2000 a 2018.
Fonte: Elaborada pelo autor.

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-metóxibenzóico, 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 Zn_2Al-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 Zn_2Al-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 Mg_3Al-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 Mg_2Al-HDLs e/ou Zn_2Al-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-metóxibenzóico, 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 de 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 térmica[111], 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 TiO_2 e ZnO. Em artigo científico semelhante, Wang et al[114] sintetizaram ZnTi-HDLs contendo diferentes razões molares Zn^{2+}/Ti^{4+} 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.

2- Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo de materiais obtidos pela intercalação e/ou associação de ânions cinamato e/ou ferulato em HSLs e em HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} com ênfase na caracterização estrutural e espectroscópica para explorar a viabilidade destes como potenciais filtros solares.

Como etapas específicas têm-se:

- Obtenção de compostos lamelares pela intercalação e/ou associação dos ânions cinamato e/ou ferulato em HSLs do tipo hidroxinitrato de zinco;

- Obtenção de HDLs do tipo ZnAl dopados com íons Ce^{3+};

- Obtenção de compostos lamelares pela intercalação e/ou associação dos ânions cinamato e/ou ferulato em HDLs do tipo ZnAl dopados com íons Ce^{3+};

- Obtenção de HDLs do tipo ZnAl dopados com íons Eu^{3+};

- Obtenção de compostos lamelares pela intercalação e/ou associação dos ânions cinamato e/ou ferulato em HDLs do tipo ZnAl dopados com íons Eu^{3+};

- Estudo das propriedades ópticas e estruturais dos materiais obtidos;

- Estudo do fator de proteção solar (FPS) *in vitro* dos materiais obtidos.

3- Materiais e Métodos

3.1- Substâncias

As substâncias utilizadas nas sínteses das amostras estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Relação das substâncias utilizadas.

Substância	Fórmula	Origem	Pureza
Ácido ferúlico	$C_{10}H_{10}O_4$	Sigma-Aldrich	99,99%
Ácido cinâmico	$C_9H_8O_2$	Sigma-Aldrich	99,99%
Nitrato de zinco	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	Synth	99,98%
Cloreto de zinco	$ZnCl_2$	Vetec	99,98%
Cloreto de alumínio	$AlCl_3.6H_2O$	Synth	99,98%
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	98,67%
Cloreto de Cério	$CeCl_3.7H_2O$	Acros Organics	99,00%
Óxido de európio	Eu_2O_3	CSTARM	99,99%
Ácido clorídrico	HCl	Qhemis	99,98%
Etanol	C_2H_6O	-	-
Água deionizada	H_2O	MILIQ®	18,2 mΩ cm^{-1}
Álcool cetoestearílico	$C_{16}H_{34}O/C_{18}H_{38}O$	Via Farma	-
Monoestereato de glicerila	$C_{21}H_{41}O_4$	Via Farma	-
Cosmowax® J	$C_{18}H_{38}O/C_2H_4O$	Croda	-
Adipato de diisopropila	$C_{12}H_{22}O_4$	Dharmeys	-
Triglicerides do ácido cáprico e caprílico	$C_{33}H_{62}O_6$	Via Farma	-
Propilenoglicol	$C_3H_8O_2$	Qhemis	99,50%
Metilparabeno	$C_8H_8O_3$	Synth	-
Propilparabeno	$C_{10}H_{12}O_3$	Synth	-
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8Na_4.2H_20$	Qhemis	99,85%

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2- Experimental

3.2.1 – Preparação dos sais cinamato de sódio e ferulato de sódio.

Os sais cinamato de sódio e ferulato de sódio foram obtidos pela reação ácido-base entre os ácidos orgânicos e o hidróxido de sódio. Inicialmente, o ácido cinâmico ou ferúlico foi solubilizado em uma mistura de água e etanol (proporção em volume igual a 1:1) e, em seguida,

uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} foi adicionada lentamente à solução do ácido sob agitação constante (razão molar ácido/NaOH igual 1). A solução resultante foi mantida em agitação por 1 h e, posteriormente, deixada em repouso à temperatura ambiente até a evaporação total da mistura de solventes. O sólido obtido foi lavado com água e etanol e seco em dessecador na presença de sílica.

3.2.2 – Preparação da solução de $EuCl_3$.

A solução de $EuCl_3$ foi preparada a partir da dissolução do Eu_2O_3 em uma solução concentrada de ácido clorídrico, sendo que o óxido utilizado foi previamente tratado a 900 °C durante 4 h em atmosfera estática de ar. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, cujo volume foi completado com água deionizada, e devidamente estocada. A concentração da solução foi determinada por titulação complexométrica utilizando uma solução de EDTA 0,01 mol L^{-1}.

3.2.3 – Síntese dos HSLs

Inicialmente, a matriz lamelar hidroxinitrato de zinco foi sintetizada pelo método de precipitação. Este método de síntese consiste na adição lenta de uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} a uma solução contendo $1{,}75 \cdot 10^{-2}$ mol de $Zn(NO_3)_2$ sob agitação constante em atmosfera de nitrogênio até a solução resultante atingir um valor de pH igual a 6,5[95,96]. A suspensão foi mantida em agitação por 3 h e o precipitado obtido foi separado por filtração, lavado com água deionizada e seco em dessecador na presença de sílica por 24 h. O procedimento experimental utilizado na síntese do hidroxinitrato de zinco está representado na Figura 9.

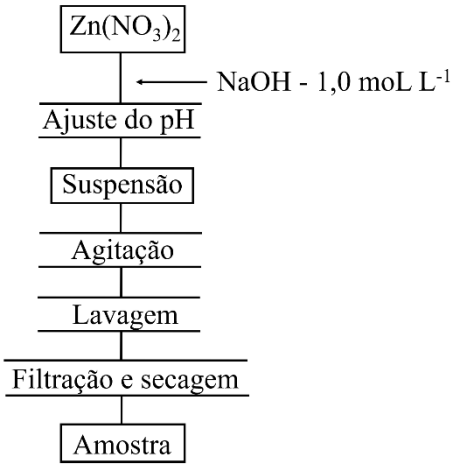


Figura 9: Fluxograma de preparação do hidroxinitrato de zinco.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os HSLs intercalados com os ânions ferulato (Fel^-) foram obtidos tanto pelo método de troca aniônica quanto pelo método de precipitação em pH constante. No método de troca aniônica, o hidroxinitrato de zinco precursor foi disperso em uma solução do sal ferulato de sódio (razão molar Fel^-/HSL igual a 23,5). O pH da suspensão foi ajustado em aproximadamente 7 com adição de uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} e, em seguida, esta suspensão foi submetida a agitação constante por 5 dias. O sólido obtido foi separado por filtração, lavado com água deionizada e etanol, e seco à pressão reduzida em dessecador na presença de sílica por 24 h. O procedimento experimental utilizado para a obtenção dos materiais está representado na Figura 10.

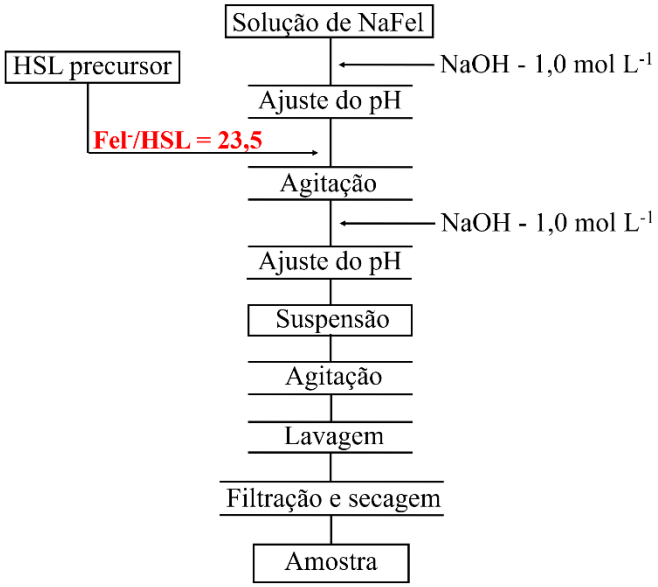


Figura 10: Fluxograma de preparação do HSL intercalado com os ânions Fel^- pelo método de troca aniônica.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Já no método de precipitação em pH constante, uma solução de $Zn(NO_3)_2$ $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} foi adicionada lentamente a uma solução do sal ferulato de sódio (razão molar Zn^{2+}/Fel^- = 3, 4 e/ou 5) sob agitação em atmosfera de nitrogênio. O pH da solução resultante foi mantido no valor igual 7 com adição de uma solução de NaOH 1 mol L^{-1}, até o final da adição da solução metálica. A suspensão foi mantida em agitação por 3 dias e, em seguida, submetida ou não ao tratamento com ultrassom por 10, 20 ou 30 minutos utilizando um sonicador de ponteira/desruptor de célula ultrassônico modelo DES500-UNIQUE. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e etanol e seco à pressão reduzida em dessecador na presença de sílica por 24 h. Na Figura 11 encontra-se o procedimento experimental das amostras obtidas.

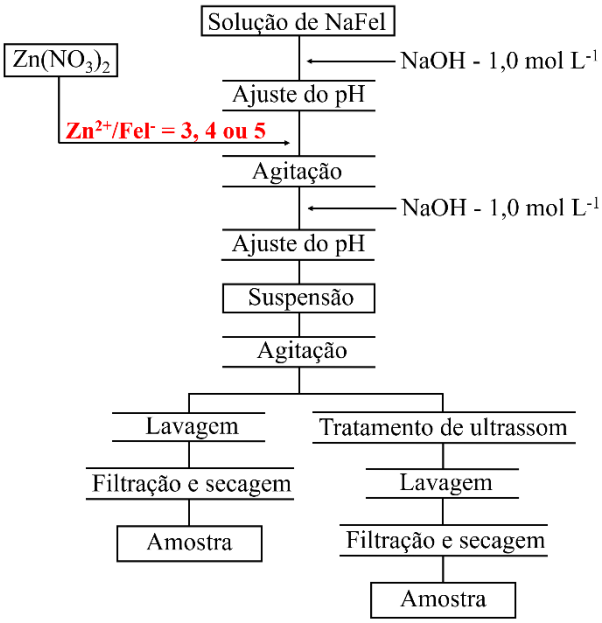


Figura 11: Fluxograma da síntese dos HSLs intercalados com os ânions Fel^- pelo método de precipitação a pH constante.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Adotou-se a seguinte nomenclatura para os materiais obtidos:

$Zn_5(OH)_8(Fel)_x/A$, na qual:

x é a igual a razão molar HSL/Fel^- ou Zn^{2+}/Fel^-;

A é o método de síntese utilizado, no caso, método de troca aniônica (T) e método de precipitação em pH constante (P);

É importante ressaltar que na nomenclatura das amostras submetidas ao tratamento com ultrassom será adicionado as siglas U10, U20 ou U30, as quais correspondem ao tempo, em minutos, de ultrassom utilizado. Na Tabela 2 estão descritas as condições experimentais utilizadas e as respectivas amostras obtidas.

Tabela 2: Condições experimentais e os respectivos HSLs intercalados com ânions Fel^-.

Amostra	Razão molar	Método de síntese	Tempo de ultrassom/min
$Zn_5(OH)_8(Fel)_3/P$	3	Precipitação	-
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$	4		-
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$	4		10
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U20$	4		20
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U30$	4		30
$Zn_5(OH)_8(Fel)_5/P$	5		-
$Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}/T$	23,5	Troca aniônica	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, potencial zeta, análises térmicas (TG/DSC), espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa, índice de cor e medidas do fator de proteção solar *in vitro*.

3.2.4 – Síntese dos HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+}

Neste trabalho, o método de coprecipitação em pH constante foi escolhido para a síntese dos HDLs, pois é um método que permite a obtenção de materiais lamelares com organização estrutural e pureza de fase[64,66].

Neste método de síntese, uma solução mista de cloreto de zinco, alumínio (razão molar Zn^{2+}/Al^{3+} igual a 2) e cério ou európio (0,1, 0,5, 1,0, 5,0 e 10,0 at% em mol de Ce^{3+} ou Eu^{3+}), no caso das matrizes dopadas, foi adicionada lentamente e sob agitação a 150 mL de água deionizada em temperatura ambiente sob atmosfera de nitrogênio. O pH da solução resultante foi mantido no valor igual 6,5, 7,5 e/ou 8,5 com adição de uma solução de NaOH 0,2 mol L^{-1}, até o final da adição da solução mista. A suspensão resultante foi mantida em agitação por 3 h sob atmosfera de nitrogênio. O sólido obtido foi separado por filtração, lavado com água deionizada e seco à pressão reduzida em dessecador na presença de sílica por 24 h. Na Figura 12 encontra-se o procedimento experimental para a preparação das amostras.

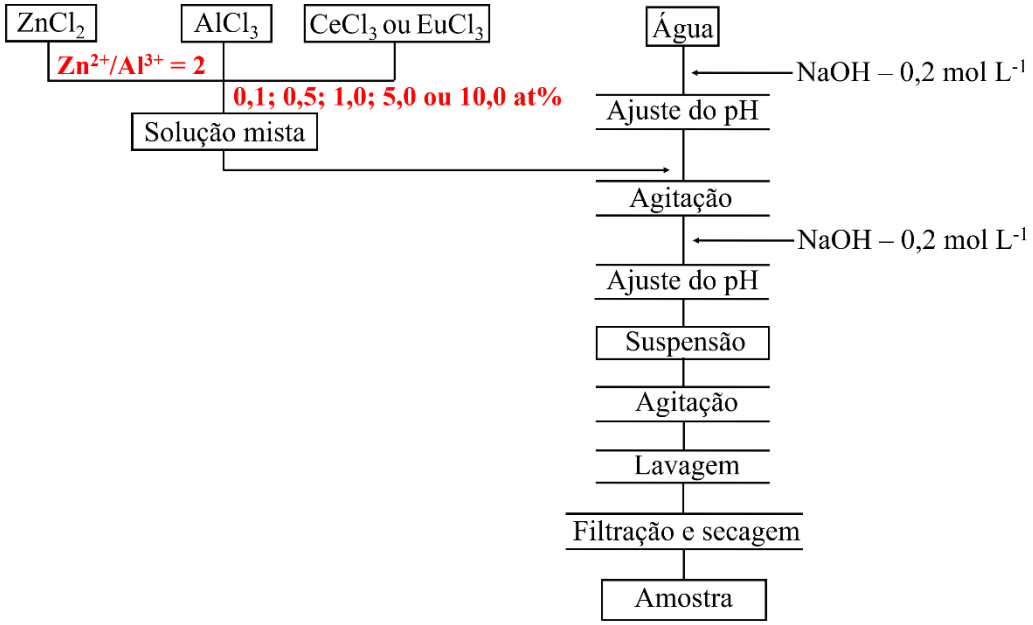


Figura 12: Fluxograma de preparação do HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} pelo método de coprecipitação a pH constante.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 3 resume as condições experimentais utilizadas e as respectivas amostras obtidas. Os HDLs obtidos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia

vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia vibracional de espalhamento Raman, potencial zeta, espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa, índice de cor e medidas do fator de proteção solar *in vitro*.

Tabela 3: Condições experimentais e os respectivos HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+}.

Amostra	Íon dopante	Quantidade do íon dopante/ at%	pH
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/8,5		0,1	
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/8,5		0,5	
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/8,5	Ce^{3+}	1,0	8,5
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5		5,0	
$Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/8,5		10,0	
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/7,5		0,1	
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/7,5		0,5	
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/7,5	Ce^{3+}	1,0	7,5
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5		5,0	
$Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5		10,0	
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/6,5		0,1	
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/6,5		0,5	
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	Ce^{3+}	1,0	6,5
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/6,5		5,0	
$Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/6,5		10,0	
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	Eu^{3+}	1,0	6,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.5 – Síntese dos HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} e intercalados com os ânions cinamato ou ferulato

Para a obtenção dos HDLs dopados com o íon Ce^{3+} ou Eu^{3+} e intercalados com os ânions cinamato (Cnm^-) ou ferulato foi utilizado o método de troca aniônica. A escolha deste método de síntese se deve ao fato que o método de coprecipitação pode favorecer a complexação dos ânions cinamato ou ferulato aos íons lantanídeos, o que impossibilita a dopagem do HDL e a intercalação dos ânions de interesse. A possibilidade da formação de complexos de cério ou európio com os ânions Cnm^- ou Fel^- está associada ao fato que os íons lantanídeos são ácidos duros, consequentemente, tendem a se coordenar a ligantes que contem flúor, nitrogênio e/ou oxigênio, ou seja, bases duras[115].

Neste trabalho, o HDL precursor obtido pelo procedimento descrito anteriormente foi suspenso em uma solução do sal cinamato de sódio (razão molar Cnm^-/M^{3+} = 5 e/ou 7) ou ferulato de sódio (razão molar Fel^-/M^{3+} = 7). O pH da suspensão resultante foi ajustado em 7

com a adição de uma solução de NaOH 0,2 mol L^{-1} e, em seguida, esta suspensão foi submetida a tratamento hidrotérmico por 24 h a 100 ºC ou agitação por 7 ou 14 dias a temperatura ambiente. No tratamento hidrotérmico, o volume da suspensão utilizado foi equivalente a 70% do volume total do recipiente de teflon do reator de modo a garantir as condições de pressão e temperatura supercríticas. O sólido obtido foi separado por filtração, lavado com água deionizada e etanol, e seco sob pressão reduzida em dessecador na presença de sílica por 24 h. O procedimento experimental utilizado para obtenção dos compostos lamelares está representado na Figura 13.

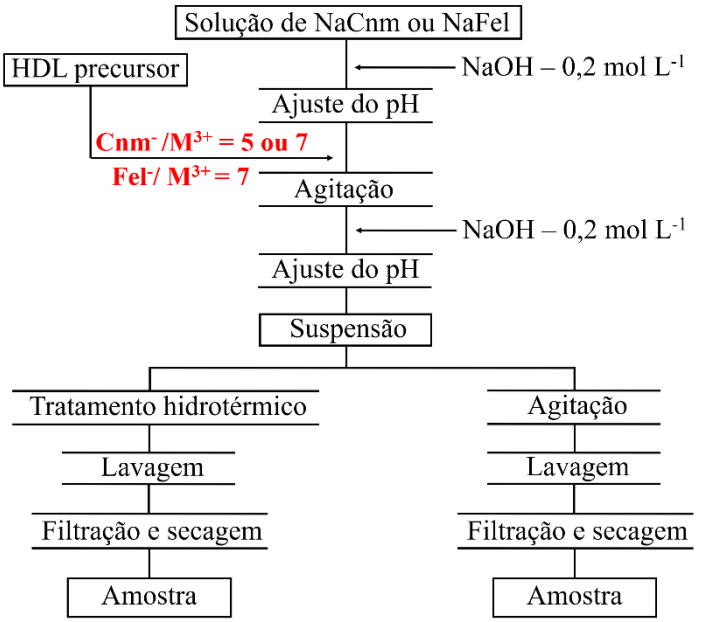


Figura 13: Fluxograma de preparação do HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} e intercalados com os ânions Cnm^- ou Fel^- pelo método de troca aniônica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Adotou-se a seguinte nomenclatura para as amostras obtidas:

$Zn_2Al_{1-x}Ln_X(ânion)_yHDL/z.A$, na qual:

Ln é o íon dopante utilizado, no caso, o íon Ce^{3+} ou Eu^{3+};

x é a quantidade do íon dopante;

ânion é a espécie almejada na região interlamelar, no caso, os ânions Cnm^- ou Fel^-;

y é a igual a razão molar Cnm^-/M^{3+} ou Fel^-/M^{3+};

z é igual ao pH de síntese utilizado para a obtenção do HDL precursor;

A é o método adotado para realizar a intercalação do ânion de interesse, no caso, tratamento hidrotérmico (H) e agitação constante (A).

A Tabela 4 descreve as condições experimentais utilizadas e os respectivos materiais obtidos. Estes materiais foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier,

espectroscopia vibracional de espalhamento Raman, potencial zeta, análises térmicas (TG/DTA), espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa, índice de cor, espectroscopia de fotoluminescência e medidas do fator de proteção solar *in vitro*.

Tabela 4: Condições experimentais e os respectivos HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} intercalados com os ânions Cnm^- ou Fel^-.

Amostra	Quantidade do íon dopante/ at%	Cnm^-/M^{3+} ou Fel^-/M^{3+}	pH	Método de intercalação
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$	5,0	5	8,5	Hidrotérmico
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$	5,0	5	7,5	Hidrotérmico
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$	5,0	5	6,5	Hidrotérmico
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$	1,0	5	6,5	Hidrotérmico
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$	1,0	7	6,5	Hidrotérmico
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$	1,0	7	6,5	Agitação
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$	1,0	7	6,5	Agitação*

*Tempo de agitação igual a 7 dias.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.6- Preparação das formulações cosméticas

Com o intuito de avaliar a capacidade de proteção UV dos materiais lamelares obtidos, estes foram dispersos na fase oleosa da formulação cosmética descrita por Saito et al[116]. Nesta formulação, a fase oleosa é composta pelo álcool cetoestearílico, monoestereato de glicerila, Cosmowax® J, adipato de diisopropila, triglicerides do ácido cáprico e caprílico. Já a fase aquosa é composta pelo propilenoglicol, metilparabeno, propilparabeno, EDTA e água destilada. A preparação das formulações fotoprotetoras consistiu na dispersão dos constituintes da fase oleosa sobre os constituintes da fase aquosa sob agitação constante até a formação de um creme viscoso. As formulações cosméticas obtidas foram caracterizadas por medidas do fator de proteção solar (FPS) *in vitro*. As porcentagens em massa dos materiais lamelares e dos sais NaFel e NaCnm presentes nas formulações estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Porcentagens em massa ($m_{amostra}/m_{total}$) dos materiais lamelares e dos sais NaFel e NaCnm e as massas totais das formulações (m_{total}).

Formulação	$\mathbf{M_{amostra}/M_{total}}$ **/ %**	$\mathbf{M_{total}}$ **/ g**
$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$	5,0	5
$Zn_5(OH)_8(Fel)_3/P$	5,0	5
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$	5,0	5
NaFel/1	1,8	5
NaFel/2	0,1	5
Zn_2Al-Cl-HDL/7,5	2,9	3,5
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5	2,9	3,5
$Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5	2,9	3,5
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H	2,9	3,5
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	5	3,5
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A	5	3,5
NaCnm	1,1	3,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3- Caracterizações

3.3.1- Difração de raios X

Os difratogramas dos materiais lamelares foram obtidos tanto em um difratômetro Rigaku RINT 2000 variando o ângulo de incidência de 3º a 70º sob radiação Kα do cobre (1,5418Å, 40 kV, 70 mA) e filtro de Ni, com passo de 0,02°/10s (Laboratório computacional de análises cristalográficas e cristalinas, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Unesp/Araraquara) quanto um difratômetro Shimadzu, modelo XDR 6000, com ânodo de cobre rotatório, variando o ângulo de incidência de 3º a 70º sob radiação Kα do cobre (1,5418Å, 40 kV, 30 mA) e monocromador de grafite, com passo de 0,02°/10s (Laboratório de compósitos e cerâmicas funcionais, Departamento de Química e Bioquímica, Unesp/Presidente Prudente). As amostras na forma de pó foram pulverizadas e espalhadas em suporte de vidro. A caracterização das amostras por difração de raios X permitiu a análise estrutural dos HMLs proporcionando informações referentes à intercalação dos ânions cinamato e/ou ferulato na região interlamelar das matrizes hospedeiras, a dopagem das lamelas com íons Ce^{3+} ou Eu^{3+} e a influência dos diferentes tratamentos na organização estrutural dos materiais.

3.3.2- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros FTIR na região 4000-368 cm^{-1} das amostras trituradas na forma de pó foram registrados em um espectrofotômetro FTIR-Vertex70/Bruker utilizando o acessório de ATR (Attenuated Total Reflection) equipado com cristal de diamante (Laboratório multiusuários de análises químicas, Laboratório I, Instituto de Química, Unesp/Araraquara). Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho forneceram informações tanto das interações existentes entre as espécies aniônicas e os HMLs hospedeiros quanto das interações dos íons Ce^{3+} ou Eu^{3+} com as lamelas dos HDLs.

3.3.3- Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros Raman das amostras trituradas em pó foram coletados em um espectrofotômetro RAMAN Horiba Jobin Yvon LabRAM HR munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 e laser de 623 nm (Laboratório multiusuários de análises químicas, Laboratório II, Instituto de Química, Unesp/Araraquara). De modo semelhante aos espectros FTIR, os espectros Raman proporcionaram informações das interações entre íons dopantes e as lamelas dos HDLs e das interações hóspede-hospedeiros nos materiais.

3.3.4- Potencial zeta

As medidas foram feitas, em triplicatas, no equipamento Zetasizer Nano ZS-Malvern utilizando célula padrão DTS 1070, índice de refração igual a 1,5, índice de absorção igual a 0,01 e constante dielétrica igual a 78,5 (Laboratório de materiais magnéticos e colóides, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Unesp/Araraquara). As amostras foram dispersas em água deionizada. As medidas de potencial zeta possibilitaram investigar a natureza eletrostática da superfície das amostras favorecendo a compreensão das interações superficiais dos HMLs.

3.3.5 – Análise térmica

A aquisição dos dados de análise térmica foi feita tanto em um equipamento TA Instruments modelo SQ600 (Laboratório de gestão e caracterização de resíduos sólidos, Departamento de Física, Química e Biologia, Unesp/Presidente Prudente) quanto em um equipamento TA Instruments modelo SDT 2960 (Laboratório de análise térmica Ivo Giolito, Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Unesp/Araraquara) utilizando cadinho de α-alumina. As condições empregadas para a realização das medidas foram taxa de

aquecimento de 10°C min^{-1} a partir da temperatura ambiente até 1000 °C sob atmosfera de ar com vazão de 50 mL min^{-1}. As análises térmicas proporcionaram o entendimento dos mecanismos de decomposição térmica dos HMLs bem como forneceram informações sobre a composição química destes materiais.

3.3.6 – Medidas de temperatura de decomposição

As temperaturas de decomposição do cinamato de sódio e do ferulato de sódio foram obtidas em um equipamento de ponto de fusão Microquímica, modelo MQAPF-301, utilizando taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} sob atmosfera de ar (Laboratório de organometálicos III, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Unesp/Araraquara). As medidas de temperatura de decomposição dos sais juntamente com os dados de análise térmica dos materiais possibilitaram a avaliação da estabilidade térmica dos ânions Fel^- ou Cnm^-.

3.3.7 – Índice de cor

Os índices de cor das amostras em pó foram obtidos no espectrofotômetro Colorímetro KONICA MINOLTA - modelo CM-2500d, utilizando o branco do equipamento como padrão de cor (Laboratório de materiais luminescentes, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Unesp/Araraquara). Os índices de cor forneceram informações sobre as cores das amostras proporcionando a análise dos aspectos estéticos necessários para o uso destes materiais como potenciais filtros solares.

3.3.8 – Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa das amostras em pó foram registrados na região espectral de 200-800 nm utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo LAMBDA 1050 UV-VIS-NIR equipado com uma esfera de integração Spectralon 150 mm (Laboratório multiusuários de análises químicas, Laboratório I, Instituto de Química, Unesp/Araraquara) e/ou um espectrofotômetro Cary, modelo 500 Scan UV-VIS-NIR VARIAN equipado com acessório de reflectância difusa (Laboratório de materiais fotônicos, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Unesp/Araraquara). O padrão branco utilizado como referência foi o óxido de magnésio. Nos espectros de reflectância difusa das amostras, a região espectral de 200 a 250 nm encontra-se no limite de detecção dos espectrofotômetros.

Os espectros de absorção na região espectral do UV-VIS foram obtidos a partir do espectro de reflectância difusa usando a aproximação de Kubelka-Munk[117]. A função de Kubelka-Munk é definida como:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{4R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \qquad (1)$$

na qual R'_{∞} é a razão entre a reflectância difusa relativa da amostra e do padrão branco. A função de Kubelka-Munk é uma função matemática que descreve quantitativamente a relação entre a absorção e o espalhamento, ou seja, é a razão entre os coeficientes de absorção molar (k) e espalhamento (s) da amostra, isto é, $f(R'_{\infty}) = k/s$. Os espectros de reflectância difusa e de absorção propiciaram informações referentes a capacidade de absorção da radiação UV nas diferentes regiões UVA e UVB pelos materiais, o que permitiu avaliar o potencial de proteção UV.

3.3.9 – Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão e de excitação foram registrados em um espectrofotômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, com fonte de irradiação de lâmpada de xenônio contínua de 450 W e fotomultiplicadora Hammamatsu R928 (Laboratório multiusuários de análises químicas, Laboratório II, Instituto de Química, Unesp/Araraquara). As medidas de luminescência foram realizadas com passo de propagação de 0,1 nm, tempo de integração de 1s e comprimentos de onda de excitação e de emissão e fendas de excitação e de emissão fixados de acordo com as características da luminescência das amostras. A caracterização do HDL dopado com Eu^{3+} por espectroscopia de fotoluminescência proporcionou informações referentes às propriedades luminescentes bem como a análise do ambiente químico dos íons Eu^{3+} nos HDLs.

3.3.10 – Modelagem molecular

As geometrias moleculares otimizadas dos ânions cinamato e ferulato foram obtidas através de cálculos teóricos. As espécies aniônicas foram inicialmente modeladas no programa Hyperchem utilizando o método de mecânica molecular MM+. As coordenadas dos átomos obtidas no Hyperchem servem com dados de entrada para otimização da geometria através de cálculos semi-empíricos utilizando o modelo Sparkle/AM1/RM1 implementado no programa MOPAC2016. As linhas de comando utilizadas no programa MOPAC2016 foram: BFGS, XYZ, SPARKLE, AM1 ou RM1, GNORM=0, PRECISE, CHARGE=-1, as quais definem as condições e/ou parâmetros empregados nos cálculos semi-empíricos que foram efetuados com

base nas coordenadas dos átomos das espécies moleculares. A visualização da geometria molecular otimizada é feita no programa Gabedit® e as propriedades intrínsecas calculadas são armazenadas em um arquivo em formato txt. As dimensões moleculares e as propriedades intrínsecas dos ânions ferulato e cinamato juntamente com os resultados de DRX, FTIR e Raman possibilitaram estimar as possíveis formas de organização destes ânions na região interlamelar dos HMLs.

3.3.11 – Medidas do fator de proteção solar *in vitro*.

O fator de proteção solar das formulações foi obtido a partir de seus espectros de absorção usando o método de avaliação do FPS in vitro[118,119], o qual é definido por:

$$FPS = \frac{\int_{290}^{400} E(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_{2900}^{400} E(\lambda)S(\lambda)T(\lambda)d\lambda} \qquad (2)$$

Na equação (2), $T(\lambda)$ corresponde à transmitância difusa da amostra em função do comprimento de onda e os limites de integração referem-se à combinação das regiões espectrais do UVB e UVA. Enquanto, $E(\lambda)$ é o espectro da ação eritematosa na pele e $S(\lambda)$ é a irradiância espectral da radiação solar terrestre sob condições definidas pela organização internacional de normalização[120]. Para a determinação do FPS *in vitro* das formulações foram obtidos filmes fotoprotetores a partir do espalhamento destas emulsões no substrato Transpore® tape, sendo este substrato escolhido devido a sua transparência na região espectral de interesse[118,119] e a sua porosidade mimetizar a da pele humana[118]. A quantidade de formulação utilizada para a obtenção dos filmes fotoprotetores foi 2,00 ± 0,1 mg cm^{-2}. Os espectros de absorção dos filmes na região espectral de 250-800 nm foram feitos, em quintuplicata, no espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo LAMBDA 465 (Laboratório de materiais magnéticos e colóides, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Unesp/Araraquara). As medidas de FPS *in vitro* forneceram informações referentes ao desempenho de proteção UV dos materiais quando dispersos em formulação cosmética.

4- Resultados e Discussão

4.1- HSLs intercalados com ânions ferulatos

Comparando o difratograma da matriz lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ com a ficha cristalográfica JCPDS-PDF n° 72-627 referente ao hidroxinitrato de zinco (estrutura monoclínica e grupo espacial C2/m) e a HSLs de estrutura lamelar semelhante[94,95,96,97,99] constata-se a formação de um material lamelar com organização estrutural em relação ao empilhamento das lamelas (Figura 14).

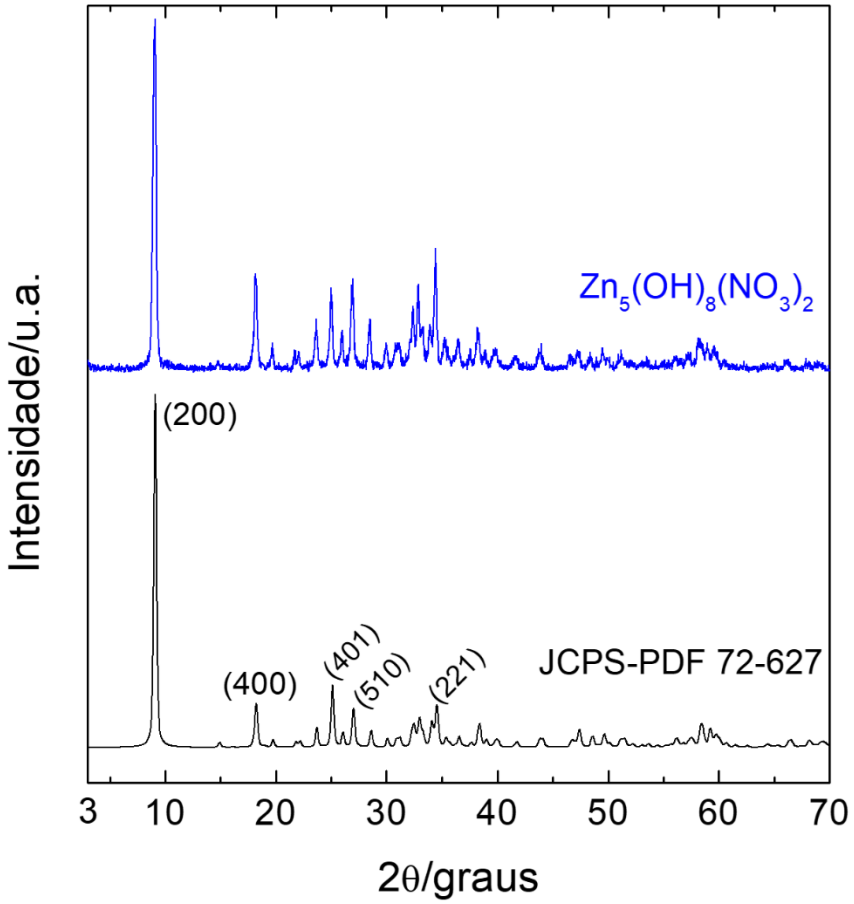


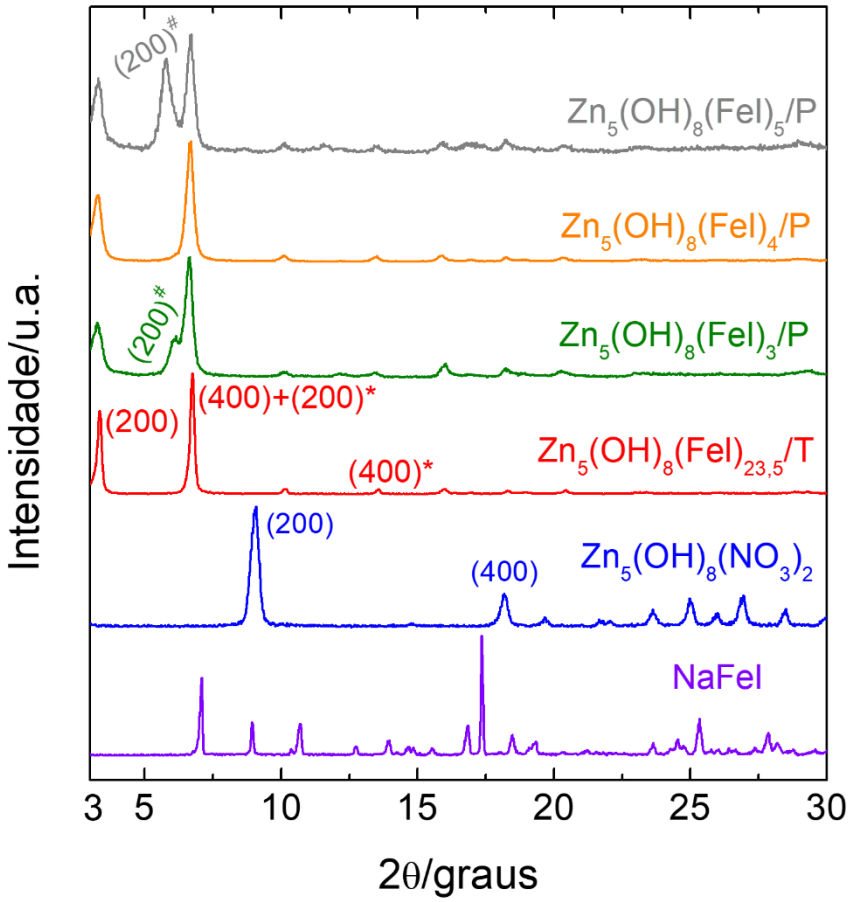
Figura 14: Difratograma da matriz lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e da ficha JCPDS-PDF n°72-627.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A capacidade de troca iônica dos HSLs do tipo hidroxinitrato de zinco permite a intercalação de espécies aniônicas de interesse na região interlamelar, portanto, a identificação e indexação das reflexões características da matriz lamelar é fundamental para constatar modificações estruturais provenientes da intercalação destes ânions no espaço interlamelar.

Em geral, este tipo de HSL apresenta reflexões basais (h00) localizadas em regiões menores que 40° em 2θ [95], as quais estão relacionadas ao empilhamento das lamelas. Portanto, estas reflexões harmônicas estão diretamente associadas à distância basal[60] (distância entre

lamelas consecutivas). Já as demais reflexões características do material lamelar são denominadas de reflexões não basais e estão relacionadas à estrutura das lamelas.

Nos difratogramas das amostras, a existência de reflexões basais (Figura 15) e a presença de reflexões não basais (Figura 16) típicas do hidroxinitrato de zinco mostram a formação de HSLs. Além disso, constata-se que as reflexões basais destes materiais estão deslocadas para menores valores de 2θ quando comparadas as da matriz lamelar. Este deslocamento indica o aumento da distância basal causado pela intercalação de ânions ferulato no espaço interlamelar dos HSLs. A distância interplanar da reflexão basal d_{200} e os valores de distância basal bem como o espaçamento interlamelar das amostras encontram-se na Tabela 6.



*, # Fases cristalinas distintas.

Figura 15: Difratogramas das amostras $Zn_5(OH)_8(FeI)_{23,5}$/T, $Zn_5(OH)_8(FeI)_3$/P, $Zn_5(OH)_8(FeI)_4$/P, $Zn_5(OH)_8(FeI)_5$/P, da matriz lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e do sal ferulato de sódio na região de 3-30°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

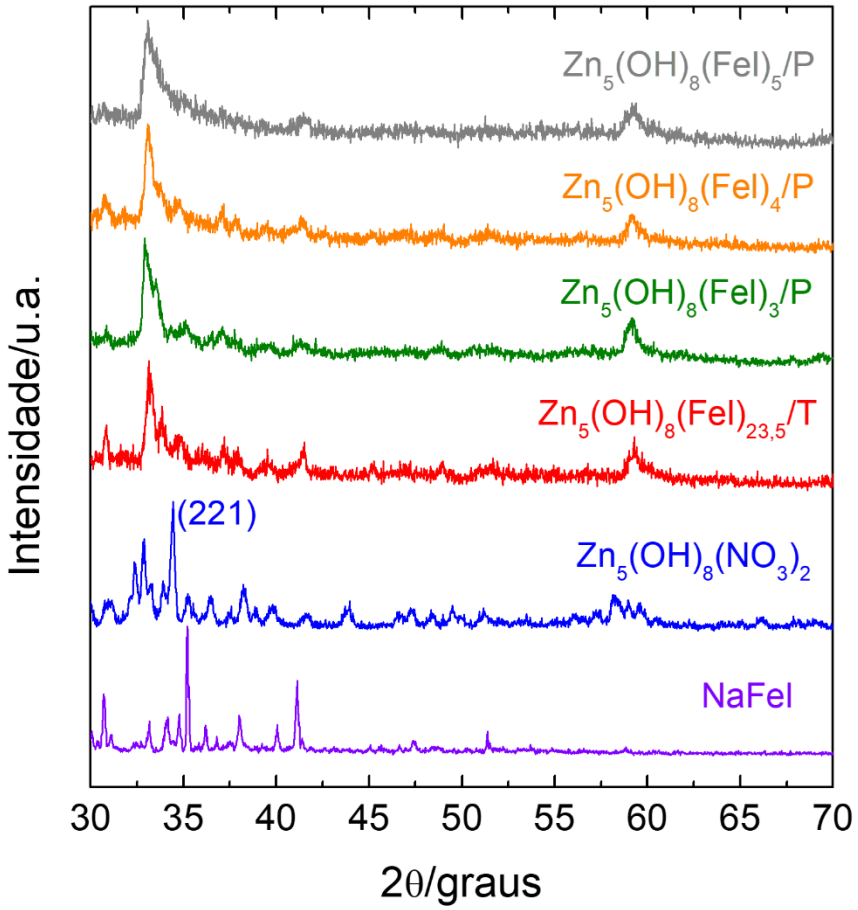


Figura 16: Difratogramas das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P, da matriz lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e do sal ferulato de sódio na região de 30-70°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6: Valores da distância interplanar d_{200}, distância basal e espaçamento interlamelar dos HSLs intercalados com ânions ferulato e da matriz lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$.

Amostra	d_{200}/Å	Distância basal/Å	Espaçamento interlamelar/Å
$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$	9,74	9,74	-
$Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T	26,30/13,08[a]	26,17/13,05[a]	16,17/3,05[a]
$Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P	27,10/14,35[b]/13,27[a]	26,54/14,48[b] /13,19[a]	16,54/4,48[b] /3,19 [a]
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P	26,94/13,23[a]	26,45/13,17[a]	16,45/3,17[a]
$Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P	26,77/15,24[b] /13,15[a]	26,37/15,27[b] /13,12[a]	16,37/5,27[b]/3,12[a]
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10	26,94/15,40[b] /13,31[a]	26,48/15,33[b] /13,23[a]	16,48/5,33[b]/3,23[a]
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U20	25,83/14,98[b] /13,00[a]	25,99/15,14[b] /13,03[a]	15,99/5,14[b]/3,03[a]
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U30	26,61/15,29[b] /13,27[a]	26,44/15,28[b] /13,17[a]	16,44/5,28[b]/3,17[a]

a,b - HSLs com estruturas lamelares distintas.
Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante ressaltar que a distância basal dos HSLs é obtida a partir das distâncias interplanares (d_{hkl}) de suas respectivas reflexões basais, enquanto, o espaçamento interlamelar é determinado pela diferença entre o valor da distância basal e o valor da espessura da lamela

do material. No caso dos HSLs do tipo hidroxinitrato de zinco, a espessura das lamelas é equivalente à soma da altura de cada sítio tetraédrico das lamelas (2,6 Å) e da espessura da lamela da brucita (4,8 Å)[121], portanto, a espessura da lamela neste tipo de HSL é igual 10,0 Å. Este valor de espessura considera que a densidade de carga e a estrutura das lamelas permanecem intactas após a intercalação[99] e as interações da espécie aniônica no espaço interlamelar são de natureza eletrostática e/ou intermoleculares[62].

Na matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, os íons nitrato encontram-se na região interlamelar organizados em um arranjo de monocamada perpendicular às lamelas[60,62] (Figura 6). Este arranjo é resultante das ligações de hidrogênio existentes entre dois átomos de oxigênio do íon nitrato com a molécula de água constituinte da lamela e da ligação de hidrogênio entre o terceiro átomo de oxigênio do íon NO_3^- com o grupo hidroxila da lamela[62]. Já nas amostras, os ânions ferulato intercalados estão organizados na região interlamelar do HSL de maneira distinta aos íons nitrato, pois a estrutura molecular e eletrônica do íon ferulato permite inúmeras possibilidades de interações no espaço interlamelar, as quais podem promover distorções e/ou modificações na estrutura das lamelas. Portanto, a intercalação dos ânions ferulato propicia o aumento da distância basal (Tabela 6) bem como modificações estruturais das lamelas do HSL.

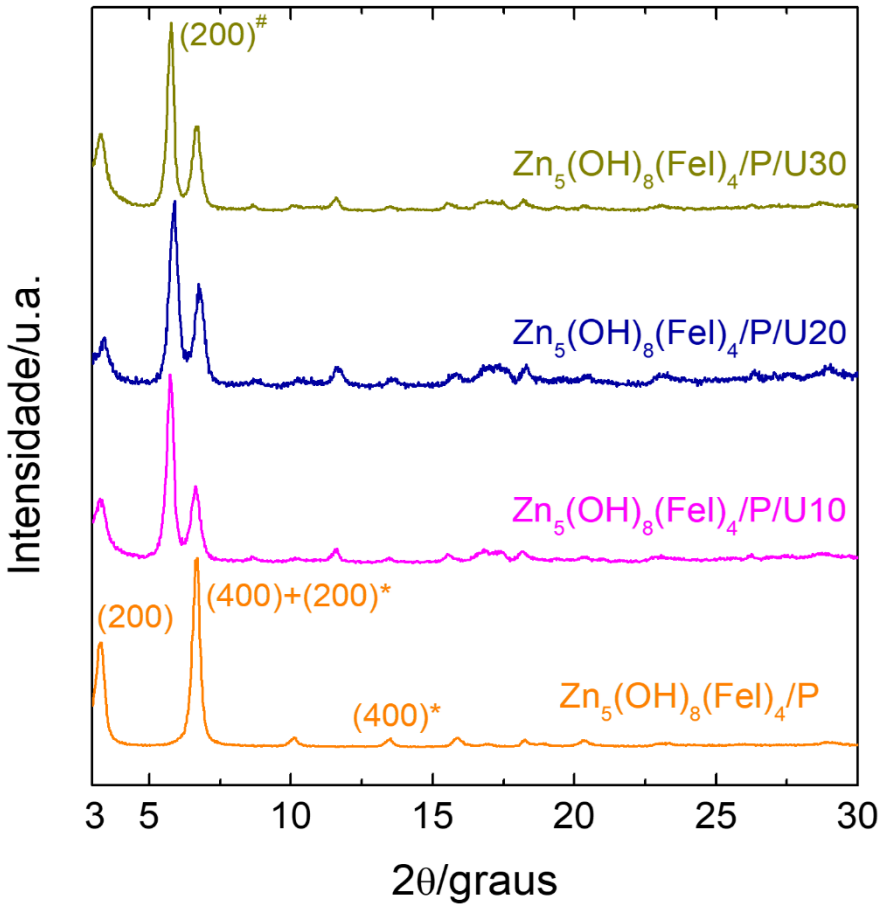
Independentemente do método de síntese e/ou razão Zn^{2+}/Fel^- utilizada, verifica-se que as amostras são compostas por uma mistura de fases de HSLs (Figura 15), as quais se diferenciam entre si devido à organização das espécies químicas na região interlamelar (Tabela 6). No entanto, a razão molar Zn^{2+}/Fel^- é um fator determinante na formação de HSLs com estruturas lamelares diferentes, pois as quantidades de íons Zn^{2+} e Fel^- presentes no meio reacional influenciam diretamente a formação estrutural das lamelas e a organização dos ânions no espaço interlamelar.

Com o intuito de investigar a influência do tratamento do ultrassom na estrutura lamelar dos HSLs intercalados com ânions ferulato, a amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$ foi submetida a este tratamento em diferentes intervalos de tempo. A escolha da amostra se deve ao menor número de fases de HSLs presentes em sua composição e ao tempo de síntese.

O tratamento sob ultrassom é amplamente utilizado em compostos lamelares com a finalidade de desenvolver materiais com dimensões reduzidas e/ou ultrafinas[58,122], isto é, materiais 2D. O interesse crescente no desenvolvimento de materiais 2D está relacionado às suas propriedades físico-químicas singulares, as quais são oriundas do confinamento dos elétrons em duas dimensões e da espessura atômica[123]. Além da possibilidade de obtenção de materiais 2D, o tratamento de ultrassom, de modo semelhante a tratamentos térmicos[60,64,66],

pode proporcionar alterações na cristalinidade e morfologia dos materiais bem como a formação de novas estruturas lamelares.

Nos difratogramas dos materiais submetidos ao tratamento de ultrassom (Figura 17 e Figura 18), a existência de reflexões basais indica que os HSLs não estão esfoliados, pois a esfoliação consiste na fragmentação do empilhamento das lamelas do material[122] de modo a proporcionar a formação de estruturas com dimensões reduzidas e/ou ultrafinas. Além disso, verifica-se que este tratamento também não causa a decomposição dos materiais lamelares.



*, # Fases cristalinas distintas.

Figura 17: Difratogramas 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°/2θ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

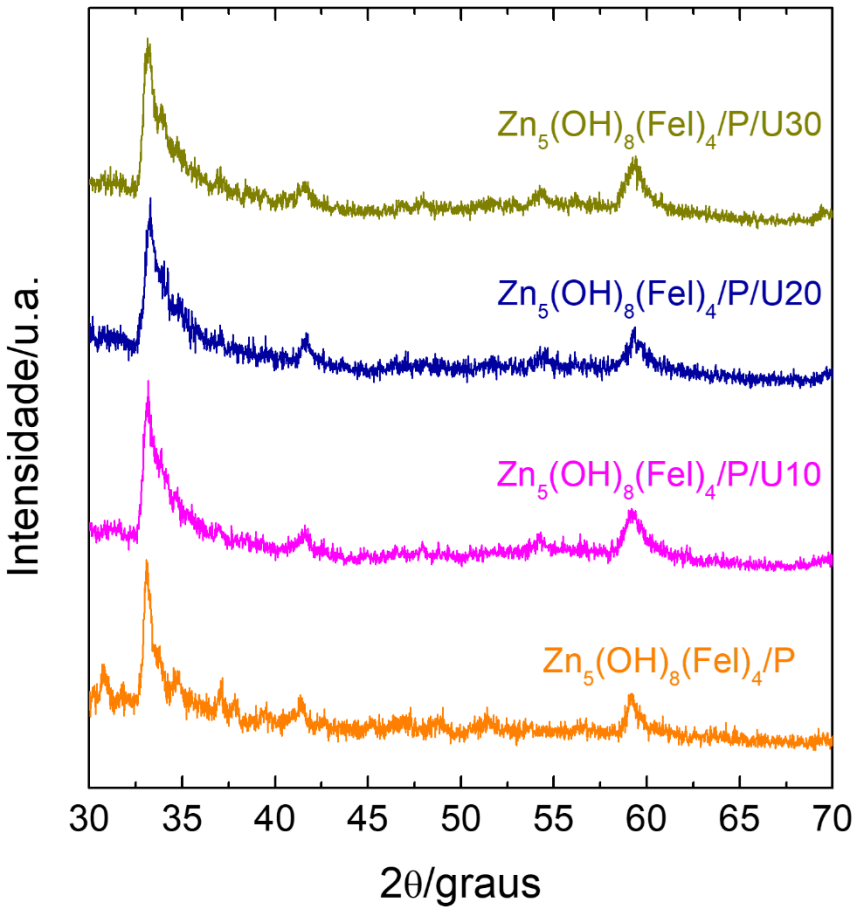


Figura 18: Difratogramas das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U20$ e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U30$ na região de 30-70°/2θ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, o tratamento de ultrassom independentemente do tempo utilizado proporciona o aparecimento de novas reflexões basais (Figura 17), as quais estão associadas à formação de um HSL com estrutura lamelar diferente dos HSLs presentes na composição da amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$. Ademais, a nova fase de HSL observada nos materiais após o tratamento é a mesma identificada na amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_5/P$ (Figura 15). Tal fato mostra que o efeito de cavitação proveniente do tratamento de ultrassom[124] proporciona um mecanismo de organização dos ânions no espaço interlamelar semelhante ao dos HSLs sintetizados na razão molar Zn^{2+}/Fel^- igual a 5.

O entendimento das possíveis interações superficiais dos HSLs em um determinado meio de dispersão, por exemplo em uma formulação cosmética, é de suma importância para o desenvolvimento de produtos fotoprotetores com estabilidade coloidal. Nesta perspectiva, o potencial zeta auxilia na compreensão das interações superficiais dos HSLs, pois permite avaliar a natureza eletrostática da superfície[125] dos materiais lamelares.

Analisando os valores de potencial zeta (Tabela 7) verifica-se que os HSLs intercalados com ânions Fel^- possuem potenciais menores que o da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$. Esta diminuição

dos valores de potencial zeta está associada tanto às interações interlamelares quanto às interações superficiais dos ânions Fel^- com os HSLs hospedeiros. O comportamento observado é similar aos descritos para hidroxicloretos de zinco intercalados com diferentes ânions[126].

O valor de potencial zeta da amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T mostra que o material apresenta superfície carregada negativamente, o que evidencia uma maior quantidade de íons ferulato adsorvidos no HSL. Tal fato indica que o método de troca aniônica favorece a adsorção dos ânions Fel^- em relação ao método de precipitação devido à quantidade em excesso de ferulato utilizada.

Já os demais HSLs intercalados com ânions ferulato possuem superfície carregada positivamente, no entanto, observa-se que os valores de potencial zeta destes materiais variam dependendo da razão Zn^{2+}/Fel^- e do tempo de tratamento de ultrassom utilizado. Esta variação evidencia que a proporção existente entre as diferentes fases de HSLs que constituem os materiais limita a quantidade de ânions Fel^- adsorvidos influenciando o potencial zeta e, consequentemente, determinam a carga superficial do material lamelar.

Tabela 7: Valores de potencial zeta dos HSLs intercalados com ânions ferulato, da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e do sal NaFel.

Amostra	Potencial Zeta/mV
$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$	32,5 ± 1,03
NaFel	-9,4 ± 0,02
$Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T	-2,0 ± 0,19
$Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P	4,6 ± 0,02
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P	11,8 ± 0,40
$Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P	6,5 ± 0,18
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10	12,4 ± 0,15
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U20	11,3 ± 0,15
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U30	9,0 ± 0,17

Fonte: Elaborada pelo autor.

No espectro vibracional da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ (Figura 19) observa-se uma banda fina em torno de 3576 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H referente aos grupos hidroxilas que constituem as lamelas[95,127]. Além disso, verifica-se a presença de bandas em aproximadamente 3468 e 3292 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos da ligação O-H correspondentes aos grupos hidroxilas de moléculas de água e aos grupos hidroxilas ligados a íons nitrato, respectivamente[127].

O espectro vibracional da matriz lamelar exibe também bandas com máximo em torno de 1369 e 1015 cm^{-1}, as quais são atribuídas ao estiramento antissimétrico e simétrico da ligação

O-N-O[128] correspondentes a íons nitrato intercalados e/ou adsorvidos. Estas bandas são características de íons nitrato que apresentam grupo pontual D_{3h}[128], portanto, os ânions nitrato contidos na matriz estão interagindo com as lamelas através de interações eletrostáticas e/ou forças intermoleculares[95,127]. Por fim, o espectro IV da matriz apresenta bandas na região de 632 - 386 cm^{-1} atribuídas as ligações O-Zn[127].

Já o espectro IV do ferulato de sódio (Figura 19) apresenta bandas características do anel aromático de ácidos hidroxicinâmicos (1595, 1450, 1425 e 1215 cm^{-1})[129,130] bem como bandas típicas do grupo carboxilato (1539 e 1379 cm^{-1})[131]. Além disso, constata-se a presença de bandas em torno 1165 e 1032 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos da ligação C-O referente ao fenol e ao grupo metóxi, respectivamente[131]. As principais bandas do ferulato de sódio e suas respectivas atribuições[131] encontram-se no Apêndice A.

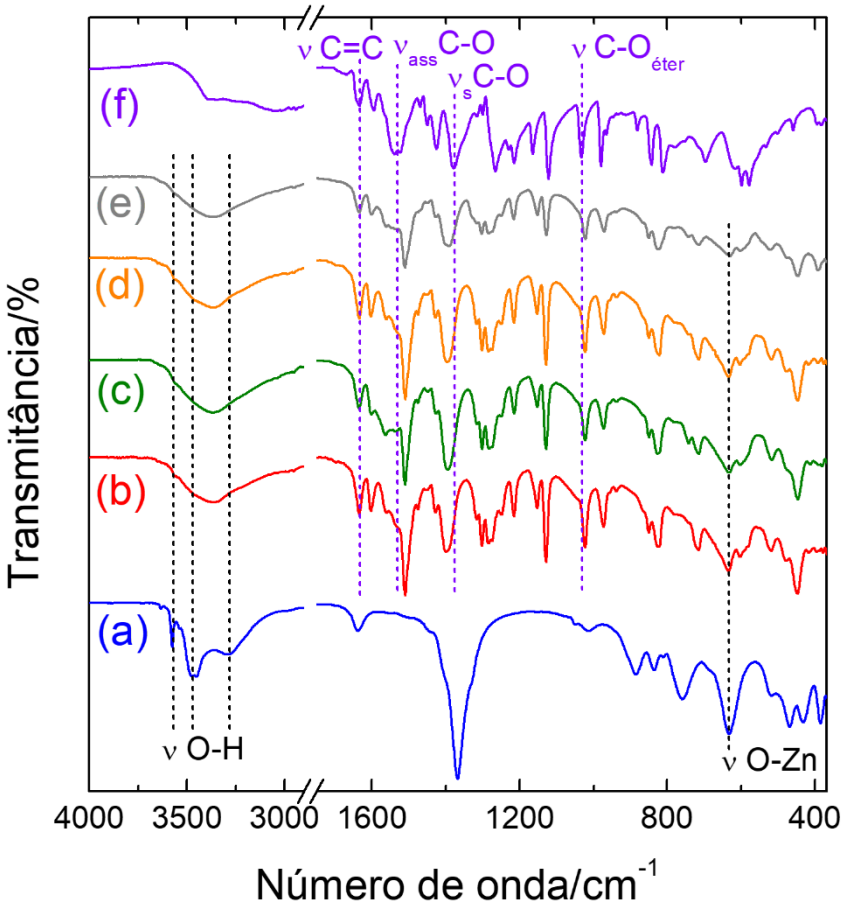


Figura 19: Espectros IV correspondentes a (a) matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, (b) $Zn_5(OH)_8(Fel)_{2,3,5}$/T (c) $Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P, (d) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P, (e) $Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P e (f) ferulato de sódio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos espectros IV das amostras (Figura 19 e Figura 20) observa-se a existência de bandas típicas da matriz HSL, como o estiramento da ligação O-H e os estiramentos das ligações O-Zn, e de bandas características do ânion ferulato, como o estiramento da ligação $C=C_{alceno}$ (1634 cm^{-1}) e o estiramento da ligação $C=C_{anel}$ (1425 cm^{-1}). As principais bandas dos HSLs

intercalados com ânions ferulato e suas respectivas atribuições[127,131] estão descritas no Apêndice A.

No entanto, somente a existência destas bandas não indica a associação entre o ânion Fel^- e o HSL hospedeiro. Assim, as interações do ânion Fel^- com as lamelas e/ou demais ânions ou moléculas de água presentes na região interlamelar podem ser comprovadas pela sobreposição e alargamento de bandas atribuídas ao estiramento da ligação O-H bem como pelo deslocamento de bandas referentes ao grupo carboxilato e metóxi do ânion intercalante quando comparadas com as do sal ferulato de sódio. As interações das lamelas do HSL hospedeiro com o ânion Fel^- também podem ser evidenciadas pela perda de intensidade relativa e/ou desaparecimento da banda situada em aproximadamente 3576 cm^{-1}, a qual é atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas constituintes das lamelas[95,127].

Além disso, as bandas situadas na região de 550-368 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos da ligação O-Zn das amostras encontram-se deslocadas quando comparadas com as da matriz lamelar. Estes deslocamentos indicam novamente interações da espécie aniônica com o HSL hospedeiro, pois os ânions Fel^- estão interagindo com os íons metálicos, moléculas de água e/ou grupos hidroxilas constituintes das lamelas.

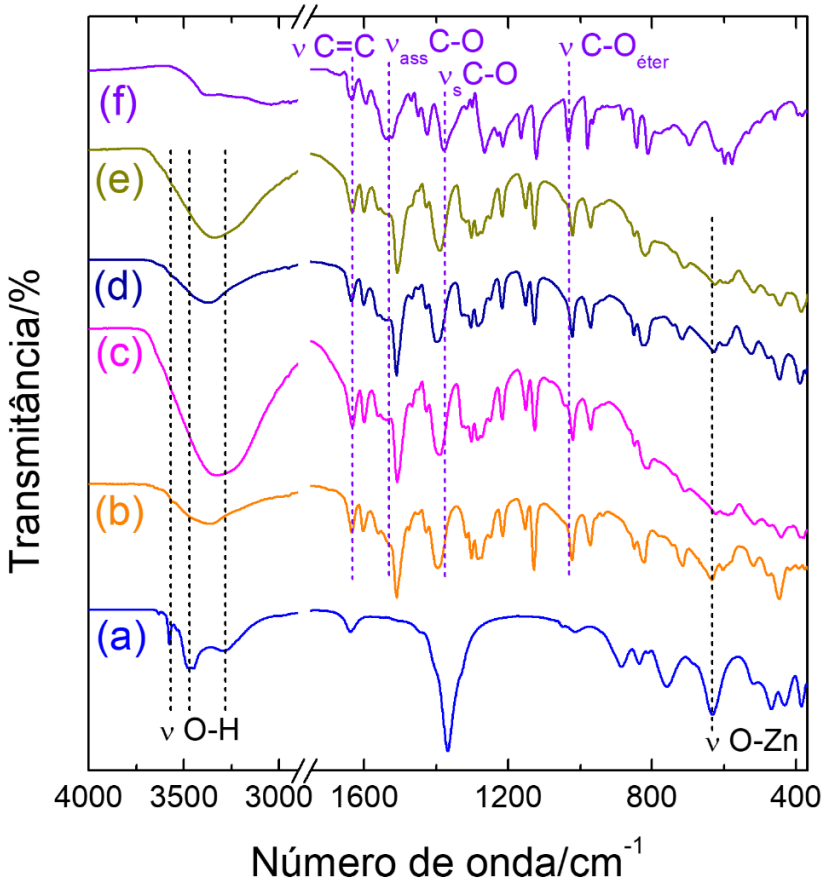


Figura 20: Espectros IV da (a) matriz lamelar, (b) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$, (c) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$, (d) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U20$ e (e) $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U30$ e (f) ferulato de sódio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os grupos carboxilatos dos ânions ferulato podem se coordenar a íons metálicos de diferentes formas, sendo que a diferença entre os valores das frequências do estiramento antissimétrico e simétrico da ligação COO^- ($\Delta\nu = \nu_{ass} - \nu_s$) fornece informações sobre o modo de coordenação[128], tendo como referência o valor de $\Delta\nu$ da espécie aniônica de interesse, isto é, o sal NaFel. Deste modo, é proposto que:

1) Quando o grupo carboxilato se coordena ao metal através do modo quelato bidentado, este apresenta valores de $\Delta\nu$ muito menores que o valor do composto iônico;

2) Quando o grupo carboxilato se coordena ao metal através do modo bidentado em ponte, este possui valores de $\Delta\nu$ próximos ao valor do composto iônico;

3) Quando a coordenação ocorre pelo modo monodentado, os valores de $\Delta\nu$ são muito maiores que o valor do composto iônico.

De acordo com os valores de $\Delta\nu$ obtidos para os HSLs intercalados com ânions ferulato (Tabela 8), constata-se que os grupos carboxilatos estão coordenados de modo quelato bidentado, bidentado em ponte e/ou monodentado aos íons Zn^{2+} constituintes das lamelas. Isto indica que os ânions ferulato interagem de modos distintos com as lamelas do HSL, o que resulta em diferentes arranjos espaciais da espécie aniônica na região interlamelar. Além disso, verifica-se que em cada amostra os grupos carboxilatos se coordenam aos íons metálicos das lamelas através de dois modos de coordenação distintos.

Tabela 8: Diferença entre os valores do estiramento antissimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_s) da ligação COO^- do grupo carboxilato dos HSLs intercalados com ânions ferulato e do sal NaFel.

Amostra	**$\Delta\nu$ (ν_{ass}-ν_s)/cm^{-1}**
NaFel	160
$Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T	160/108
$Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P	168/116
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P	166/116
$Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P	168/116
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10	172/118
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U20	164/116
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U30	171/117

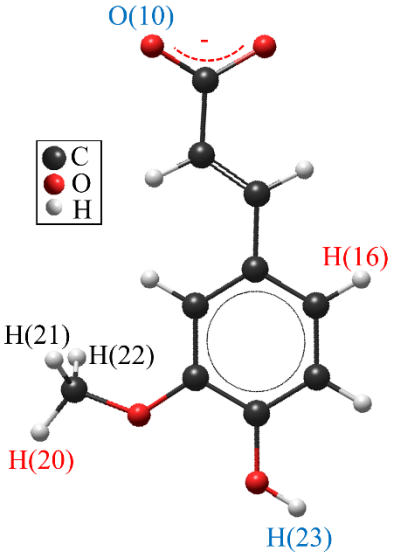
Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, as diferentes fases de HSLs presentes na composição dos materiais, as quais foram constatadas nos resultados de DRX, estão diretamente relacionadas aos modos de coordenação do grupo carboxilato dos ânions Fel^- com os íons Zn^{2+} do HSL hospedeiro. Além disso, a coordenação dos grupos carboxilatos causa alterações no valor da espessura das lamelas

dos HSLs hospedeiros, o que justifica os valores de espaçamentos interlamelares obtidos (Tabela 6).

Comparando os espectros IV das amostras submetidas ao tratamento de ultrassom (Figura 20) com os demais materiais lamelares (Figura 19), é possível observar o alargamento de determinadas bandas, principalmente a banda atribuída ao estiramento da ligação O-H. Tal fato evidencia que o tratamento de ultrassom causa modificações nas interações interlamelares e/ou superficiais do ânion ferulato com as hidroxilas e/ou moléculas de água que formam as estruturas das lamelas. Estes resultados sugerem que o tratamento de ultrassom favorece a quebra e/ou a formação de novas interações entre o HSL e o ânion intercalante, as quais determinam a organização dos ânions Fel^- no espaço interlamelar conforme observado nos resultados de DRX destes materiais.

A fim de estimar as possíveis formas de organização dos ânions Fel^- no espaço interlamelar dos HSLs foi realizado o estudo das propriedades intrínsecas do íon ferulato através de cálculos computacionais utilizando o modelo semi-empírico SPARKLE/AM1 implementado no programa MOPAC 2016. A justificativa para a escolha do método semi-empírico SPARKLE/AM1 é a obtenção de resultados consistentes e confiáveis em um curto intervalo de tempo[132]. As propriedades intrínsecas e a geometria optimizada do ânion ferulato encontram-se na Figura 21.



Ânion Ferulato – $C_{10}H_9O_4^-$

Grupo pontual	C_1
Calor de Formação	-638,4 kJ mol^{-1}
Momento dipolar	17,3 debye
Massa molar	193,2 g mol^{-1}
Área	222,1 $Å^2$
Volume	223,8 $Å^3$
Dimensões moleculares	H(23)-O(10) = 9,4 Å H(20)-H(16) = 7,1 Å H(21)-H(22) = 1,8 Å

Figura 21: Geometria optimizada e propriedades intrínsecas do ânion Fel^- obtidas pelo modelo SPARKLE/AM1.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nas dimensões do ânion Fel^- (1,8 x 7,1 x 9,4 Å) e nos valores de espaçamento interlamelar das amostras (Tabela 6) juntamente com as interações hóspede-hospedeiro constatadas nos resultados de FTIR para estes materiais, sugere-se que o ânion ferulato se organiza em arranjos de mono e/ou bicamadas na região interlamelar dos HSLs (Figura 22;

Figura 23) considerando que a intercalação causa modificações estruturais nas lamelas das matrizes hospedeiras e alterações conformacionais do ânion ferulato.

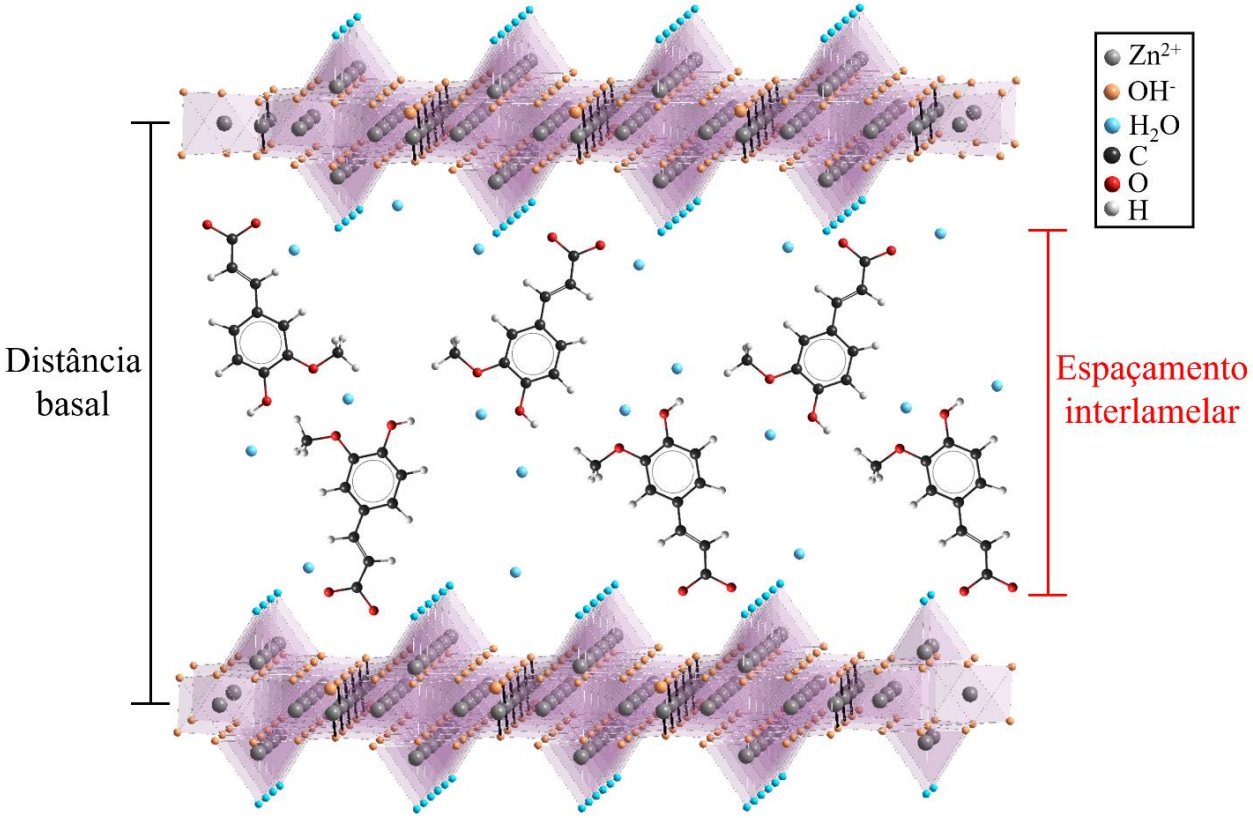


Figura 22: Representação esquemática do possível arranjo de bicamada dos ânions Fel$^-$ no espaço interlamelar dos HSLs.

Fonte: Elaborada pelo autor.

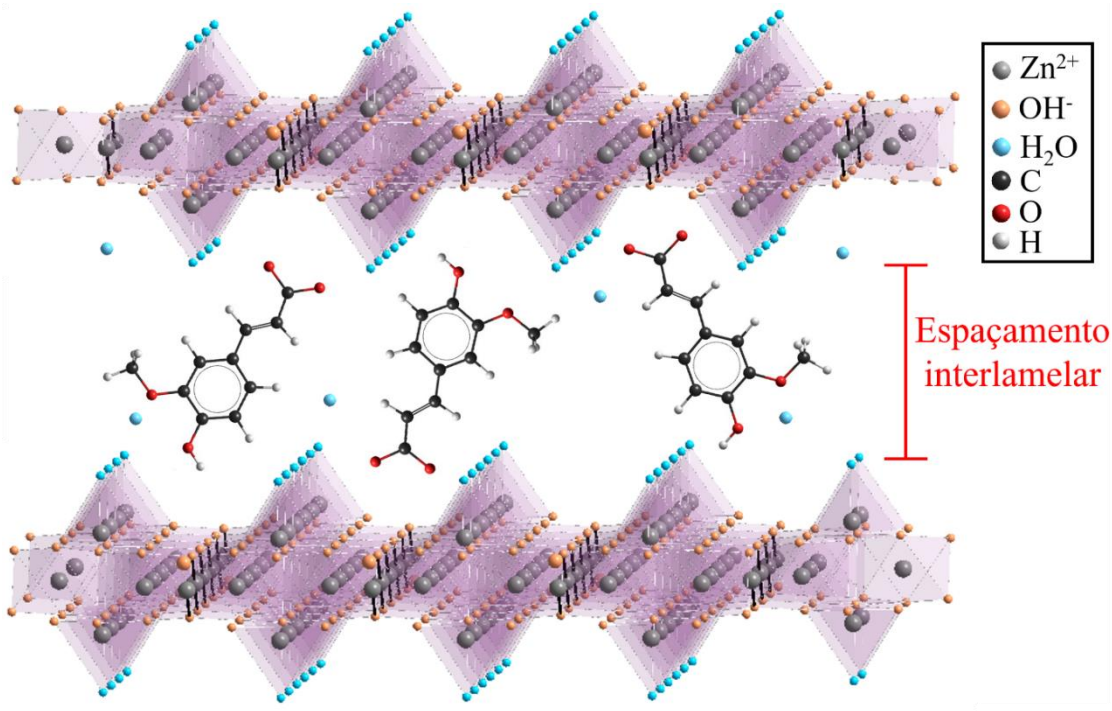


Figura 23: Representação esquemática do possível arranjo de monocamada dos ânions Fel$^-$ no espaço interlamelar dos HSLs.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos arranjos de bicamada (Figura 22), os grupos carboxilatos dos ânions Fel^- provavelmente interagem com as lamelas positivas, enquanto, os demais grupos da molécula interagem entre si e/ou com moléculas de água no espaço interlamelar. Já nos arranjos de monocamada (Figura 23), os grupos polares do ânion Fel^- interagem com as lamelas através de ligações e/ou forças intermoleculares, as quais causam possíveis distorções na estrutura da molécula modificando suas dimensões. Portanto, os valores distintos de espaçamento interlamelar para o arranjo de monocamada estão diretamente relacionados à conformação adquirida pelo ânion no espaço interlamelar.

A aparência estética de produtos fotoprotetores, principalmente de formulações cosméticas, é de grande relevância para a sua utilização e comercialização[133]. Deste modo, a cor dos filtros solares é uma propriedade óptica a ser considerada no desenvolvimento de produtos de proteção de solar.

No diagrama de cor das amostras (Figura 24), observa-se que a matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ possui cor branca enquanto os HSLs intercalados com ânions ferulato apresentam cor branca amarelada igual ao ferulato de sódio. Já na escala de brilho, verifica-se que a matriz hospedeira, o sal NaFel e os materiais apresentam valores de luminosidade acima de $L^*=80$, o que indica que estes possuem cores claras. Portanto, o uso dos HSLs intercalados com ânions Fel^- como potenciais filtros solares não comprometem a estética do produto fotoprotetor.

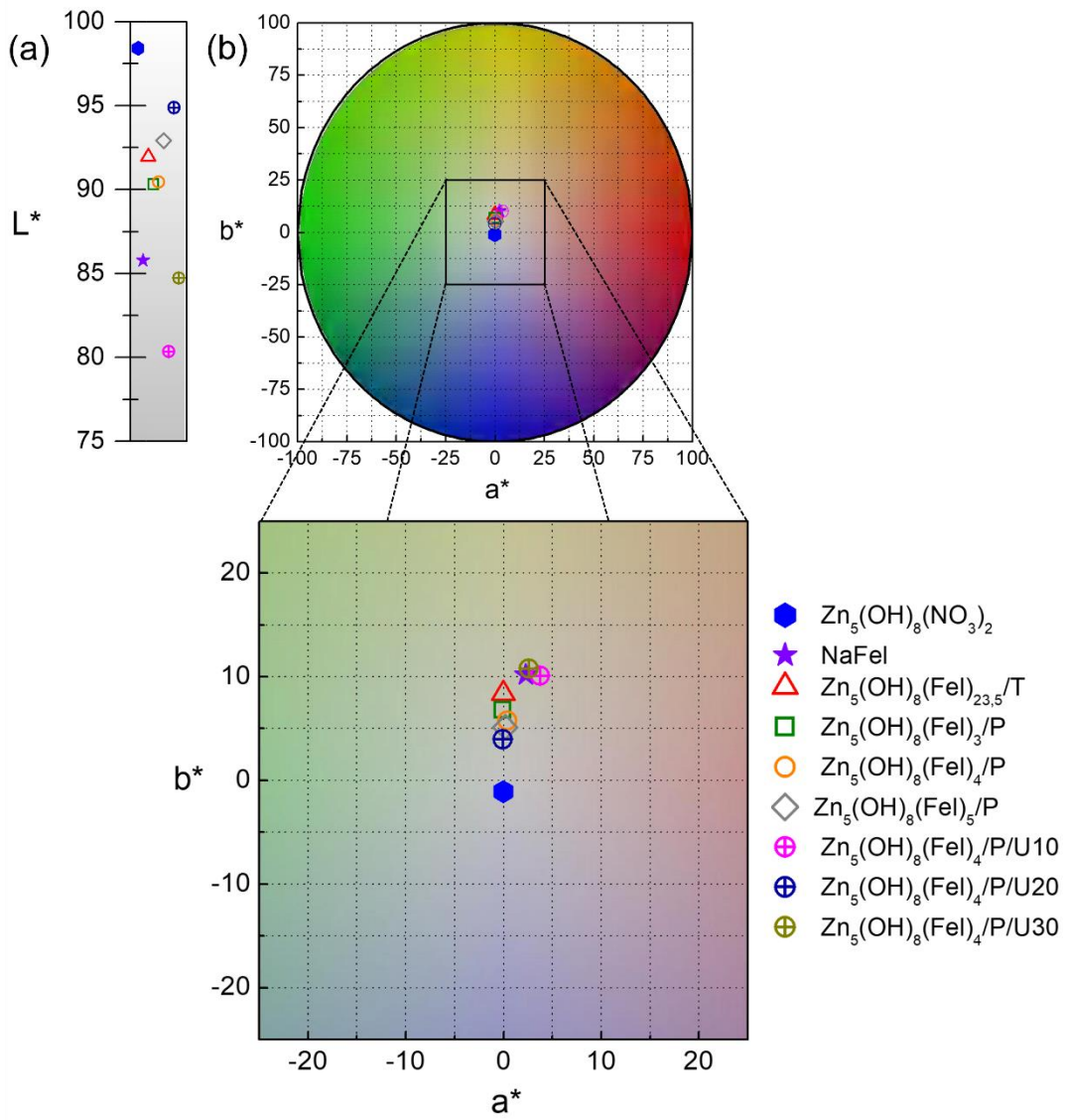


Figura 24: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores correspondentes a matriz lamelar, ao ferulato de sódio e os HSLs intercalados com ânions ferulato.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos espectros de reflectância difusa (Figura 25; Figura 26) observa-se que os HSLs intercalados com ânions ferulato apresentam borda de absorção deslocada para maiores comprimentos de onda quando comparada com a da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$. Além disso, verifica-se que as amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U10 e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U30 possuem bordas de absorção deslocadas para maiores comprimentos de onda quando comparadas a do ferulato de sódio, enquanto, os demais materiais exibem bordas de absorção coincidentes ou próximas a deste sal.

Os espectros de RD (Figura 25; Figura 26) mostram também que cada amostra possui um espalhamento característico da radiação visível (400-800 nm), sendo que este espalhamento está associado ao tamanho de partícula dos diferentes HSLs intercalados com ânions ferulato que compõem os materiais lamelares.

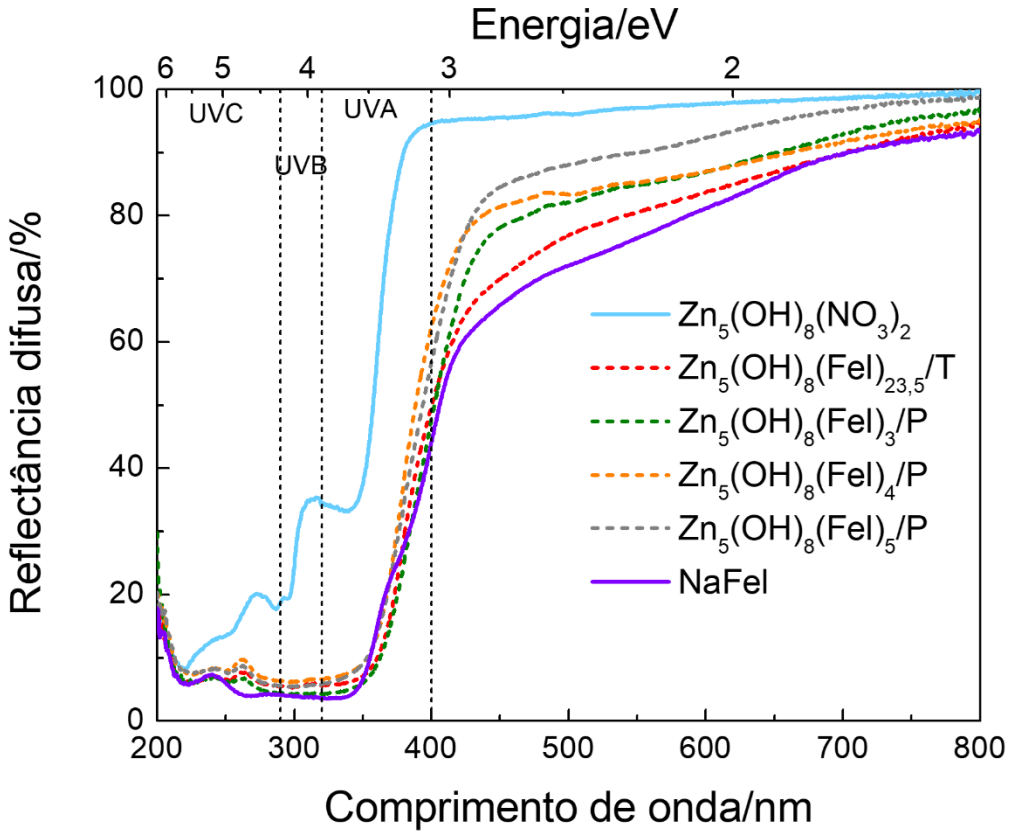


Figura 25: Espectros RD da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P.

Fonte: Elaborada pelo autor.

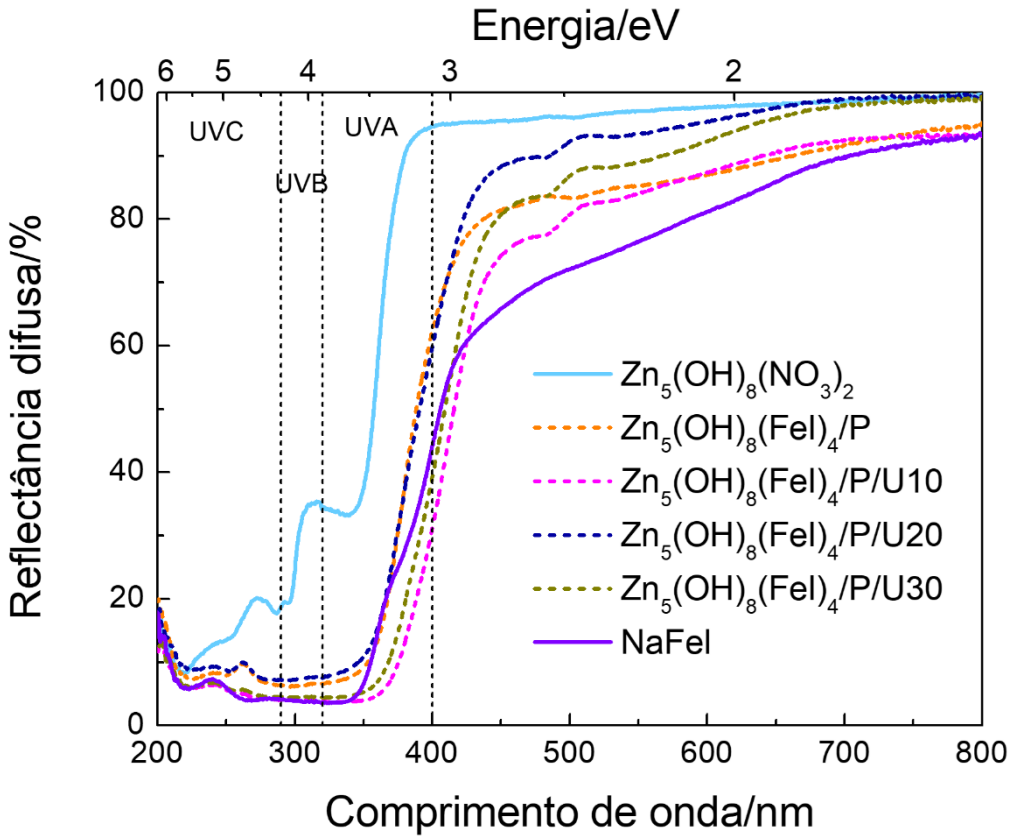


Figura 26: Espectros RD da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U10, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U20 e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U30.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando o espectro de absorção da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ (Figura 27) observa-se a existência de bandas com máximo em aproximadamente 220, 251, 287 e 296 nm, as quais são atribuídas às transições eletrônicas referentes aos ânions nitrato intercalados na região interlamelar[135,136]. No espectro de absorção da matriz lamelar verifica-se também uma banda com máximo em 345 nm atribuída à transição eletrônica BV→BC, a qual está associada as ligações O-Zn[137,138] correspondentes aos íons Zn^{2+} coordenados a grupos hidroxilas e/ou a moléculas de água.

Já o espectro de absorção do sal NaFel (Figura 27) exibe bandas com máximo em torno de 223 e 268 nm atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ características de compostos fenólicos[138,139]. Além disso, constata-se a presença de uma banda larga e intensa com máximo em aproximadamente 325 nm atribuída a mistura das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\eta \rightarrow \pi^*$ referentes ao sistema aromático conjugado e ao grupo carboxilato[129,138,139]. A existência destas bandas de absorção na região de 210-360 nm mostram a capacidade de absorção da radiação UV do ânion ferulato, o que evidencia o seu potencial como filtro solar.

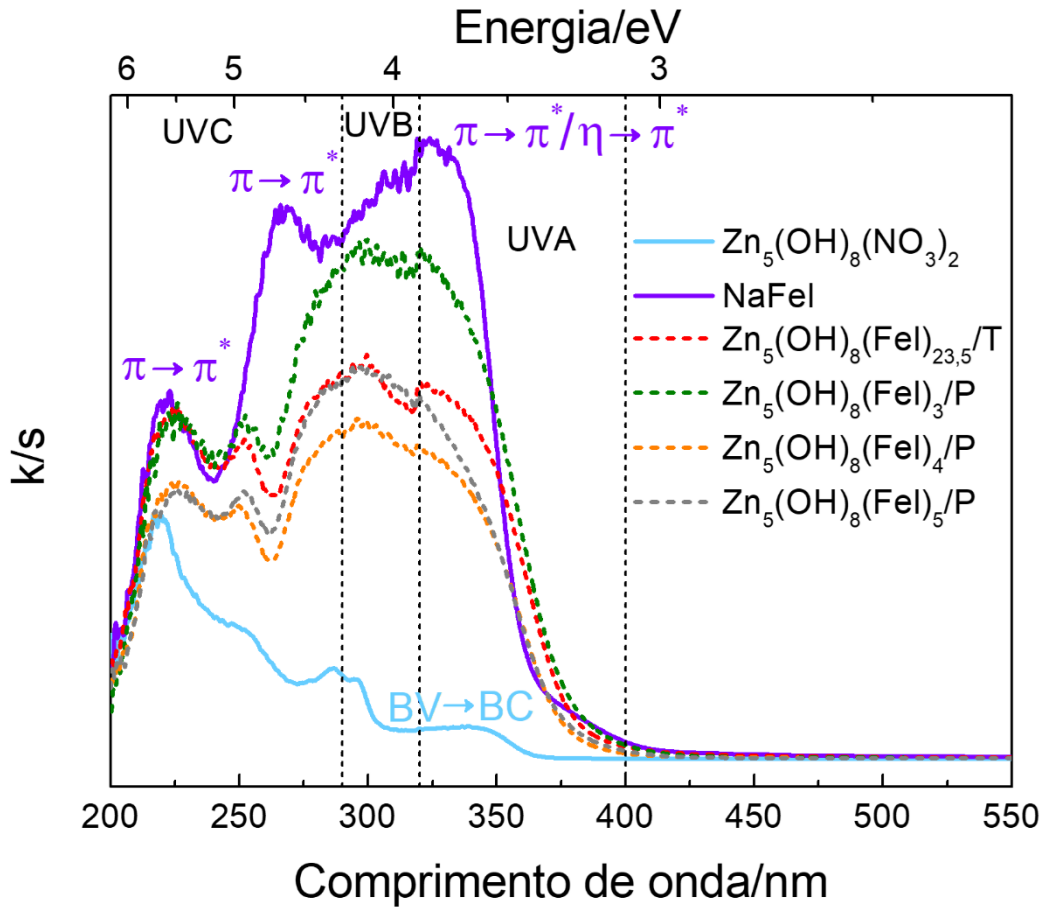


Figura 27: Espectros de absorção da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, do sal NaFel e das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos espectros de absorção dos HSLs intercalados com ânions ferulato (Figura 27; Figura 28) constata-se a presença de bandas de absorção típicas do ânion ferulato, porém estas bandas encontram-se deslocadas, alargadas e/ou sobrepostas quando comparadas com as do sal NaFel. Isto indica novamente a existência de interações do ânion Fel^- e o HSL hospedeiro corroborando com os resultados descritos anteriormente.

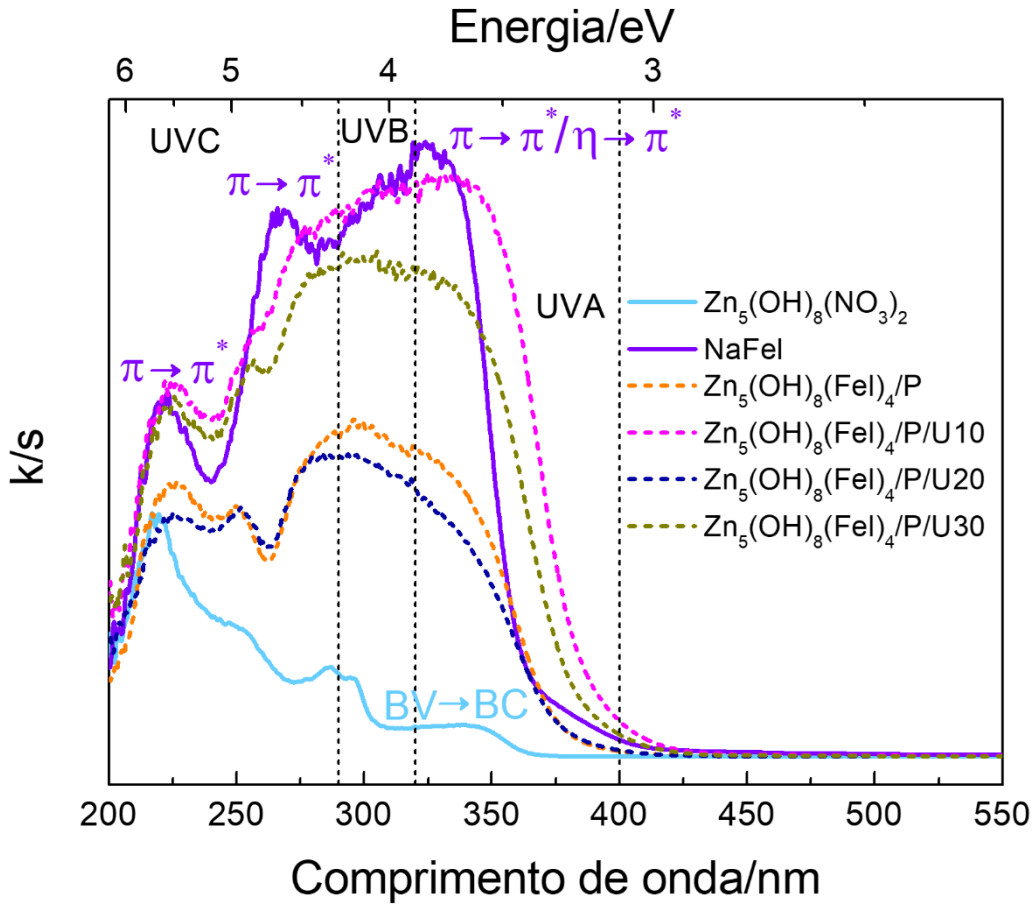


Figura 28: Espectros de absorção da matriz lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, do sal NaFel e dos materiais $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U10, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U20 e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/U30.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos HSLs intercalados com ânions ferulato, o deslocamento hipsocrômico das bandas atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ características de compostos fenólicos está associado às interações do grupo hidroxila e/ou grupo metóxi do ânion Fel^- com os grupos hidroxilas e/ou moléculas de água constituintes das lamelas do HSL hospedeiro. Este deslocamento hipsocrômico evidencia que as interações hóspede-hospedeiro causam o aumento da diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO do ânion intercalante. Já a coordenação dos grupos carboxilatos do ânion ferulato com íons Zn^{2+} das lamelas proporciona o alargamento e o deslocamento da banda atribuída à mistura das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\eta \rightarrow \pi^*$ ou a novas transições eletrônicas provenientes da formação de novos orbitais de fronteira.

Diferentemente das demais amostras, os materiais $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10 e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U30 (Figura 28) apresentam bandas de absorção sobrepostas e deslocadas para maiores comprimentos de onda quando comparadas com as do sal NaFel e demais amostras. Estas alterações nas bandas de absorção destes materiais evidenciam que o tempo utilizado no tratamento de ultrassom têm influência direta nas interações hóspede-hospedeiro, pois o efeito de cavitação proporciona a quebra e/ou formação de interações entre o ânion Fel^- e o HSL promovendo alterações nos níveis de energia dos orbitais de fronteira.

De modo semelhante ao NaFel, a capacidade de absorção da radiação UV dos HSLs intercalados com ânions ferulato, principalmente da amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10, indicam o potencial destes como filtros solares UVB. Deste modo, as amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10 foram escolhidas como referências para investigar a estabilidade térmica e composição química dos HSLs intercalados com ânions Fel^- e avaliar o seu desempenho no fator de proteção solar (FPS) *in vitro*.

As curvas TG/DSC da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ (Figura 29) mostram eventos térmicos característicos da decomposição térmica de HSLs[60]. O evento térmico que ocorre na faixa de temperatura 36 a 140 °C, o qual é associado a processos endotérmicos, é atribuído a perda de água de hidratação do material lamelar[60,140] (*ca.* 6%). Já o evento que ocorre no intervalo de temperatura de 140 a 280 °C está relacionado tanto à liberação de água pela desidroxilação das lamelas quanto à liberação do gás NO_2 pela decomposição do íon nitrato intercalado[60,139]. Este evento térmico corresponde a maior porcentagem de perda de massa do material (*ca.* 26%) e está associado a processos endotérmicos. É importante destacar que o composto remanescente desta decomposição térmica é o óxido de zinco[140].

Já nas curvas TG/DSC das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10 (Figura 30; Figura 31) observa-se a existência de 4 principais eventos térmicos, sendo que os primeiros eventos ocorrem até 300°C e são atribuídos a perda de água do material lamelar[95,96], consequentemente, estão associados a processos endotérmicos. Os demais eventos térmicos, os quais estão associados a processos exotérmicos, ocorrem no intervalo de temperatura 300 a 450 °C e correspondem a decomposição das lamelas do HSL hospedeiro e a da espécie aniônica hospedeira[95,96], no caso, os ânions ferulato.

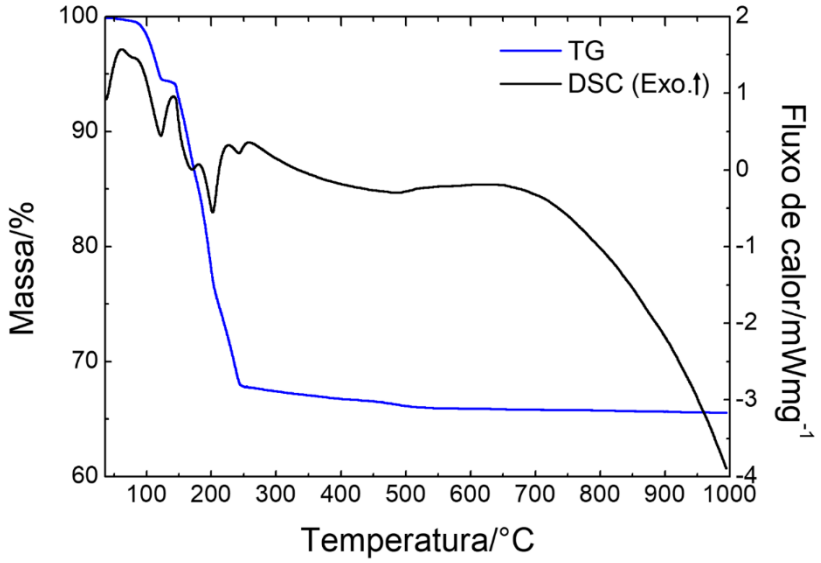


Figura 29: Curvas TG/DSC da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

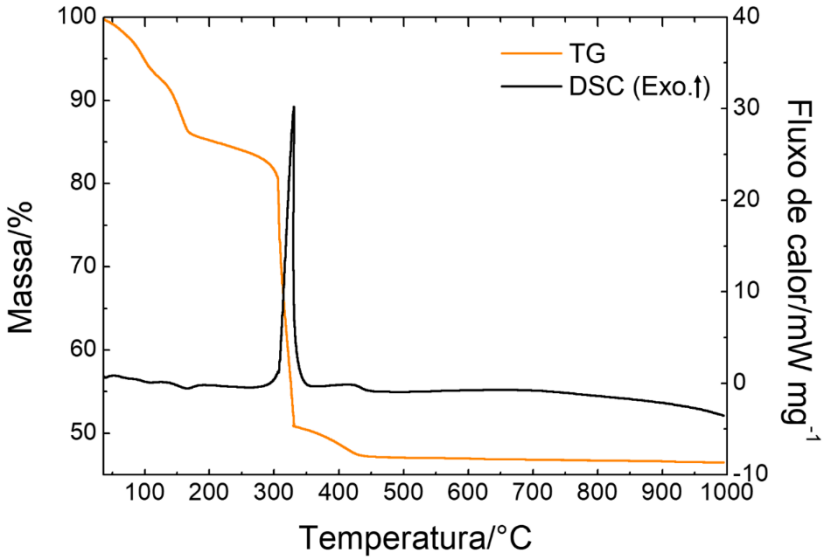


Figura 30: Curvas TG/DSC da amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

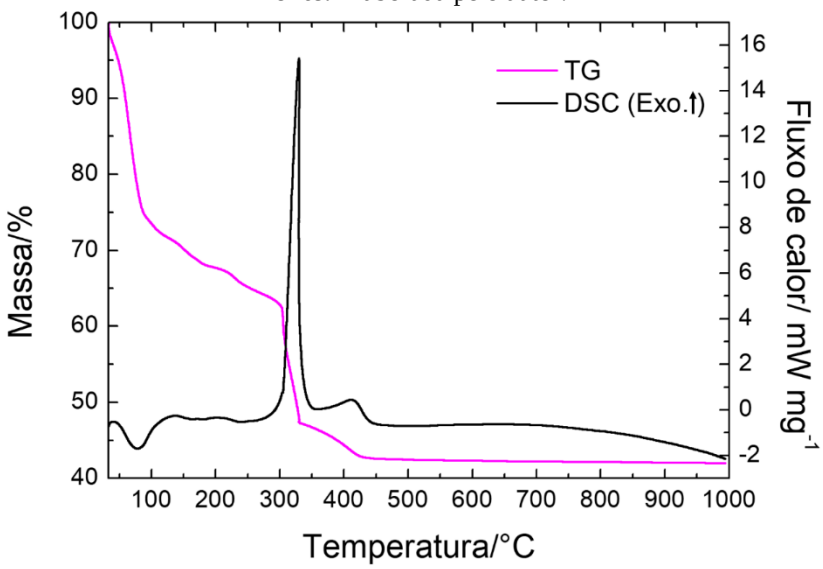


Figura 31: Curvas TG/DSC da amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar dos HSLs intercalados com ânions ferulato apresentarem perfis de decomposição semelhantes, verifica-se que estes possuem composição química diferente de acordo com os valores de porcentagem correspondentes às perdas de massa do material lamelar e ao resíduo formado (Tabela 9), os quais foram obtidos a partir das curvas TG. Esta diferença na composição química se deve ao fato destes materiais serem constituídos por fases distintas de HSLs intercalados com ânions ferulato conforme constatado nos resultados descritos anteriormente.

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 $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$ e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$.

Amostra	H_2O / %	Ânion ferulato / %	Resíduo / %
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$	18	35	47
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$	38	19	43

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, a amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$ possui em sua composição uma quantidade menor de ânions ferulato do que amostra $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$ (Tabela 9). Tal fato indica novamente que o efeito da cavitação oriundo do tratamento de ultrassom favorece interações específicas dos ânions ferulato com a matriz hospedeira determinando a quantidade de ânions Fel^- intercalados e/ou adsorvidos no material, consequentemente, possibilita a formação de HSLs com propriedades estruturais e ópticas singulares conforme constatado nos resultados descritos anteriormente.

A estabilidade térmica é um aspecto relevante a ser considerado na utilização de compostos orgânicos como filtros solares, pois a decomposição térmica destas moléculas causa a perda de suas propriedades ópticas[35] bem como a produção de espécies radicalares nocivas ao organismo. Nesta perspectiva, a intercalação de filtros orgânicos na região interlamelar dos HSLs tem sido amplamente utilizada para proporcionar uma maior estabilidade térmica destes compostos[35,99].

Deste modo, a temperatura de decomposição do sal ferulato de sódio foi determinada experimentalmente a fim de investigar se a intercalação dos ânions ferulato no espaço interlamelar dos HSLs hospedeiros favorece o aumento da sua estabilidade térmica. O valor de temperatura correspondente à decomposição do ferulato de sódio é 245,0 ± 1,0 °C, sendo que este valor foi obtido utilizando condições experimentais semelhantes as empregadas na obtenção das curvas TG dos materiais lamelares.

Comparando a temperatura de decomposição do ferulato de sódio com os intervalos de temperatura referentes a decomposição de matéria orgânica (300-450°C) das amostras, é possível constatar que a intercalação do ânion ferulato no espaço interlamelar do HSL

hospedeiro proporciona o aumento de sua estabilidade térmica. Este aumento de estabilidade térmica está associado ao ambiente químico em que se encontram os ânions Fel^- na matriz lamelar, o qual dificulta as interações entre as moléculas de oxigênio e o ânion intercalante ocasionando alterações no mecanismo de decomposição térmica destes ânions. Portanto, a maior estabilidade térmica dos ânions ferulato intercalados quando comparados a sua forma isolada evidencia novamente o potencial dos HSLs intercalados com ânions ferulato como filtros solares.

O desempenho de proteção UV das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10 dispersas em formulações cosméticas foi avaliado pelo fator de proteção solar (FPS) *in vitro*, o qual é baseado em medidas espectrofotométricas na região do UV-VIS[116]. No entanto, para verificar se este método fornece resultados coerentes e satisfatórios utilizou-se como referência um protetor solar comercial rotulado com FPS igual a 10.

Comparando o valor de FPS especificado no rótulo do protetor solar comercial com o valor obtido experimentalmente (Tabela 10), verifica-se que os valores estão próximos indicando que o método *in vitro* utilizado permite analisar a capacidade de proteção UV das formulações, consequentemente, avaliar o potencial dos HSLs intercalados com ânions Fel^- como filtros solares.

Tabela 10: Valores de FPS do protetor solar comercial.

	FPS	**Desvio padrão**	**Intervalo de confiança – 95%**
Especificado no rótulo	10,0	-	-
Experimental	8,6	2,4	3,8

Fonte: Elaborada pelo autor.

As formulações contendo a matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, o sal ferulato de sódio ou as amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10 apresentam valores de FPS superiores ao da formulação base (Tabela 11). Tal fato mostra que a matriz lamelar, o NaFel e as amostras contribuem significativamente para o aumento da capacidade de proteção UV das formulações, portanto, possuem potencial para serem utilizados como filtros solares.

De acordo com a literatura[141], protetores solares que apresentam valores de FPS ≤ 15 previnem danos ao organismo humano causados pela exposição excessiva a radiação UVB, portanto, as formulações obtidas possuem capacidade de proteção UVB.

Tabela 11: Valores de FPS das formulações base, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3/P$, NaFel/1, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$ e NaFel/2.

Formulação	FPS	Desvio padrão	Intervalo de confiança – 95%
Base	2,3	0,4	0,7
$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$	7,8	0,7	1,1
NaFel/1	7,0	1,4	3,4
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$	12,1	0,9	1,4
NaFel/2	6,6	0,8	1,9
$Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$	8,0	1,5	2,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o intuito de comparar a capacidade de proteção UV dos HSLs intercalados em relação aos ânions ferulato isolados, as formulações NaFel/1 e NaFel/2 apresentam a mesma quantidade de ânions Fel^- presente na composição dos materiais $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$ e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$, respectivamente.

Comparando o valor de FPS da formulação $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$ com os valores das formulações $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e NaFel/1 (Tabela 11), constata-se um melhor desempenho de proteção solar da formulação contendo o HSL intercalado com ânions ferulato. Isto mostra que os efeitos sinérgicos provenientes das interações hóspede-hospedeiro no material $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P$ favorecem a obtenção de um filtro solar com elevada capacidade de proteção UVB.

Já as formulações $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e NaFel/2 apresentam valores de FPS próximos (Tabela 11), o que indica um desempenho de proteção solar semelhante. A capacidade de proteção UV abaixo do esperado para a formulação $Zn_5(OH)_8(Fel)_4/P/U10$ possivelmente está relacionada a quantidade de ânions ferulato presente na composição do material bem como ao sistema coloidal resultante das interações intermoleculares entre a superfície das partículas do HSL e os componentes da formulação.

As caracterizações das amostras indicam a formação de compostos lamelares intercalados com a espécie aniônica Fel^-, no entanto, estes materiais são constituídos por uma mistura de fases de HSLs. A intercalação destes materiais pode ser comprovada pelo aumento do espaçamento basal, pela presença e/ou modificações de bandas características do ânion Fel^- e do HSL analisadas nos espectros vibracionais e, por fim, pelas alterações nas bandas de absorção na região UV-VIS dos materiais quando comparadas as do NaFel e da matriz hospedeira. Além disso, os valores de espaçamento interlamelar das amostras e as interações hóspede-hospedeiro, os quais foram obtidos nos resultados de DRX e FTIR, evidenciam que os

ânions Fel^- estão organizados em arranjos de mono e/ou bicamadas na região interlamelar dos HSLs.

O método de síntese, a razão Zn^{2+}/Fel^- e o tratamento de ultrassom utilizado determinam a natureza eletrostática da superfície dos HSLs intercalados com ânions ferulato de acordo com os valores de potencial zeta observados. Além disso, estes fatores influenciam a organização dos ânions ferulato na região interlamelar e a sua quantidade presente na composição dos materiais conforme constatado no DRX e TG/DSC.

Os HSLs intercalados com o ânion ferulato apresentam capacidade de absorção da radiação UVB e cores compatíveis para aplicação em formulações cosméticas. Consequentemente, as amostras de referência $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10 demonstram potencial como filtros solares, pois as formulações cosméticas contendo estes materiais possuem valores de FPS que indicam a capacidade de proteção da radiação UVB.

4.2- HDLs dopados com Ce^{3+}

Os difratogramas das matrizes lamelares e das amostras dopadas (Figura 32; Figura 33; Apêndice B) mostram perfis de difração de raios X característicos de compostos do tipo hidrotalcita, os quais são semelhantes à ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 (estrutura romboédrica e grupo espacial R3m) e a uma série de HDLs descritos na literatura[85,142,143]. Desta forma, constata-se a formação de HDLs com organização estrutural e pureza de fase, exceto as amostras $Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/8,5 e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5 (Apêndice B) que também apresentam reflexões típicas do óxido de alumínio (JCPDS-PDF nº 10-425). Nestas amostras, o pH de síntese, a razão M^{2+}/M^{3+} e a quantidade do íon Ce^{3+} no meio reacional proporcionaram alterações no mecanismo de síntese dos HDLs[144,145], principalmente na etapa correspondente à formação das microestruturas dos hidróxidos métalicos precursores[146]. Consequentemente, estas modificações propiciaram a formação de fases espúrias no material, no caso, a formação do γ-Al_2O_3 (Figura B3; Figura B4).

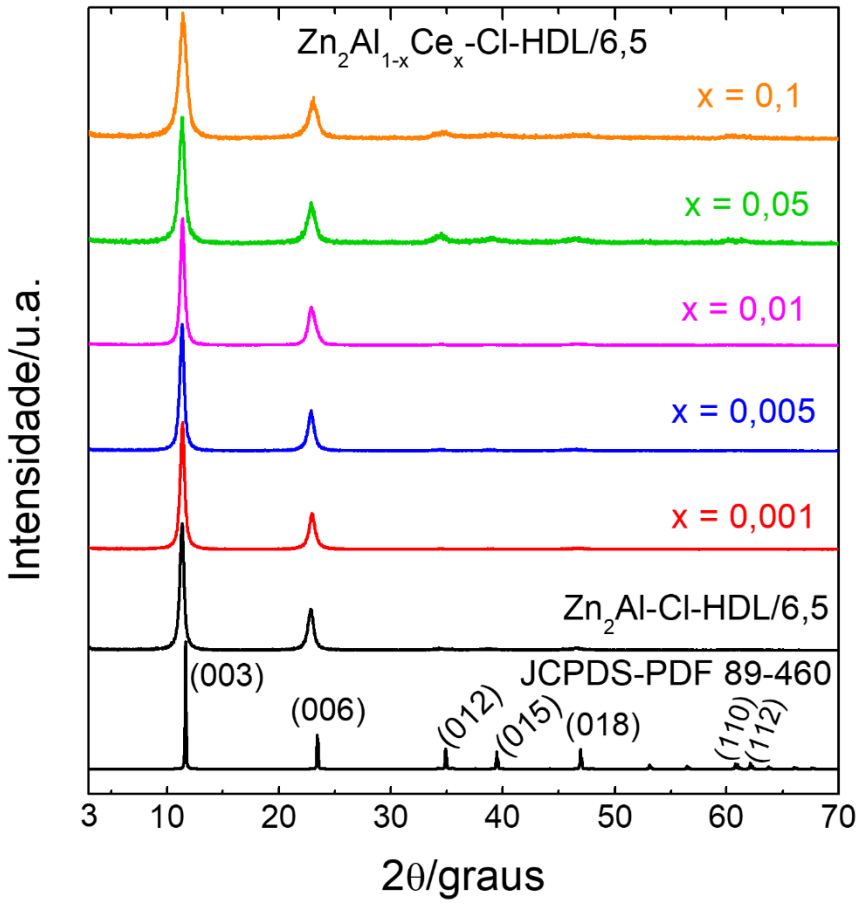


Figura 32: Difratogramas das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1), da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de 3-70°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

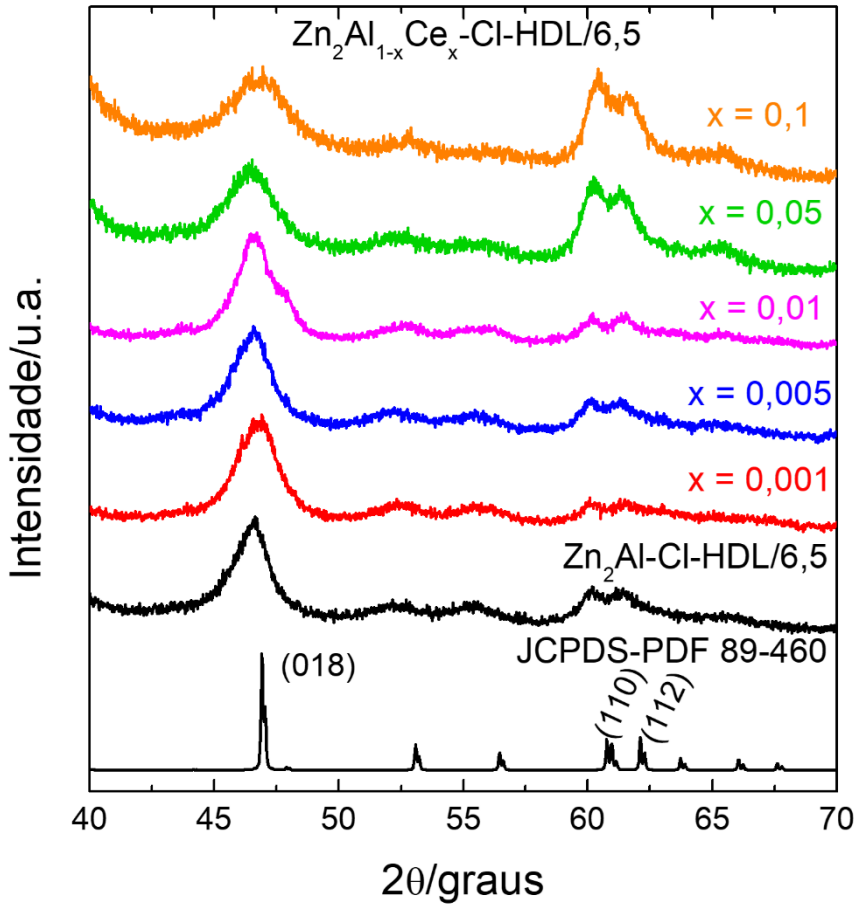


Figura 33: Difratogramas das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1), da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de 40-70°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em geral, os difratogramas de HDLs apresentam reflexões basais e/ou harmônicas (00l) localizadas em regiões menores que 2θ igual a 30°, as quais estão associadas à sequência de empilhamento das lamelas[147], e reflexões não basais e/ou não harmônicas que são relacionadas à estrutura das lamelas. De modo análogo aos HSLs, o espaçamento basal dos HDLs é determinado a partir dos valores das distâncias interplanares das respectivas reflexões basais.

Já os parâmetros cristalinos *a* e *c* são calculados de acordo com o sistema cristalino do HDL. Em sistemas romboédricos, como é o caso dos materiais lamelares obtidos, o parâmetro *a* é igual a distância interplanar d_{110} multiplicada por 2 e refere-se a distância entre os íons metálicos constituintes das lamelas[148]. O parâmetro *c*, que corresponde a distância entre três lamelas consecutivas[64,67], é calculado a partir da distância interplanar d_{003} multiplicada por 3[149].

A partir dos difratogramas de raios X foram calculadas as principais distâncias interplanares, os parâmetros cristalinos (*a* e c) e o espaçamento basal das amostras (Tabela 12; Apêndice C).

Tabela 12: Valores de d_{hkl} das reflexões (003), (006) e (110), parâmetros cristalinos (*a* e *c*) e o espaçamento basal das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5.

Amostra	d_{003}/Å	d_{006}/Å	d_{110}/Å	*a*/Å	*c*/Å	Espaçamento basal/Å
Zn_2Al-Cl-HDL/6,5	7,80	3,89	1,54	3,08	23,40	7,79
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/6,5	7,76	3,87	1,54	3,08	23,28	7,75
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/6,5	7,79	3,89	1,52	3,04	23,37	7,79
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	7,78	3,89	1,54	3,08	23,34	7,78
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/6,5	7,76	3,89	1,54	3,08	23,28	7,77
$Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/6,5	7,75	3,85	1,53	3,06	23,25	7,73

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando os valores da distância interplanar d_{003} das amostras com os da literatura[150], constata-se que nas amostras sintetizadas em pH = 8,5 a espécie aniônica presente em maior quantidade da região interlamelar dos HDLs é o íon hidroxila, o qual proporciona valores de d_{003} aproximadamente iguais a 7,6 Å. Já nas demais amostras, o ânion majoritário no espaço interlamelar é íon cloreto que produz valores de d_{003} em torno de 7,8 Å. Isto evidencia a ausência e/ou baixa quantidade de outros ânions no meio reacional, principalmente o íon carbonato.

É importante ressaltar que a presença de íon cloreto na região interlamelar dos HDLs pode facilitar a intercalação de outros ânions inorgânicos e/ou orgânicos de interesse, especialmente pelo método de troca aniônica, pois este ânion possui baixa capacidade de estabilização da estrutura lamelar[64,150] devido ao seu elevado raio iônico e carga elétrica igual a -1.

Nas amostras dopadas com Ce^{3+}, independente do pH do meio reacional, observa-se o alargamento das reflexões basais quando comparadas com as das matrizes lamelares (Figura 32; Apêndice B), sendo que este alargamento tende a crescer à medida que se aumenta a quantidade do íon dopante (Figura 34). Ademais, verifica-se alterações significativas na intensidade das reflexões não basais das amostras dopadas em relação as das matrizes hospedeiras (Figura 33; Apêndice B). As alterações na intensidade e largura das reflexões típicas dos HDLs dopados estão associadas a modificações estruturais provenientes da substituição parcial dos íons Al^{3+} constituintes das lamelas por íons Ce^{3+} [79,151,152,153]. Estas modificações estruturais causadas pela distorção dos octaedros que formam as lamelas[79,151,153] se devem ao fato do íon Ce^{3+} possuir raio iônico (101 pm)[154] aproximadamente duas vezes maior do que o íon Al^{3+} (53 pm)[155].

Além disso, constata-se modificações significativas nos valores do parâmetro *c* dos HDLs dopados quando comparados com os valores de suas respectivas matrizes lamelares

(Tabela 12; Apêndice C). A variação deste parâmetro reticular está possivelmente relacionada a modificações das interações hóspede-hospedeiro devido a dopagem do material[156,157], a qual proporciona mudanças nas propriedades das lamelas[79,151] como, por exemplo, a alteração da densidade de carga das lamelas.

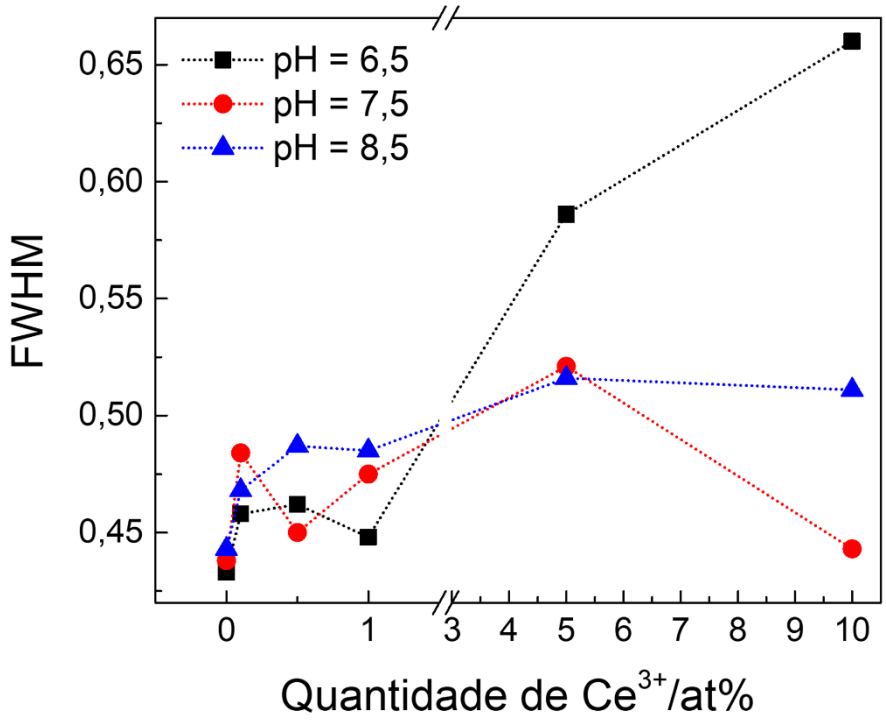


Figura 34: Largura a meia altura da reflexão basal (003) das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL (x = 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 at%) e das matrizes lamelares Zn_2Al-Cl-HDL sintetizadas em pH 6,5, 7,5 e 8,5.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os íons lantanídeos apresentam número de coordenação que varia de 6 a 12[115] e possuem raio iônico na faixa de 86 a 103 pm[154]. Devido a estas propriedades, a substituição isomórfica dos íons Al^{3+} por íons lantanídeos em ZnAl-HDLs não é favorável, pois a substituição pode provocar o colapso da estrutura lamelar. Portanto, os íons lantanídeos devem ser incorporados em quantidades mínimas nas lamelas de modo a proporcionar somente distorções pontuais no retículo cristalino do HDL[158].

De acordo com a literatura[77,153,158,159,160], a formação de HDLs dopados com íons lantanídeos sem a presença de fases espúrias ocorre quando se utiliza pequenas quantidades destes íons. Consequentemente, a inserção pontual dos íons lantanídeos ocasiona o alargamento, modificações da intensidade e/ou deslocamento pouco pronunciado das reflexões características do material lamelar. Deste modo, os resultados de DRX obtidos para os HDLs dopados com Ce^{3+} corroboram com os relatados na literatura.

Nos espectros IV das amostras (Figura 35; Apêndice D), em geral, observa-se uma banda larga e intensa em aproximadamente em 3350 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H referente aos grupos hidroxilas que constituem as lamelas bem como as moléculas de água

intercaladas e/ou adsorvidas nos HDLs[161]. A existência de moléculas de água também é comprovada pela presença de uma banda com máximo em 1630 cm^{-1} atribuída a deformação angular[128,161] desta molécula.

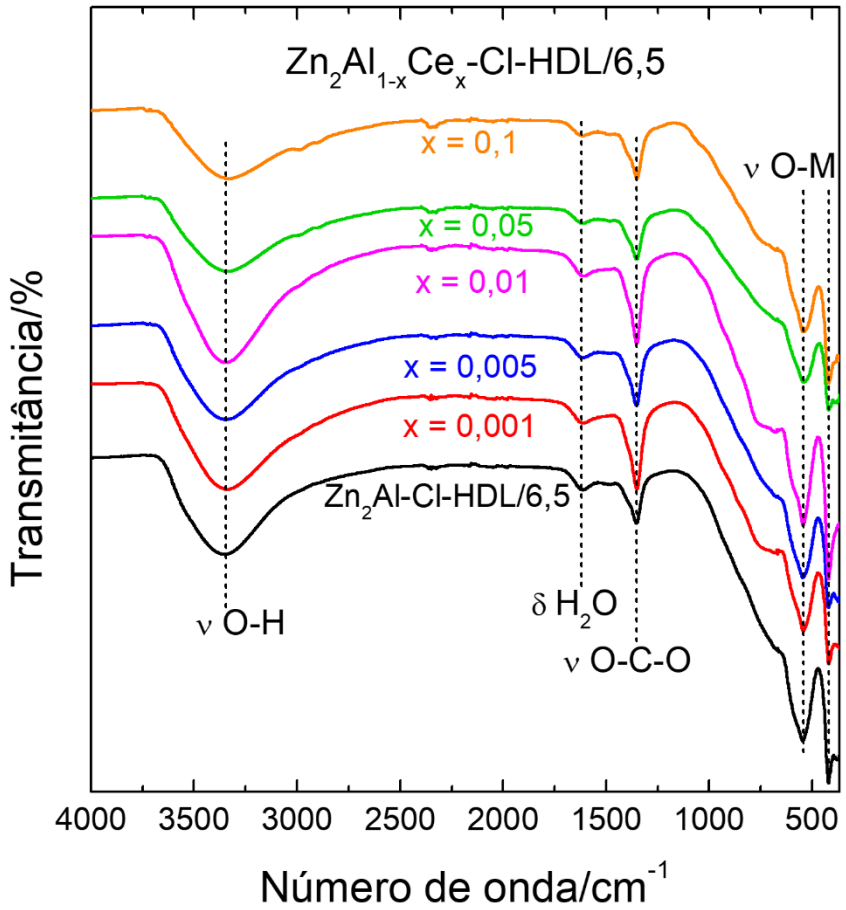


Figura 35: Espectros FTIR das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 na região de 4000-368 cm^{-1}.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros IV também exibem uma banda com máximo em torno de 1350 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico da ligação O-C-O[128] correspondentes a íons carbonatos adsorvidos e/ou intercalados. Além disso, nos espectros verifica-se a presença de bandas na região 550-368 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos das ligações O-M referentes às ligações O-Al e/ou O-Zn[161].

A presença do ânion carbonato indica tanto a possível contaminação do meio reacional por CO_2 dissolvido bem como a adsorção destas moléculas nos HDLs após a exposição ao ar atmosférico. É importante ressaltar que os HDLs são adsorventes comumente utilizados como retentores de CO_2[162,163].

As moléculas de CO_2 adsorvidas podem estar ligadas de forma monodentada e/ou bidentada na superfície dos HDLs dependendo da energia dos sítios ativos[161]. Em geral, a coordenação monodentada do CO_2 proporciona o aparecimento de uma banda atribuída ao

estiramento simétrico da ligação O-C-O localizada na região de 1360-1400 cm^{-1} [163], enquanto, a coordenação bidentada também propicia o aparecimento da mesma banda, porém esta encontra-se situada na região de 1320-1340 cm^{-1} [164].

Desta forma, verifica-se que as prováveis moléculas de CO_2 adsorvidas nas amostras estão coordenadas de forma monodentada, o que evidencia possíveis interações destas moléculas com sítios básicos de elevada energia superficial existentes nos materiais lamelares[161].

Nos espectros IV dos HDLs dopados com Ce^{3+} (Figura 36; Apêndice D) observa-se o alargamento, deslocamento e/ou sobreposição de bandas atribuídas aos estiramentos das ligações O-M quando comparadas com as das suas respectivas matrizes lamelares.

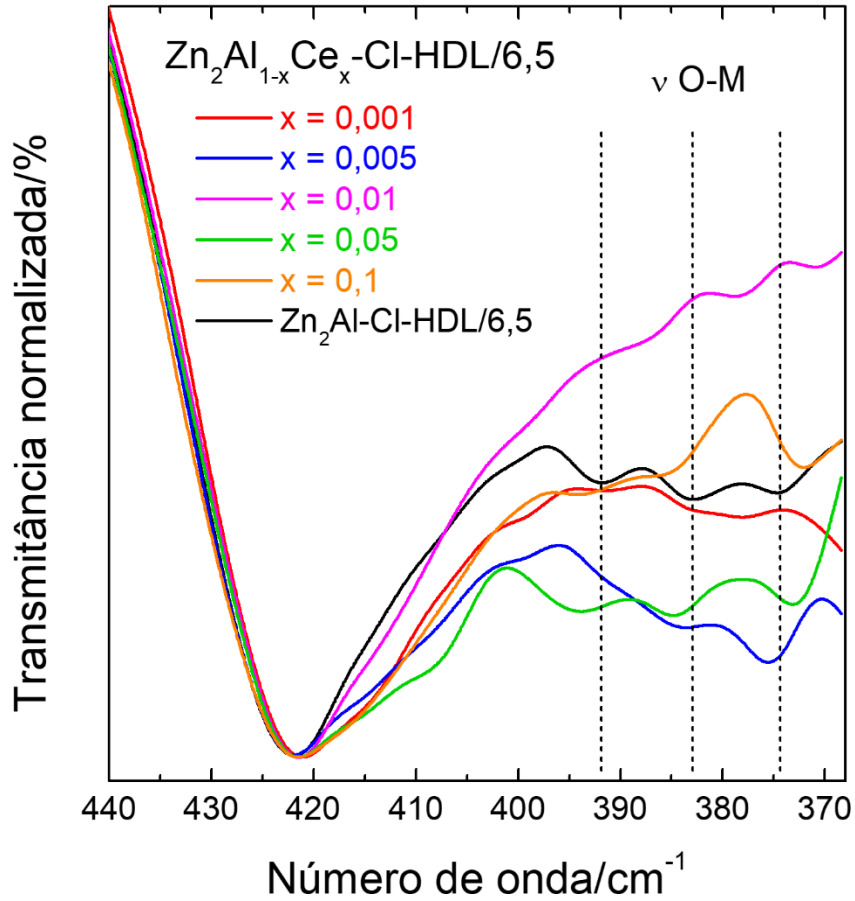


Figura 36: Espectros FTIR das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 na região de 440-368 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Estas modificações nos espectros IV das amostras dopadas indicam alterações dos modos vibracionais O-Al e O-Zn característicos dos ZnAl-HDLs devido a adsorção e/ou inserção do cério na estrutura das lamelas. Conforme descrito nos resultados de DRX, as interações do íon Ce^{3+} com as lamelas causam distorções pontuais no retículo cristalino do HDL e, consequentemente, modificam a energia dos modos vibracionais correspondentes a ligações

covalentes entre os grupos hidroxilas e íons metálicos que formam a estrutura tri-octaédrica das lamelas.

O cério apresenta configuração eletrônica [Xe]$4f^1 5d^1 6s^2$ e estados de oxidação +3 ([Xe]$4f^1$) e +4 ([Xe]$4f^0$)[154]. Assim, os íons Ce^{3+} podem ser oxidados a Ce^{4+} dependendo do meio reacional, portanto, os materiais obtidos podem ser constituídos por uma mistura de estados de oxidação devido ao método de síntese empregado.

Em geral, os espectros Raman das amostras (Figura 37; Apêndice E) apresentam uma banda larga com máximo em torno de 3450 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H referente aos grupos hidroxilas e/ou às moléculas de água presentes no HDL[160,164]. Os espectros vibracionais exibem também uma banda estreita com máximo em 1058 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico da ligação O-C-O[128,161,165], a qual evidencia novamente a presença de íons carbonatos nas amostras. Além disso, verifica-se a presença de bandas na região 590 a 430 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais M-OH (M = Al, Zn) característicos de compostos do tipo hidrotalcita[165].

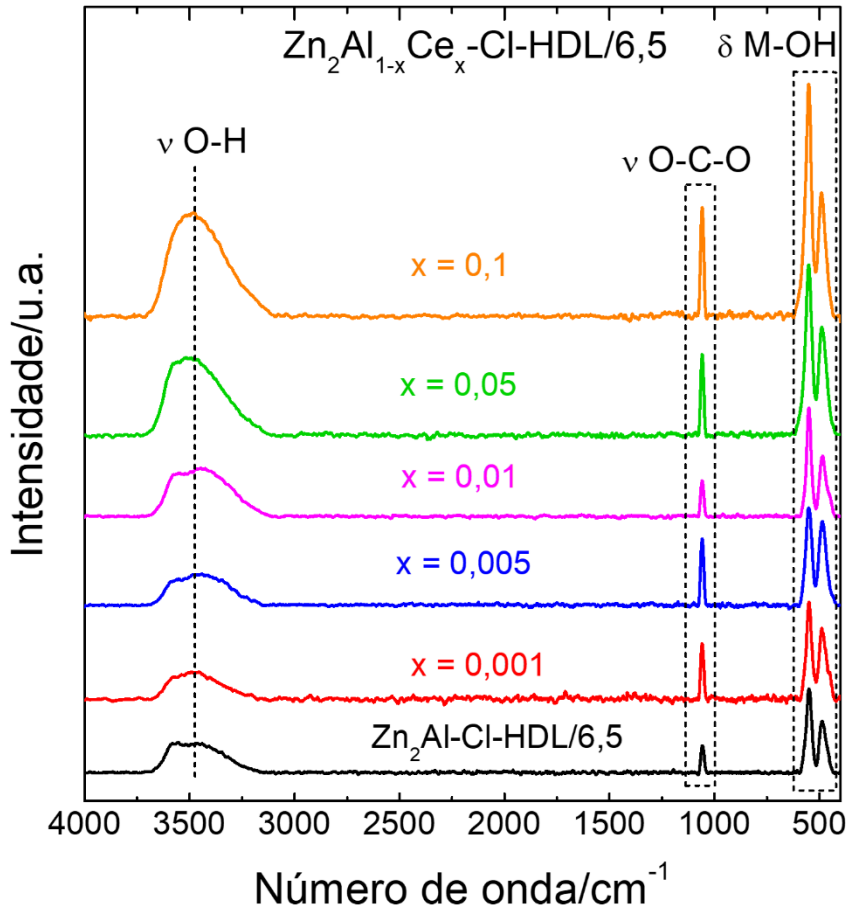


Figura 37: Espectros Raman das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 na região de 4000-400 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos espectros Raman das amostras dopadas (Figura 38; Apêndice E) observa-se que as bandas atribuídas aos modos vibracionais M-OH encontram-se alargadas e/ou deslocadas quando comparadas com as suas respectivas matrizes lamelares sem dopantes, sendo que estas modificações são mais pronunciadas para maiores quantidades do íon dopante nos materiais lamelares. Tal fato indica novamente a existência de interações entre o íon Ce^{3+} e as lamelas, o que complementa os resultados obtidos nos espectros IV dos HDLs dopados com Ce^{3+}.

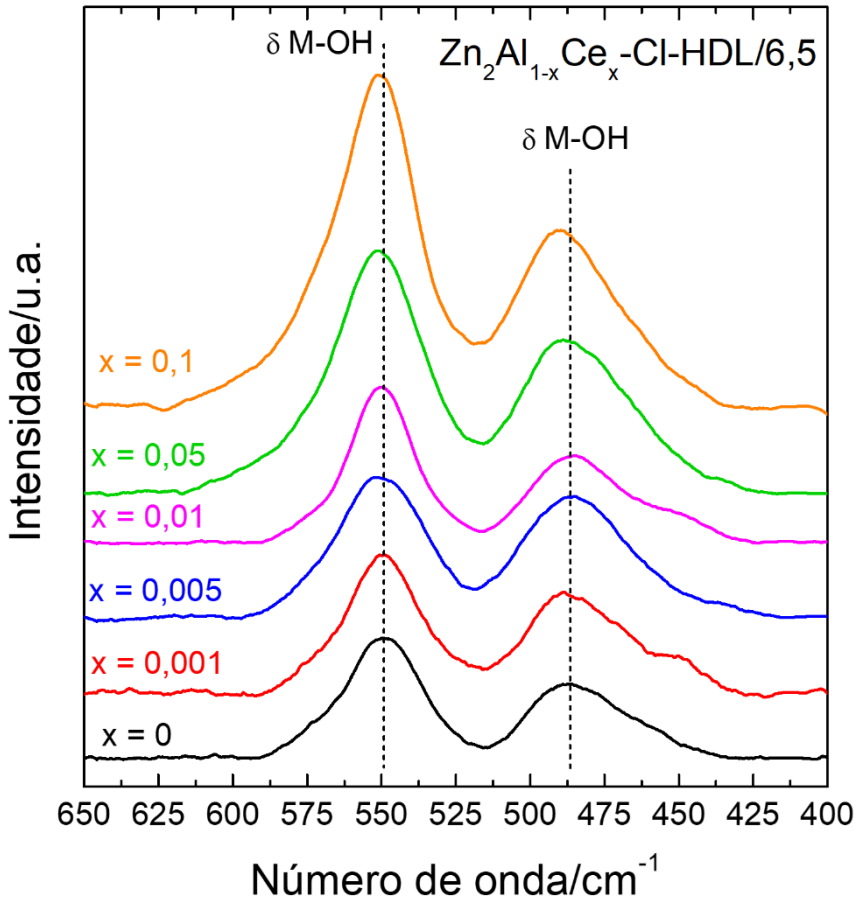


Figura 38: Espectros Raman das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 na região de 650-400 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, o aumento da quantidade de dopante nos HDLs proporciona o aumento da intensidade relativa da banda situada em aproximadamente 550 cm^{-1} (Figura 38; Apêndice E), a qual é atribuída à combinação dos modos vibracionais Al-OH e Zn-OH[165]. Este aumento da intensidade do espalhamento Raman está associado a maior polarizabilidade do íon Ce^{3+} [154] em relação ao íon Al^{3+} [155].

Os valores de potencial zeta obtidos para as amostras (Figura 39; Apêndice F) estão situados na faixa de +30 a +45 mV, portanto, os materiais lamelares apresentam superfície carregada positivamente. Além disso, os potenciais zeta das amostras estão próximos aos relatados na literatura para HDLs intercalados com ânions cloreto[166].

Os valores de potencial zeta positivos dos HDLs em meio aquoso estão diretamente associados à carga residual positiva da estrutura lamelar e a dupla camada elétrica das partículas[167]. Desta forma, a carga superficial das lamelas, quantidade e afinidade dos ânions adsorvidos influenciam a magnitude do potencial zeta do HDL[167,168].

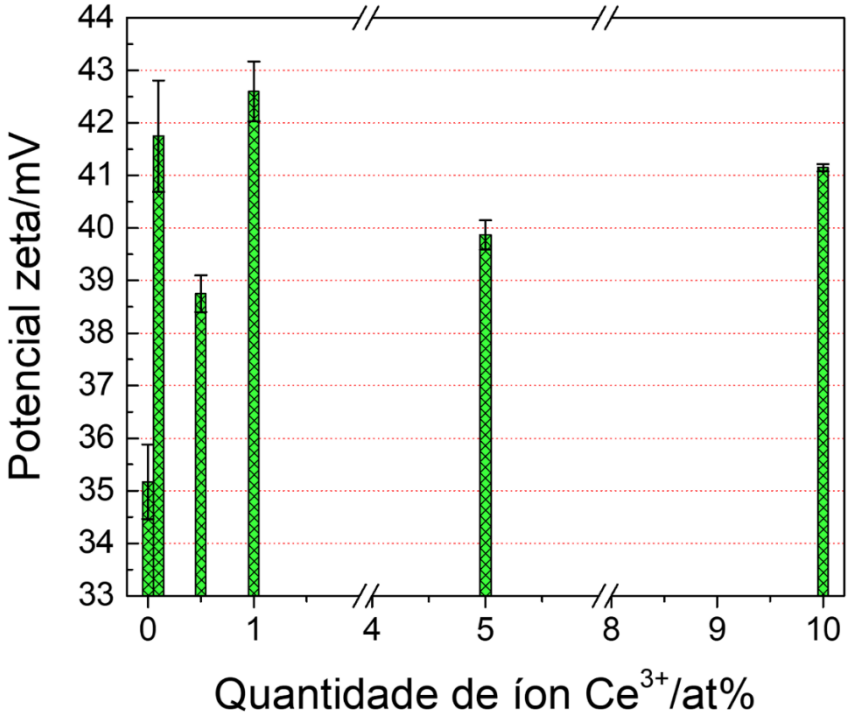


Figura 39: Valores de potencial zeta das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando os valores de potencial zeta das matrizes lamelares com seus respectivos HDLs dopados com Ce^{3+}, verifica-se que a dopagem causa o aumento ou diminuição dos valores de potencial zeta evidenciando novamente as interações entre os íons Ce^{3+} e as lamelas do HDL. A presença do íon Ce^{3+} na estrutura lamelar altera a densidade de carga das lamelas, consequentemente, modifica a carga superficial das partículas do material. A modificação da carga superficial afeta a composição e estruturação da dupla camada elétrica[125], o que resulta em alterações nos potenciais zeta dos HDLs.

Além disso, o pH de síntese utilizado para obtenção dos HDLs dopados com Ce^{3+} também provoca alterações nos valores de potenciais zeta (Figura 39; Apêndice F). Em geral, os potenciais zeta destes materiais tendem a aumentar à medida que se diminui o pH. O aumento dos valores de potenciais indica uma menor interação entre a superfície dos HDLs e os ânions adsorvidos, ou seja, uma menor afinidade dos ânions com a superfície das lamelas que resulta no aumento da quantidade destes íons na camada difusa[167,168]. Portanto, o pH de síntese e a dopagem com íon Ce^{3+} são fatores determinantes para as propriedades superficiais dos HDLs.

Nos HDLs dopados com Ce^{3+}, a variação não linear dos valores de potencial zeta à medida que se aumenta a quantidade de íon dopante (Figura 39; Apêndice F) evidencia a possível segregação de cério nos HDLs, a qual modifica a carga superficial das partículas e, consequentemente, altera o potencial zeta dos materiais.

O diagrama de cor (Figura 40; Apêndice G) mostra que as matrizes lamelares apresentam cor branca, enquanto, os HDLs dopados com Ce^{3+} possuem cor branca e/ou branca amarelada dependendo da quantidade de íon dopante presente no HDL. Em geral, a cor branca amarelada é observada para HDLs dopados com 5,0 e 10,0 at% de Ce^{3+}, sendo esta cor um possível indício de que estes materiais também apresentam íons Ce^{4+} em sua composição. Já na escala de brilho, observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de Ce^{3+} diminui-se a intensidade de brilho das amostras. Com base nos aspectos estéticos relacionados a produtos cosméticos[133], as cores constatadas para os HDLs dopados com Ce^{3+} possibilitam o seu uso como filtros solares.

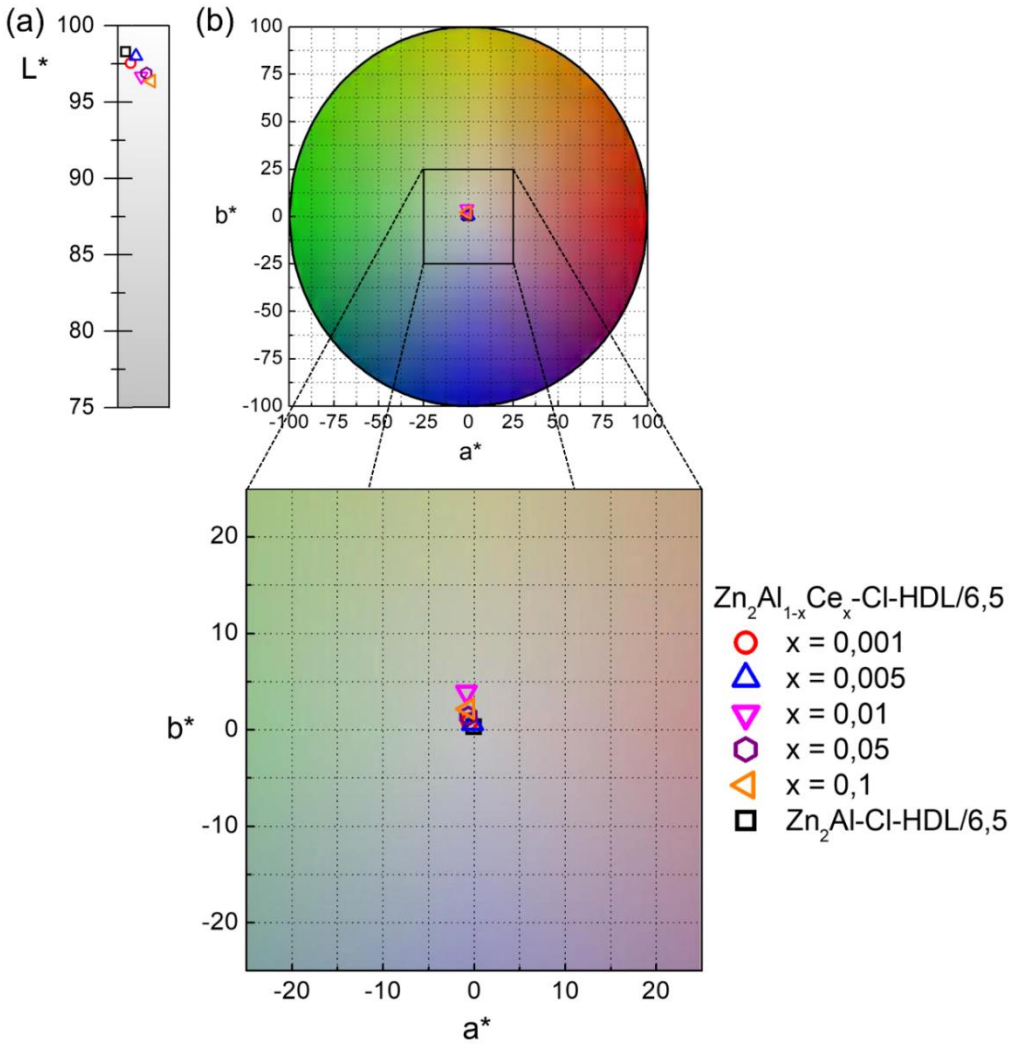


Figura 40: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos espectros de RD (Figura 41; Apêndice H) é possível observar que cada amostra apresenta um espalhamento específico da radiação na região espectral de 450-800 nm, sendo que este espalhamento está associado ao tamanho de partículas bem como ao índice de refração do material lamelar. Além disso, verifica-se que os HDLs dopados com 10,0 at% de Ce^{3+}, independente do pH de síntese, apresentam menor intensidade de espalhamento quando comparados com as demais amostras. Este comportamento óptico semelhante aos relatados para compósitos de ZnO:CeO_2[169,170] evidencia que o índice de refração do material está diretamente relacionado à quantidade de cério presente no HDL hospedeiro.

Nos espectros de RD (Figura 41; Apêndice H) constata-se também que os HDLs dopados com Ce^{3+} possuem bordas de absorção situadas na região de 350-400 nm, as quais mostram a capacidade de absorção da radiação UV e, consequentemente, o potencial destes materiais como filtros solares.

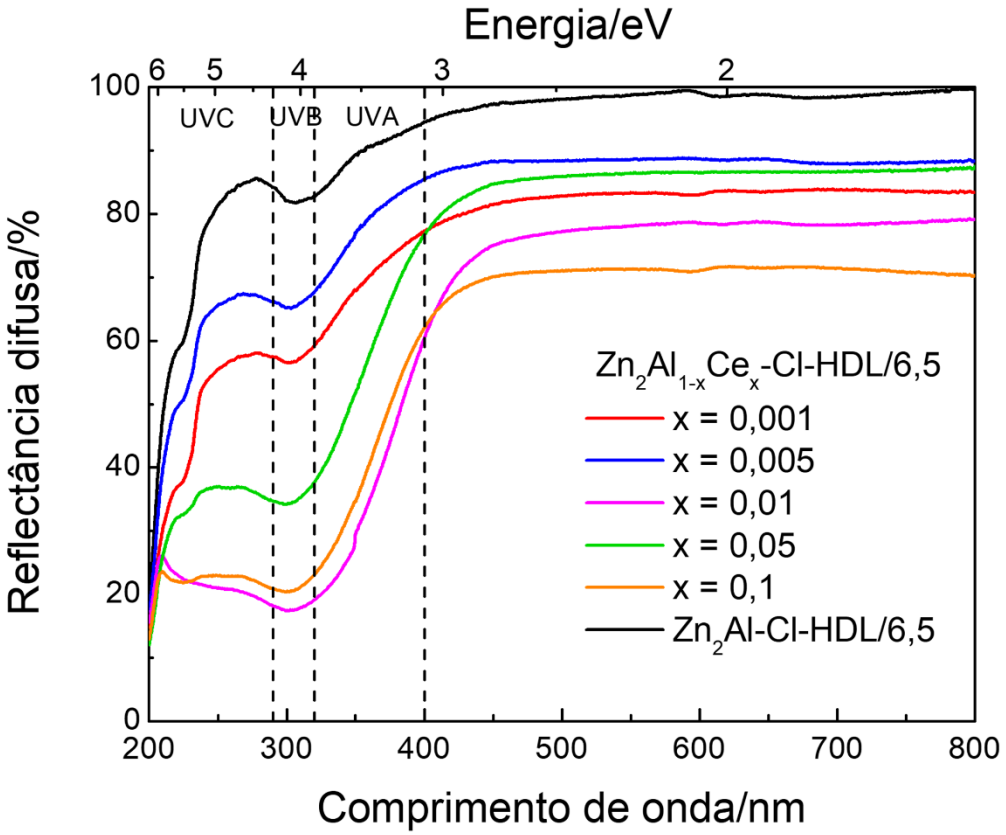


Figura 41: Espectros RD das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de absorção (Figura 42; Apêndice I) das matrizes lamelares apresentam uma banda com máximo em aproximadamente 225 nm atribuída à transição eletrônica BV→BC, a qual está associada as ligações O-Al e/ou O-Zn[171]. Já nos espectros de absorção das amostras dopadas verifica-se tanto a presença da banda típica dos Zn_2Al-HDLs quanto o aparecimento de uma banda larga na região de 270 a 380 nm.

O aparecimento da banda na região de 270 a 380 nm nos HDLs dopados se deve às transições eletrônicas 4f→5d ($^2F_{5/2}$→^2D) do íon Ce^{3+} [81,172] (Figura 43), as quais são permitidas pela regra de Laporte (ΔL = ±1) e de spin (ΔS = 0). Estas bandas largas com considerável deslocamento Stokes[172] estão associadas à posição das coordenadas configuracionais dos estados fundamental e excitado do íon Ce^{3+} [81,172]. O aumento da quantidade de Ce^{3+} proporciona o aumento da intensidade relativa da banda, sendo que este aumento de intensidade está diretamente relacionado ao maior número de níveis eletrônicos, ou seja, maior densidade de estados.

Nos espectros de absorção das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (Figura 42), a variação não linear da intensidade relativa da banda situada na região de 270-380 nm evidencia a possível segregação de cério nos HDLs, o que corrobora com os resultados de potencial zeta descritos anteriormente.

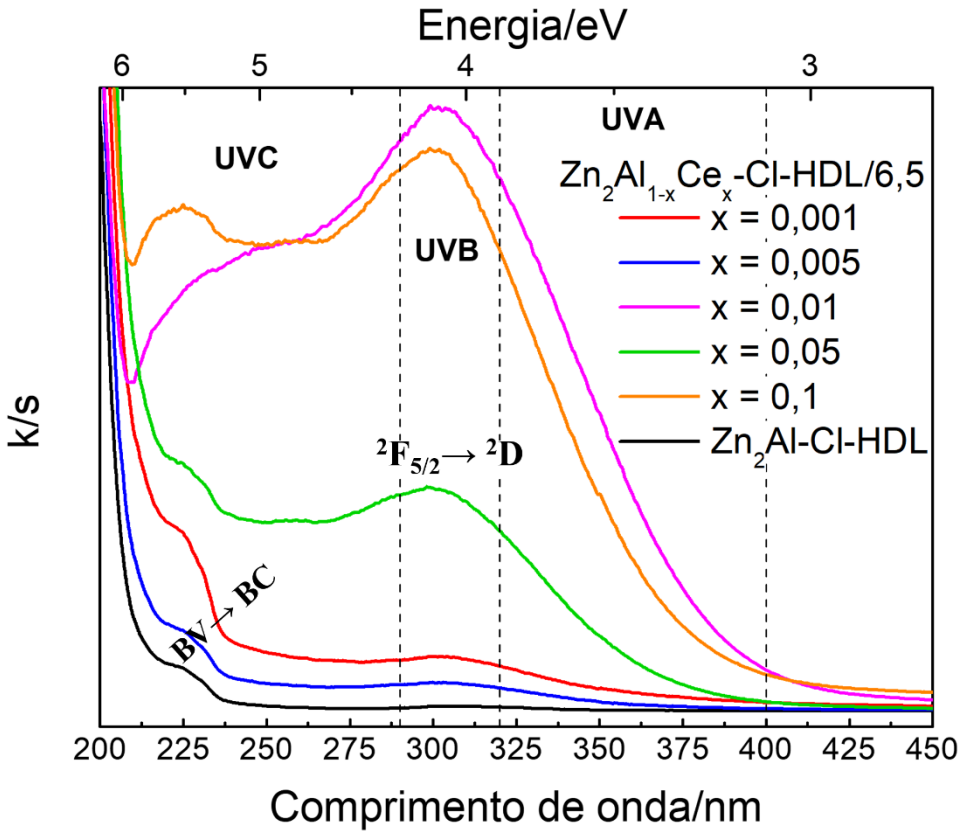


Figura 42: Espectros de absorção das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

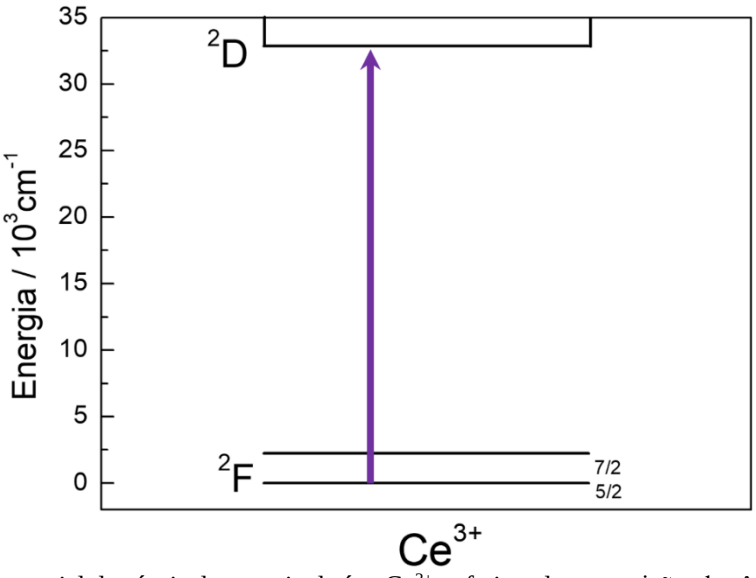


Figura 43: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Ce^{3+} enfatizando a transição eletrônica 4f→5d.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos espectros de absorção das amostras determinou-se tanto o *bandgap* (E_g) do HDL bem como a diferença de energia (ΔE) entre os orbitais f e d correspondentes à transição eletrônica 4f→5d do íon Ce^{3+} utilizando a aproximação de Tauc[173]. Na aproximação de Tauc, o gráfico $(k/s \times E)^n$ em função de E, onde E é a energia em eV, apresenta uma região linear (Apêndice J). Nesta região é possível ajustar uma reta, a qual o seu intercepto com o eixo das abscissas (eixo E) coincide com a posição da borda da banda de absorção. É importante destacar que o valor do coeficiente n está associado à natureza da transição eletrônica, sendo que normalmente as transições permitidas dominam os processos de absorção proporcionando valores de n = 0,5 ou 2 para transições diretas e indiretas, respectivamente[173]. Neste trabalho, o *bandgap* dos materiais lamelares foi determinado utilizando o valor de coeficiente n igual a 2. Os valores de *bandgap* do HDL hospedeiro e da diferença de energia dos orbitais 4f-5d do íon Ce^{3+} correspondentes as amostras estão descritos na Tabela 13 e Apêndice K.

Tabela 13: Valores de *bandgap* (E_g) e da diferença de energia dos orbitais 4f-5d (ΔE) das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/6,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5.

Amostras	E_g / eV	ΔE / eV
Zn_2Al-Cl-HDL/6,5	5,26 ± 0,02	-
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/6,5	5,20 ± 0,04	3,57 ± 0,02
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/6,5	5,18 ± 0,03	3,61 ± 0,03
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	3,82 ± 0,01	3,48 ± 0,01
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/6,5	4,84 ± 0,06	3,59 ± 0,01
$Zn_2Al_{0,9}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/6,5	4,26 ± 0,06	3,57 ± 0,01

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando os valores de *bandgap* dos HDLs dopados com suas respectivas matrizes lamelares (Tabela 13; Apêndice K), constata-se que a presença do íon Ce^{3+} proporciona alterações dos valores de *bandgap* (E_g). Esta alteração dos valores de *bandgap* está associado a

modificações da estrutura eletrônica do HDL devido ao fato dos orbitais f do íon Ce^{3+} propiciarem estados eletrônicos intermediários entre a banda de valência e condução[172], os quais afetam os mecanismos de excitação e de dissipação de energia dos elétrons no material. Estes resultados corroboram com os descritos na literatura para Zn_2Al-NO_3-HDL dopados com Ce^{3+} [174]. O Ce^{3+} pode ser considerado como um defeito estrutural e eletrônico no HDL hospedeiro.

Por fim, os valores de energia da transição 4f→5d dos HDLs dopados (~3,5 eV) estão próximos aos valores relatados para $Gd(Ga,Al)_5O_{12}$ dopados com Ce^{3+} [175], o que evidencia que o ambiente químico dos íons Ce^{3+} nos HDLs é semelhante ao dos aluminatos.

Os HDLs dopados com 5,0 e 10,0 at% de Ce^{3+}, independente do pH de síntese, apresentam capacidade de absorção da radiação UV superior às demais amostras conforme observado nos espectros de absorção. Portanto, as amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5 e $Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5 foram selecionadas como referências para avaliar a capacidade de proteção solar destes materiais pelo método FPS *in vitro*.

As formulações Zn_2Al-Cl-HDL/7,5, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5 e $Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5 apresentam valores de FPS muito próximos ao da formulação base (Tabela 14), o que indica que a dispersão dos HDLs no sistema coloidal não proporciona alterações significativas no desempenho de proteção solar.

Tabela 14: Valores de FPS das formulações base, Zn_2Al-Cl-HDL/7,5, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5 e $Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5.

Formulação	FPS	Desvio padrão	Intervalo de confiança – 95%
Base	2,3	0,4	0,7
Zn_2Al-Cl-HDL/7,5	2,7	0,5	0,8
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5	2,9	0,5	0,9
$Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5	2,8	0,3	0,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

A capacidade de proteção UV similar das formulações possivelmente está associada à pequena quantidade dos HDLs dispersa nos sistemas coloidais, a qual corresponde a 2,9 % da composição da formulação. Além disso, a formação de aglomerados de partículas de HDLs constatada durante a realização das medidas causa a heterogeneidade do filme fotoprotetor, consequentemente, interfere no fator de proteção solar.

Portanto, a formulação cosmética utilizada não é o meio de dispersão mais adequado para avaliar a capacidade de proteção UV das amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5 e $Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5, sendo que uma possível alternativa para investigar o FPS destes

materiais é a sua dispersão em tecidos e/ou em outros tipos de sistemas coloidais, como por exemplo, aerossóis.

A caracterização dos HDLs dopados com Ce^{3+} comprova a formação de materiais lamelares com organização estrutural e pureza de fase, os quais contêm íons dopantes em sua composição. A presença do íon Ce^{3+} na superfície e/ou inserido nas lamelas dos HDLs é evidenciada pelo alargamento das reflexões características dos materiais, deslocamento e/ou alargamento de bandas típicas do HDL observadas no Raman, modificações dos valores de potencial zeta em relação aos das matrizes hospedeiras, a existência de bandas atribuídas a ligação Ce-O constatadas nos espectros vibracionais no IV e, por fim, ao aparecimento de uma banda de absorção na região do UV.

Nos espectros de absorção, a presença de uma banda larga e intensa na região espectral de 270-380 nm, a qual é atribuída à transição eletrônica 4f→5d do íon Ce^{3+}, indica a capacidade de absorção da radiação UV dos HDLs dopados com Ce^{3+}. Além disso, a cor branca e/ou branca amarelada destes materiais viabilizam o seu uso em formulações fotoprotetoras.

As medidas do FPS *in vitro* dos sistemas coloidais contendo as amostras de referência $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5 e $Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5 indicam que o uso dos materiais como filtros solares não promove alterações significativas no desempenho de proteção solar das formulações. No entanto, a quantidade dispersa bem como a formação de aglomerados de partículas de HDLs possivelmente prejudicaram a capacidade de proteção UV destas formulações.

4.3- HDLs dopados com Ce^{3+} e intercalados com o ânion cinamato

Com base na quantidade de íons Ce^{3+} utilizada nas sínteses e nas propriedades ópticas essenciais para aplicação como filtros solares, os HDLs dopados com 5,0 at% de Ce^{3+} foram escolhidos para obtenção de materiais a partir da sua intercalação com a espécie aniônica do ácido cinâmico. Neste contexto, é importante enfatizar que a intercalação de espécies aniônicas na região interlamelar dos HDLs, de modo similar aos HSLs, é comprovada pelo deslocamento das reflexões basais[176], sendo que este deslocamento está diretamente associado ao espaçamento basal do material lamelar.

Nos difratogramas 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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ (Figura 44; Figura 45), a existência das reflexões basais (003) e (006) bem como das reflexões não basais (110) e (113) indicam a formação de HDLs com organização estrutural e pureza de fase. Além disso, constata-se o deslocamento das reflexões basais para menores ângulos quando comparadas com as dos respectivos $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL. Este deslocamento comprova o aumento do espaçamento basal devido à intercalação do ânion cinamato no HDL hospedeiro.

As distâncias interplanares (d_{hkl}) das principais reflexões, os parâmetros cristalinos (*a* e *c*), a distância basal e o espaçamento interlamelar das amostras estão descritos na Tabela 15. De modo análogo aos HSLs, o espaçamento interlamelar dos HDLs é calculado pela diferença entre o valor do espaçamento basal e a espessura da lamela, no entanto, a espessura estimada para lamela dos HDLs é igual à do mineral brucita, 4,8 Å[148].

Nos difratogramas das amostras observa-se o aparecimento das reflexões harmônicas (009), (0012) e (0015). Tal fato evidencia a formação de materiais lamelares ordenados provenientes de uma melhor organização da estrutura lamelar em relação ao empilhamento das lamelas devido às interações dos ânions Cnm^- na região interlamelar[113]. Portanto, o método hidrotérmico utilizado para a intercalação dos ânions Cnm^- nos HDLs hospedeiros contribui significativamente para a organização do empilhamento das lamelas nos materiais, pois as condições hidrotérmicas proporcionam a reestruturação lamelar dos HDLs[64,66] favorecendo a intercalação da espécie aniônica de interesse e a formação de arranjos interlamelares termodinamicamente mais estáveis.

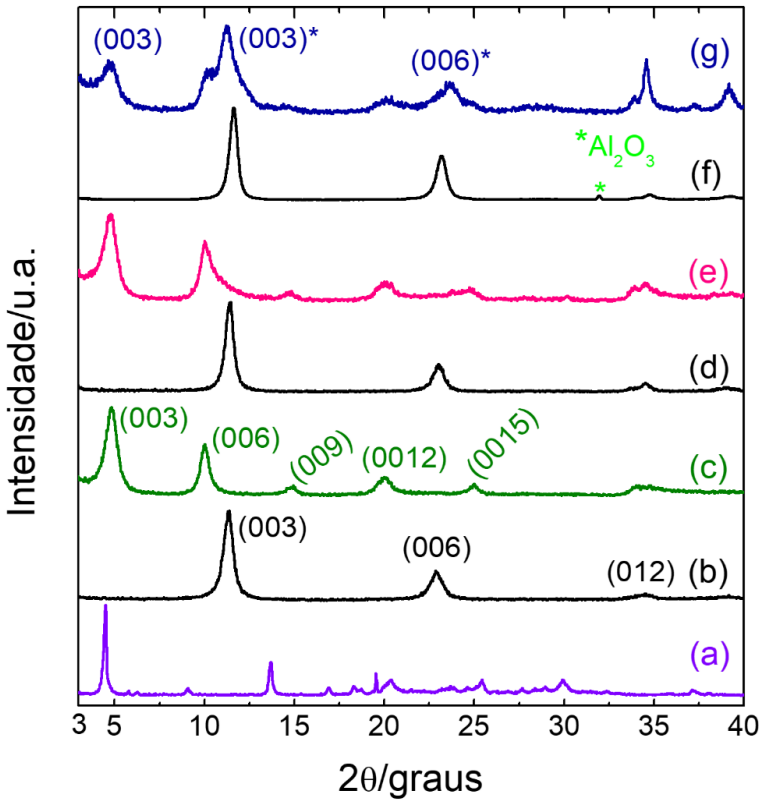


Figura 44: Difratograma do (a) cinamato de sódio e das amostras (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, (d) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5, (e) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5 e (g) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H na região de 3-40°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

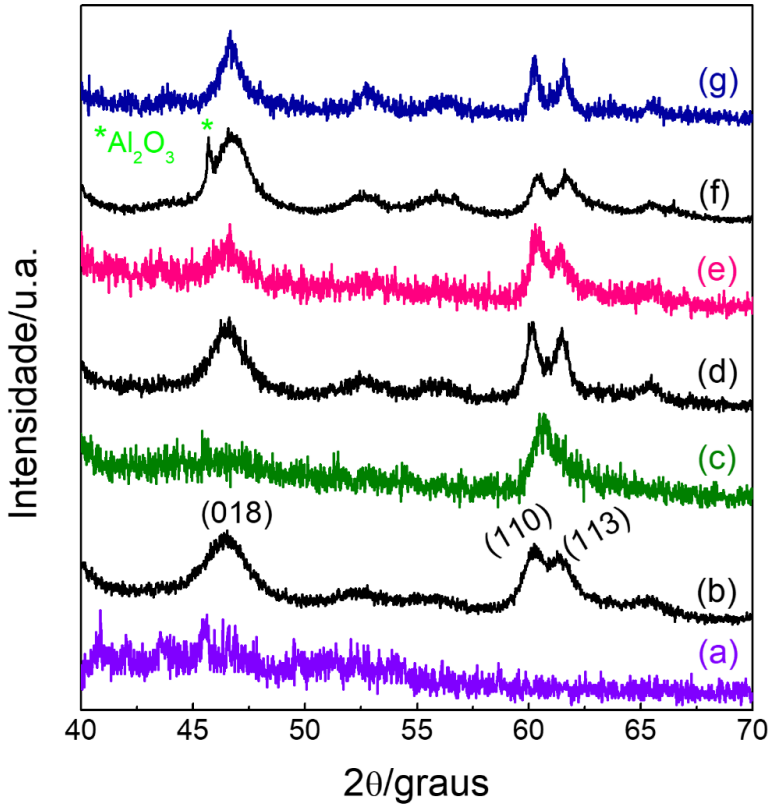


Figura 45: Difratograma do (a) cinamato de sódio e das amostras (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/6,5.H, (d) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5, (e) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/7,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5, (g) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5$HDL/8,5.H na região de 40-70°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$.

	Amostra		
	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$
d_{003}/Å	18,26	18,33	18,11/7,83*
d_{006}/Å	8,83	8,83	8,72/3,80*
d_{009}/Å	5,93	5,99	6,02
d_{0012}/Å	4,44	4,41	4,42
d_{0015}/Å	3,56	3,60	-
d_{110}/Å	1,53	1,53	1,54
***a*/Å**	3,06	3,06	3,08
***c*/Å**	54,78	54,99	54,33/23,49*
Espaçamento basal/Å	17,85	17,92	17,82/7,72*
Espaçamento interlamelar/Å	13,05	13,12	13,02/2,92*

*HDL intercalado com ânions cloreto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Diferentemente dos demais HDLs intercalados com ânions cinamato, no difratograma da amostra $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ (Figura 44; Figura 45) verifica-se também a presença de reflexões basais características de uma estrutura lamelar distinta. Portanto, constata-se que a amostra é composta por uma mistura de HDLs intercalados com ânions Cnm^- e de HDLs intercalados com outros ânions provenientes do meio reacional, provavelmente ânions cloreto de acordo com o valor da distância interplanar d_{003} (Tabela 15).

O espectro vibracional no IV do cinamato de sódio (Figura 46) apresenta bandas correspondentes ao grupo -CH=CH- (1639, 1244 e 1202 cm^{-1})[177,178] bem como bandas típicas do anel aromático (1495, 1450 e 1074 cm^{-1})[177,178]. Além disso, verifica-se a existência de bandas em aproximadamente 1547 e 1402 cm^{-1} atribuídas ao estiramento antissimétrico e simétrico da ligação C-O, respectivamente[131,177,178]. As principais bandas do cinamato de sódio e suas respectivas atribuições[131,177,178] encontram-se no Apêndice L.

Nos espectros vibracionais das amostras (Figura 46) observa-se a existência de bandas características do ânion Cnm^-, como os estiramentos da ligação $C=C_{alceno}$ (1636 cm^{-1}) e da ligação $C=C_{anel}$ (1495 e 1450 cm^{-1}), bem como bandas típicas do HDL hospedeiro, como os estiramentos atribuídos às ligações O-H (~3350 cm^{-1}) e as ligações O-M (420 cm^{-1})[161]. As principais bandas das amostras e suas respectivas atribuições[131,161,177,178] estão descritas Apêndice L.

Além disso, nos espectros vibracionais no IV dos HDLs intercalados com ânions cinamato verifica-se que as bandas atribuídas ao estiramento antissimétrico e simétrico referentes às ligações C-O encontram-se deslocadas quando comparadas com as do cinamato de sódio. Tal fato indica a existência de interações do grupo carboxilato com as lamelas positivas dos HDLs hospedeiros.

A fim de avaliar as interações dos grupos carboxilatos dos ânions cinamato com os íons metálicos constituintes das lamelas, as diferenças entre os valores das frequências do estiramento antissimétrico e simétrico da ligação COO^- ($\Delta\nu = \nu_{ass} - \nu_s$) foram determinadas a partir dos espectros vibracionais no IV das amostras. De acordo com os valores de $\Delta\nu$ (Tabela 16) constata-se que nas amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ os grupos carboxilatos estão coordenados tanto de modo bidentado em ponte quanto de modo monodentado aos íons metálicos constituintes das lamelas[128]. Enquanto, na amostra $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$ os grupos carboxilatos estão coordenados aos íons metálicos em modo bidentado em ponte[128].

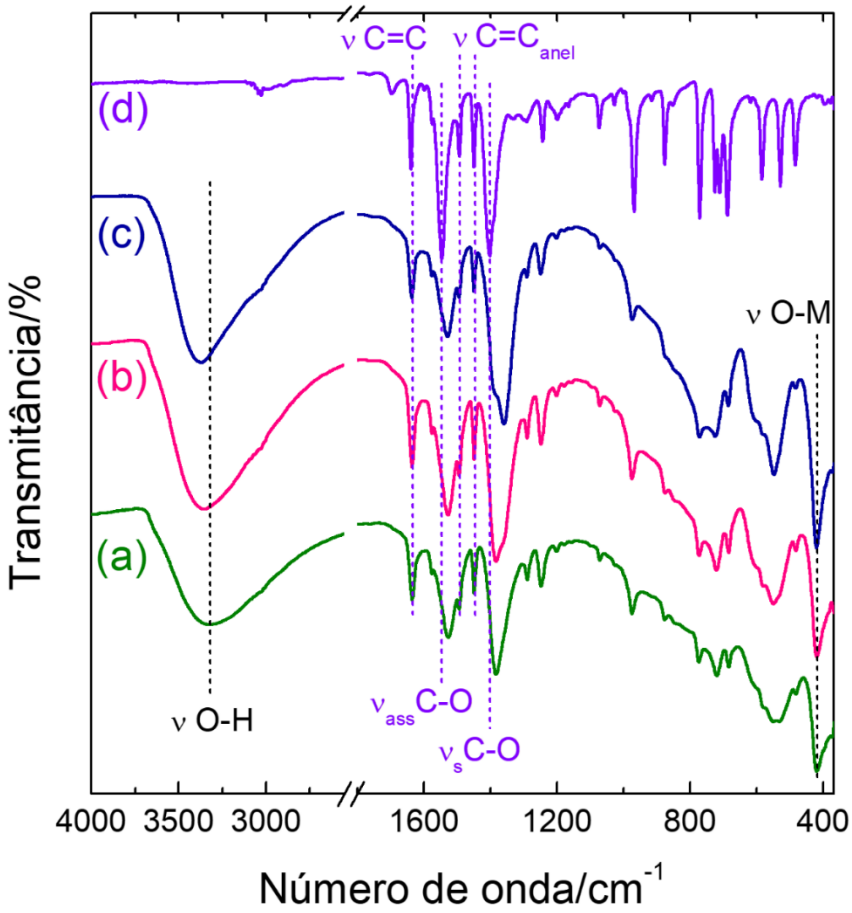


Figura 46: Espectros vibracionais dos materiais (a) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ e do (d) cinamato de sódio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16: Diferença entre os valores do estiramento antissimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_s) da ligação C-O do grupo carboxilato 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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$.

Amostra	**$\Delta\nu$ (ν_{ass}-ν_s)/cm^{-1}**
NaCnm	145
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$	147
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$	147/168
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$	146/169

Fonte: Elaborada pelo autor.

No espectro Raman do cinamato de sódio (Figura 47), é possível observar uma banda de baixa intensidade com máximo em aproximadamente em 3062 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C-H[179] bem como bandas correspondentes ao anel aromático (1598, 1400 e 996 cm^{-1}) e ao grupo -CH=CH- (1637 e 1245 cm^{-1}) do ânion cinamato[177,179]. Já os espectros Raman dos materiais (Figura 47) apresentam bandas típicas do ânion Cnm$^-$, como os estiramentos das ligações C-H e C-C, e bandas características do HDL hospedeiro, como os modos vibracionais atribuídos as ligações M-OH[165] situados na região espectral de

550-450 cm^{-1}. As principais bandas do NaCnm e dos materiais lamelares juntamente com suas respectivas atribuições[165,177,179] estão descritas no Apêndice M.

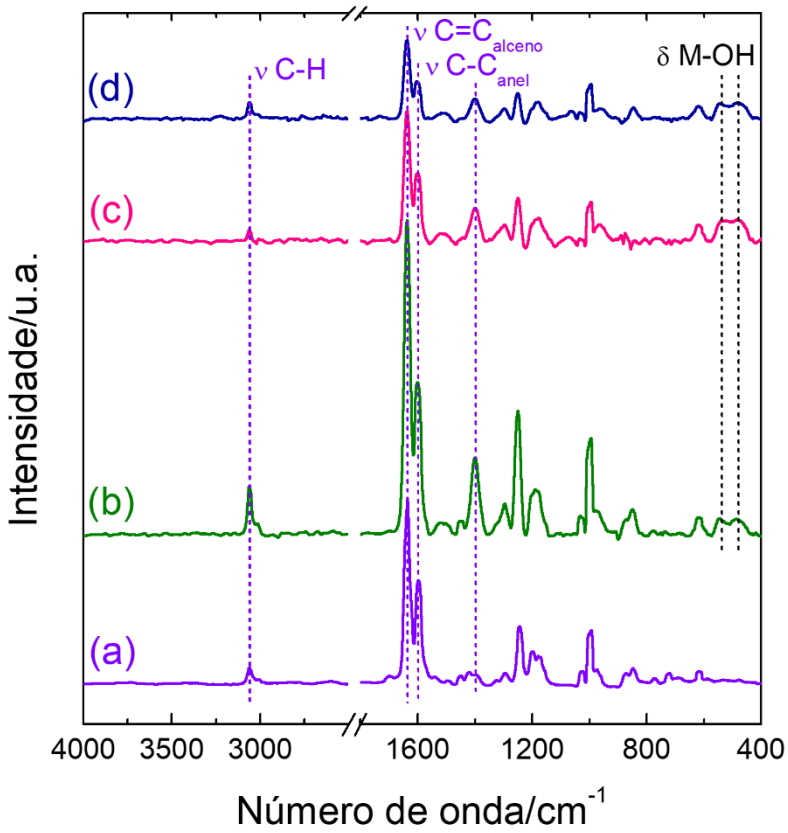
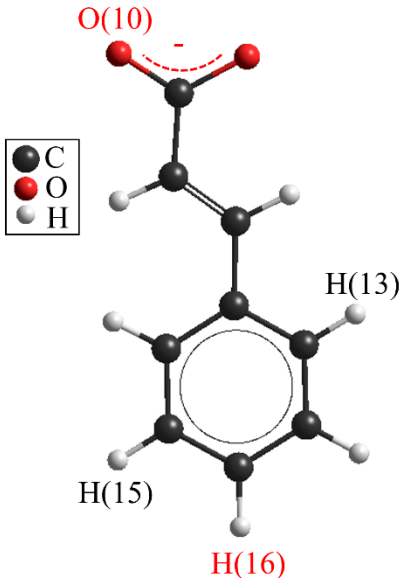


Figura 47: Espectro Raman do (a) cinamato de sódio e dos materiais (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e (d) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando os espectros Raman dos materiais (Figura 47) com seus respectivos HDLs precursores (Figura 37; Apêndice E), verifica-se que as bandas atribuídas aos modos vibracionais M-OH encontram-se alargadas e sobrepostas. Tal fato indica novamente a existência de interações hóspede-hospedeiro entre o ânion cinamato e a matriz lamelar, o que complementa os resultados de IV descritos anteriormente.

Para uma melhor compreensão da organização dos ânions cinamatos na região interlamelar dos HDLs hospedeiros, as propriedades intrínsecas do ânion Cnm^- foram determinadas através de cálculos computacionais utilizando o modelo semi-empírico SPARKLE/AM1 implementado no programa MOPAC 2016. As propriedades intrínsecas e a geometria optimizada do ânion cinamato encontram-se na Figura 48.



Ânion Cinamato – $C_9H_7O_2^-$

Grupo pontual	C_s
Calor de Formação	-304,8 kJ mol^{-1}
Momento dipolar	14,7 debye
Peso molecular	147,2 g
Área	183,9 $Å^2$
Volume	179,1 $Å^3$
Dimensões moleculares	H(16)-O(10) = 8,6 Å H(15)-H(13) = 4,8 Å

Figura 48: Geometria optimizada e propriedades intrínsecas do ânion Cnm^- obtidas pelo modelo SPARKLE/AM1.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando as dimensões moleculares do ânion cinamato (Figura 48), os valores de espaçamento interlamelar dos materiais lamelares (~13Å) e as interações hóspede-hospedeiro constatadas nos resultados de FTIR e Raman sugere-se que os ânions Cnm^- estão organizados na região interlamelar em um arranjo de bicamada (Figura 49), no qual os grupos carboxilatos dos ânions estão próximos as lamelas positivas e os anéis aromáticos interagem entre si devido a existência de interações π-π[180]. As interações π-π podem ser classificadas de acordo com a organização espacial e natureza das espécies aromáticas[181], no caso dos compostos lamelares obtidos, estima-se que as interações π-π entre os anéis dos ânions cinamato (Figura 49) são do tipo deslocada paralela[180] devido a presença do grupo funcional -CH=CH-COO^- ligado ao anel aromático e a orientação espacial dos ânions Cnm^- no espaço interlamelar.

A organização dos ânions Cnm^- em arranjos bicamada na região interlamelar dos HDLs é semelhante as descritas na literatura para HSLs intercalado com este ânion[99,182]. Tal fato evidencia que estabilização da estrutura lamelar da matriz hospedeira está diretamente associada a este tipo de organização dos ânions intercalantes no espaço interlamelar. Portanto, as interações π-π são essenciais para a formação dos arranjos de bicamada dos ânions Cnm^- e, consequentemente, contribuem para a estabilização da estrutura lamelar.

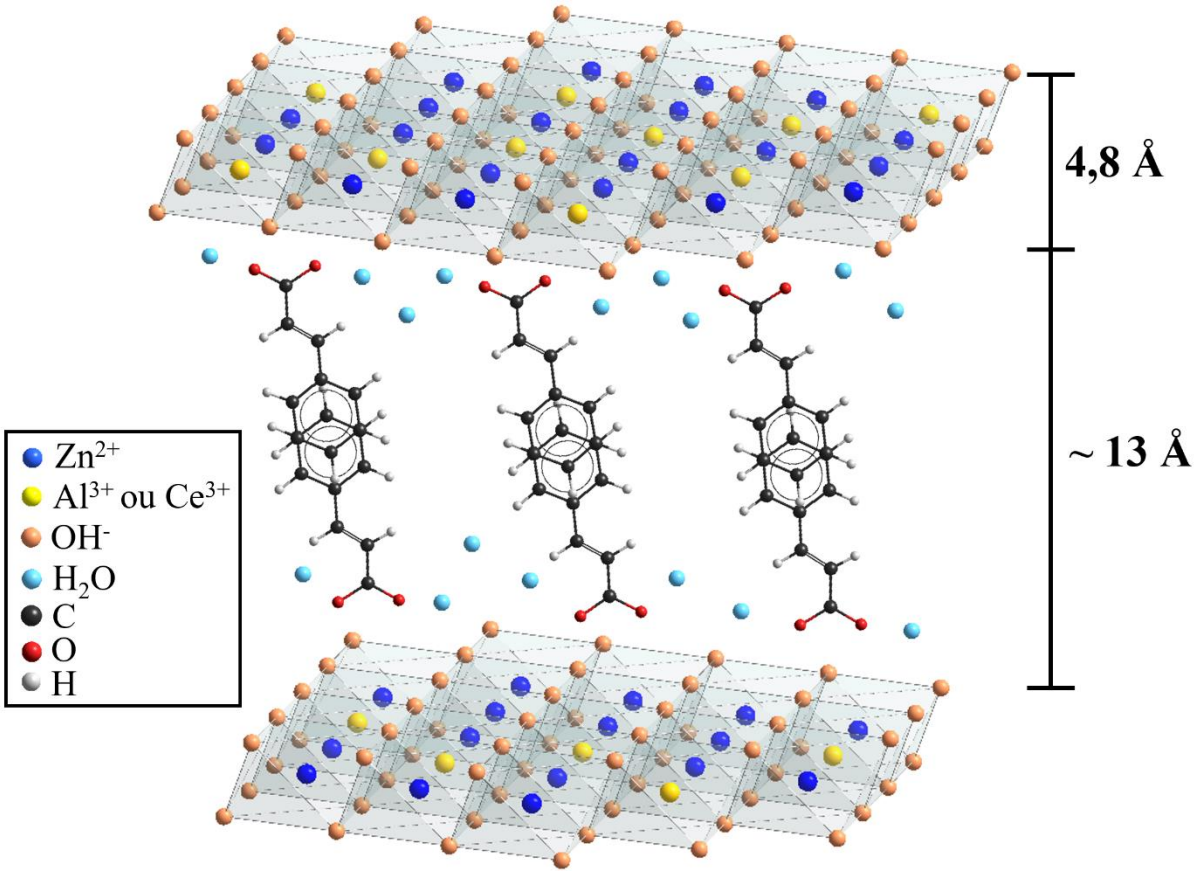


Figura 49: Representação esquemática do possível arranjo de bicamada do ânion Cnm^- na região interlamelar dos materiais $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

De modo semelhante aos HDLs dopados com Ce^{3+}, os materiais $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/x.H$ (x = 6,5, 7,5 e 8,5) possuem valores de potencial zeta situados na faixa de +36 a +40 mV (Tabela 17), os quais indicam que a superfície dos materiais está carregada positivamente. No entanto, constata-se uma diminuição dos potenciais zeta destes materiais quando comparados com os das suas respectivas matrizes lamelares precursoras.

Tabela 17: Valores de potencial zeta do sal NaCnm, 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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ e de seus respectivos HDLs precursores.

Amostras	Potencial zeta/mV
NaCnm	-28,60 ± 0,85
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/6,5	39,87 ± 0,28
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$	37,90 ± 0,57
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5	40,45 ± 0,35
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$	39,35 ± 0,21
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5	36,37 ± 0,23
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$	34,50 ± 0,14

Fonte: Elaborada pelo autor.

A diminuição dos potenciais zeta dos materiais $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/x.H$ (x = 6,5, 7,5 e 8,5) está associada a uma maior afinidade dos ânions Cnm^- com a superfície das lamelas dos HDLs, o que proporciona o aumento da quantidade dos ânions cinamato na camada de Stern e, consequentemente, diminui a sua concentração na camada difusa da dupla camada elétrica[167,168]. É importante ressaltar que a afinidade dos ânions Cnm^- está diretamente relacionada à carga elétrica e as interações do grupo carboxilato com os íons metálicos constituintes das lamelas conforme constatado nos resultados descritos anteriormente.

Analisando o diagrama de cor CIELab (Figura 50), verifica-se que as amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ possuem cor branca amarelada semelhante ao sal do cinamato de sódio, enquanto, a amostra $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$ apresenta cor amarela. Além disso, é possível observar que os materiais lamelares apresentam valores de luminosidade (L^*) inferiores ao do sal cinamato de sódio, sendo que estes valores tendem a diminuir com a redução do pH de síntese utilizado para a obtenção do HDL precursor. Portanto, os HDLs dopados com Ce^{3+} e intercalados com ânions cinamato possuem cores com menor intensidade luminosa, porém estas cores não comprometem os aspectos estéticos necessários para o uso como filtros solares.

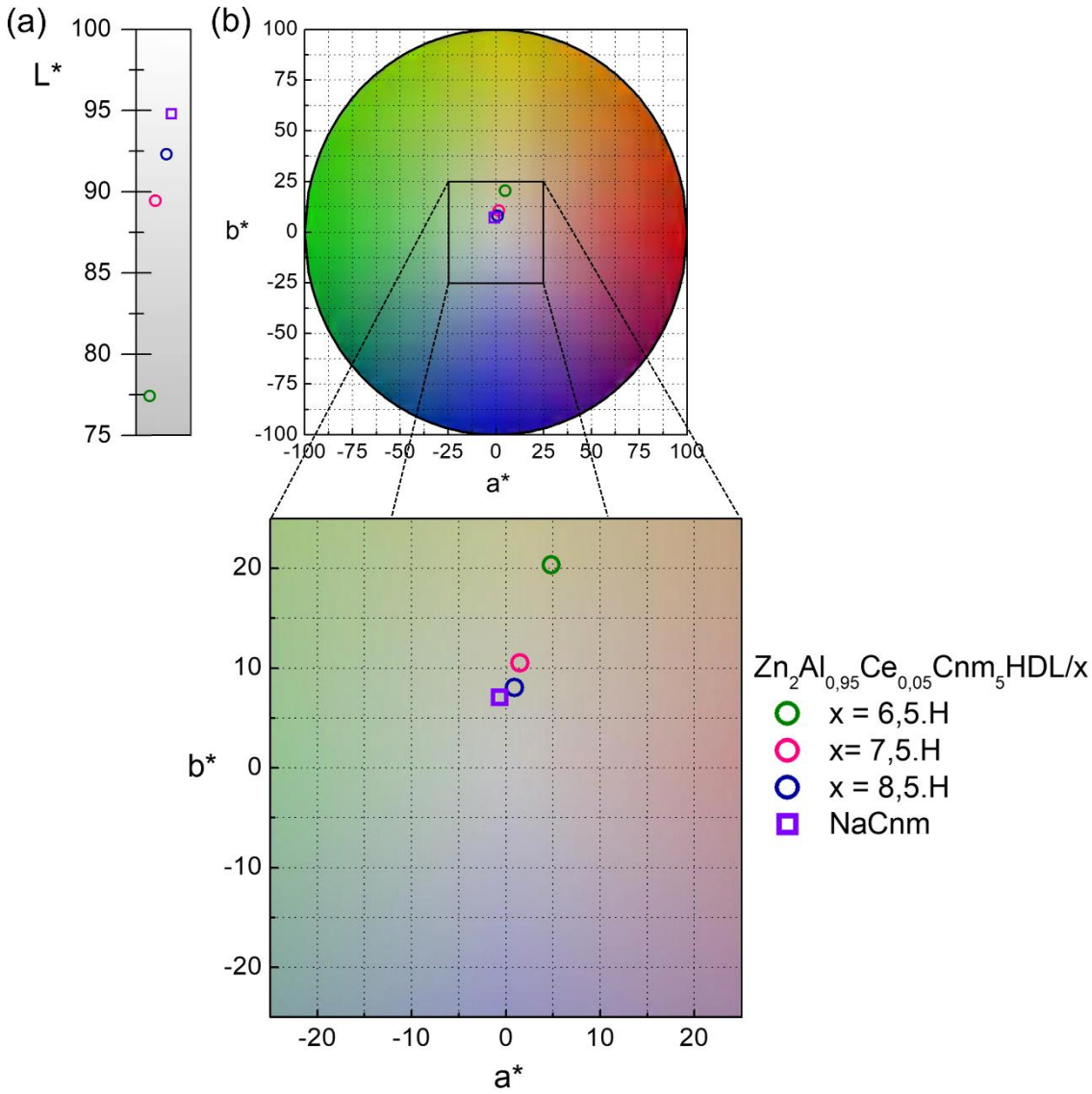


Figura 50: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores do sal NaCnm e das amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos espectros de RD (Figura 51), observa-se que os materiais lamelares apresentam borda de absorção deslocadas para maiores comprimentos de onda quando comparada com a do sal NaCnm, o que indica novamente a existência de interações hóspede-hospedeiro entre o ânion cinamato e o HDL. Os espectros RD mostram também que a intensidade de espalhamento da radiação visível (400-800 nm) difere de um material para outro, sendo que esta diferença de intensidade possivelmente está associada ao tamanho de partícula, grau de empilhamento das lamelas e/ou mistura de fases nos materiais.

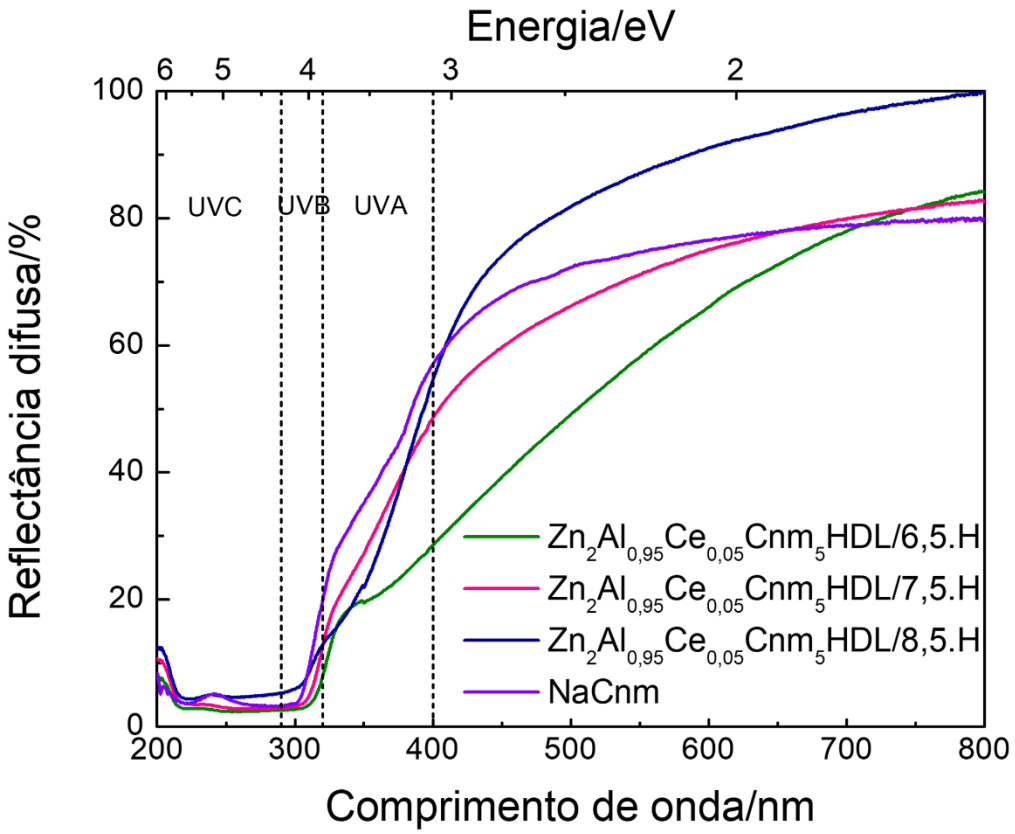


Figura 51: Espectros RD dos materiais $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ e do cinamato de sódio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando o espectro de absorção do NaCnm (Figura 52) verifica-se a existência de duas bandas largas e intensas com máximo de absorção ($\lambda_{máx}$) em aproximadamente 224 e 285 nm, respectivamente, atribuídas à mistura das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\eta \rightarrow \pi^*$ [139]. As transições eletrônicas referentes à banda de absorção que possui $\lambda_{máx}$ igual 285 nm são correspondentes ao grupo carboxilato e ao anel aromático do ânion cinamato. Devido à capacidade de absorção da radiação UV na região 205 a 320 nm, o ânion cinamato tem sido frequentemente utilizado como potencial filtro solar[99,105,113].

Nos espectros de absorção dos materiais lamelares (Figura 52) observa-se que as bandas características do ânion cinamato encontram-se alargadas e sobrepostas quando comparadas com as do sal NaCnm, o que indica que as interações hóspede-hospedeiro promovem modificações na diferença de energia dos orbitais de fronteira do ânion cinamato. Além disso, constata-se que a banda de absorção situada na região de 250-325 nm está deslocada para maiores comprimentos de onda em relação a do cinamato de sódio. Este deslocamento está associado às interações dos grupos carboxilatos dos ânions cinamato com o HDL hospedeiro bem como a absorção da radiação UVB pelos íons Ce^{3+} presentes na matriz lamelar.

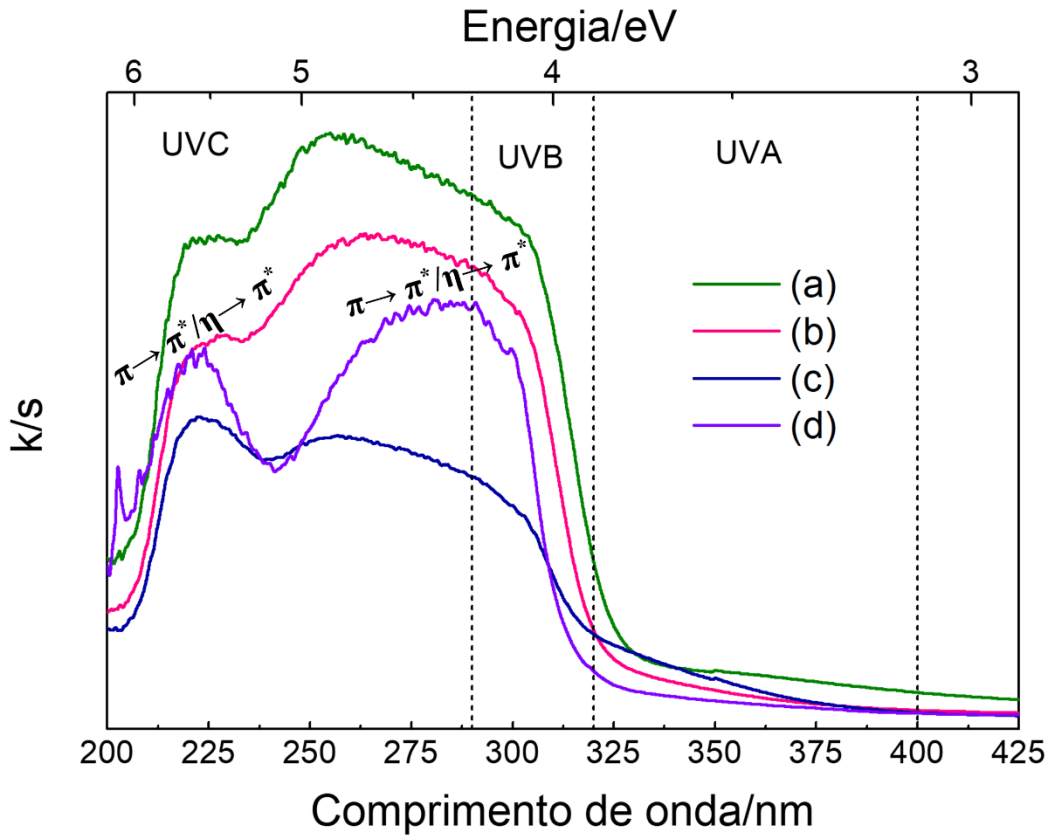


Figura 52: Espectros de absorção dos materiais (a) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$, (b) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$, (c) $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ e do sal (d) cinamato de sódio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A capacidade de absorção da radiação UV na região 205-325 nm dos materiais lamelares indica o potencial destes como filtros UVB. Deste modo, a amostra $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ foi escolhida como referência para investigar o desempenho de proteção solar dos HDLs dopados com Ce^{3+} e intercalados com ânions cinamato pelo método de FPS *in vitro*.

De modo análogo às formulações contendo os HDLs dopados com 5,0 e 10,0 at% de Ce^{3+}, a formulação $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ apresenta valor de FPS aproximadamente igual ao da formulação base (Tabela 18), o que indica que as formulações possuem desempenho de proteção UV semelhante.

Tabela 18: Valores de FPS das formulações base, Zn_2Al-Cl-HDL/7,5, $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5 e $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5$.

Formulação	FPS	Desvio padrão	Intervalo de confiança – 95%
Base	2,3	0,4	0,7
Zn_2Al-Cl-HDL/7,5	2,7	0,5	0,8
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5	2,9	0,5	0,9
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$	2,8	0,4	0,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

A formulação $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ apresenta um desempenho de proteção solar abaixo do esperado devido ao fato da dispersão do composto lamelar no sistema coloidal não causar alterações significativas no valor de FPS, sendo que o material $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ possui capacidade de proteção UV conforme constatado nos resultados descritos anteriormente.

Nesta formulação, a quantidade da amostra $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e a presença de aglomerados de partículas são os principais responsáveis pelo baixo desempenho de proteção solar. Deste modo, a quantidade de amostra e o meio de dispersão empregado não são os mais apropriados para investigar o potencial do composto lamelar como potencial filtro solar. De modo semelhante aos HDLs dopados com Ce^{3+}, uma alternativa viável para avaliar o FPS da amostra $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ é a sua dispersão em sistemas coloidais que impeçam a formação de aglomerados de partículas do material.

Nos 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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$ constata-se a intercalação do ânion cinamato na região interlamelar do HDL hospedeiro pelo aumento do espaçamento basal, presença e/ou modificações de bandas características do ânion Cnm^- e do HDL observadas nos espectros Raman e IV e alterações dos potenciais zeta em relação aos das matrizes lamelares. De acordo com os valores de espaçamento interlamelar e as interações hóspede-hospedeiro constatadas nos resultados de FTIR e Raman das amostras sugere-se que o espaço interlamelar é constituído por um arranjo de bicamada do ânion cinamato.

A cor branca amarelada e/ou amarela exibida pelos HDLs dopados com Ce^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- juntamente com a sua capacidade de absorver radiação UV na faixa espectral de 205 a 325 nm possibilitam a aplicação destes materiais como potenciais filtros UVB. A formulação contendo a amostra de referência $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ apresenta valor de FPS próximo ao da formulação base indicando que a dispersão do material lamelar neste sistema não proporciona um melhor desempenho de proteção solar. De modo semelhante aos HDLs dopados com Ce^{3+}, a quantidade utilizada da amostra $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$ e a sua aglomeração no meio de dispersão provavelmente interferiram na capacidade de proteção UV da formulação.

4.4- HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com o ânion cinamato ou ferulato

Comparando os difratogramas das amostras (Figura 53; Figura 54; Figura 55; Figura 56) com a ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 (estrutura romboédrica e grupo espacial R3m) e a uma série de compostos do tipo hidrotalcita descritos na literatura[85,142,143] constata-se a formação de HDLs com organização estrutural e pureza de fase. As distâncias interplanares d_{hkl} das principais reflexões, os parâmetros cristalinos (*a* e *c*) e o espaçamento basal e interlamelar dos materiais lamelares obtidos encontram-se na Tabela 19.

Analisando os valores da distância interplanar d_{003} das amostras Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 (Tabela 19) constata-se que o ânion presente em maior quantidade na região interlamelar é o íon cloreto[150], o qual apresenta d_{003} próximo a 7,8 Å. Além disso, os parâmetros *a* e *c* da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 diferem dos parâmetros referentes à matriz lamelar Zn_2Al-Cl-HDL/6,5. Estas modificações nos parâmetros cristalinos da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 estão associadas a distorções pontuais do retículo cristalino do HDL[158] causadas pela inserção de pequenas quantidades do íon Eu^{3+} [183].

Nos difratogramas dos HDLs dopados com Eu^{3+} e contendo ânions cinamato ou ferulato (Figura 53; Figura 54; Figura 55; Figura 56) verifica-se o deslocamento das reflexões harmônicas para menores ângulos quando comparadas com as das amostras Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5. De modo semelhante aos HDLs dopados com Ce^{3+} e intercalados com ânions Cnm^-, este deslocamento indica o aumento do espaçamento basal causado pela intercalação dos ânions cinamato ou ferulato. No entanto, verifica-se que estes materiais são constituídos por uma mistura de HDLs intercalados com as espécies aniônicas de interesse e de HDLs intercalados com ânions cloreto conforme constatado nos valores de espaçamento basal (Tabela 19).

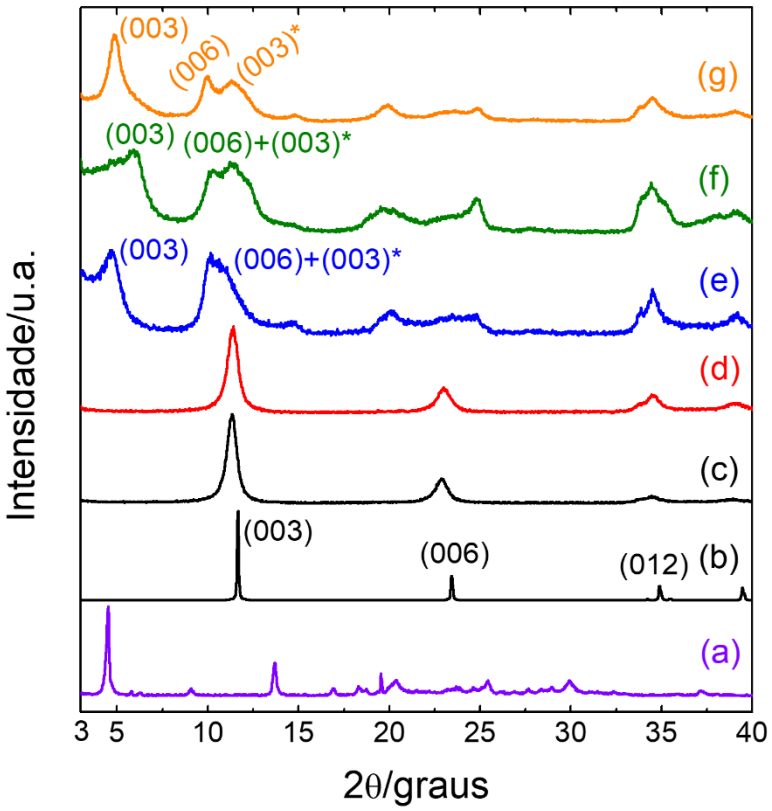


Figura 53: Difratograma do (a) cinamato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 e das amostras (c) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H e (g) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A na região de 3-40°/2θ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

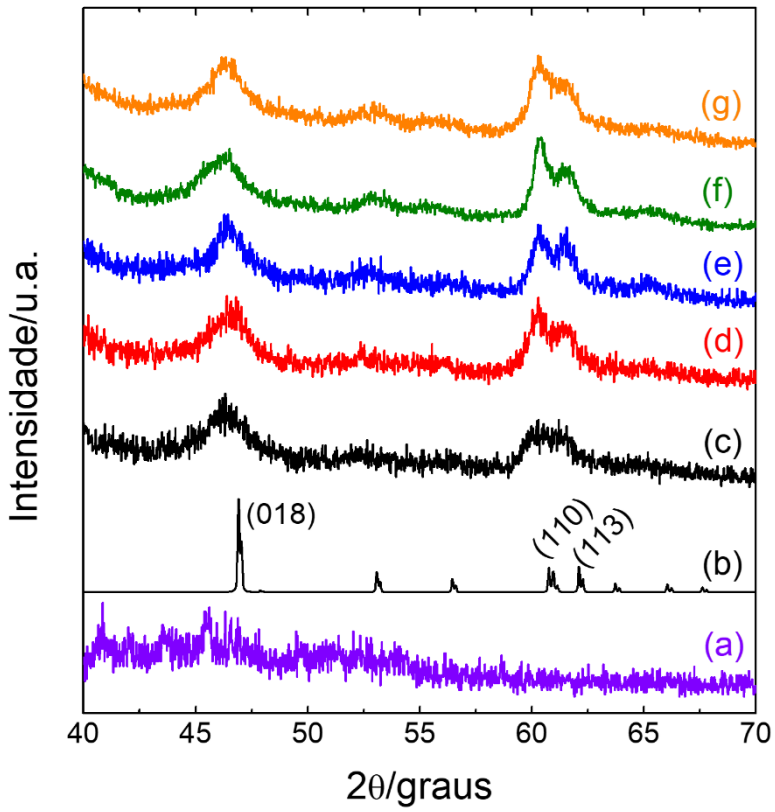


Figura 54: Difratograma do (a) cinamato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 e das amostras (c) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H e (g) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A na região de 40-70°/2θ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

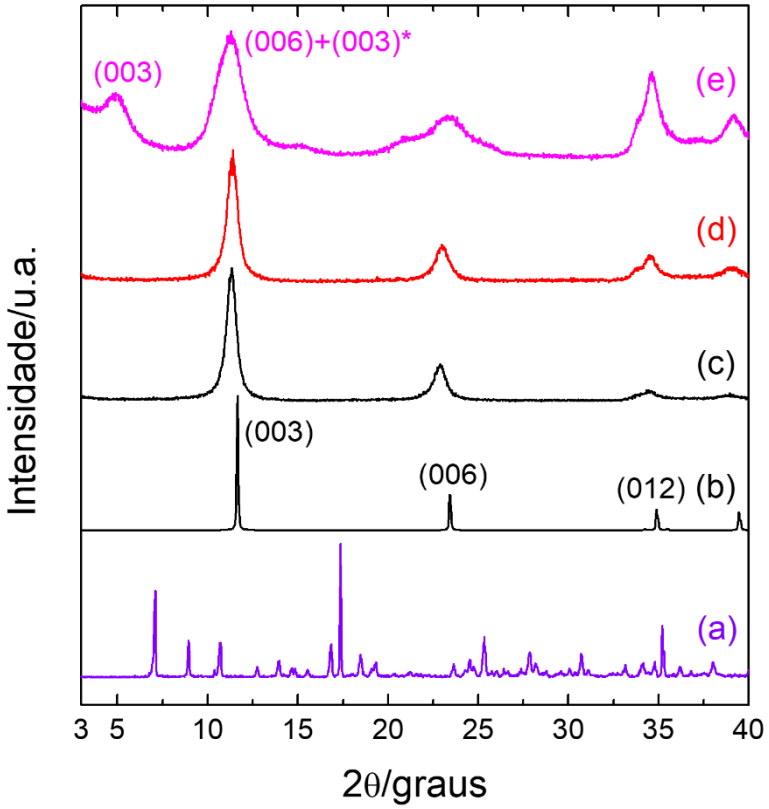


Figura 55: Difratograma do (a) ferulato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 e das amostras (c) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 e (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A na região de 3-40°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

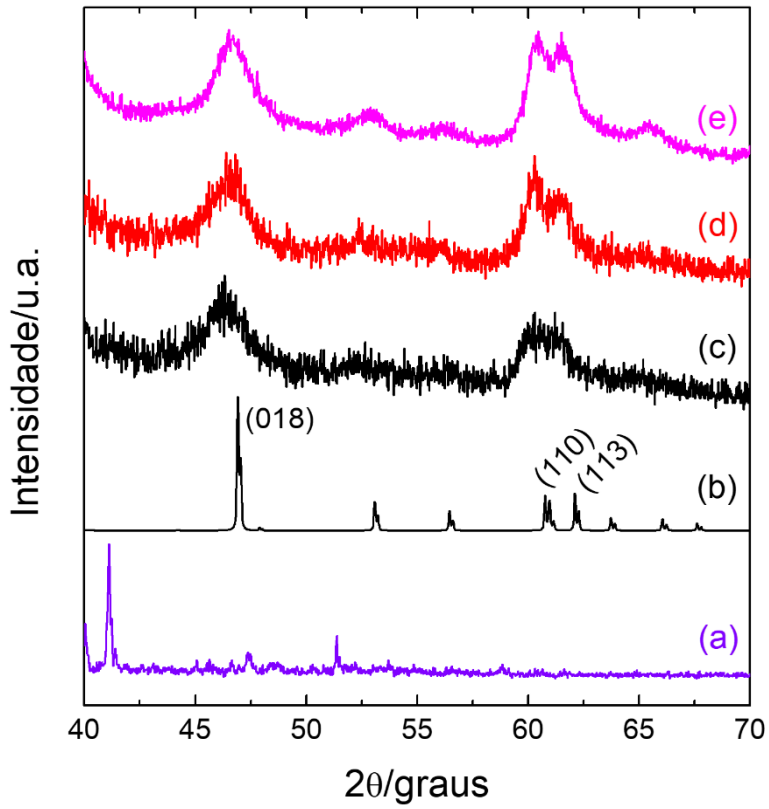


Figura 56: Difratograma do (a) ferulato de sódio, (b) da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 e das amostras (c) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 e (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A na região de 40-70°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

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 Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,.5.A.

Amostras	d_{003}	d_{006}	d_{009}	d_{0012}	d_{0015}	d_{110}	***a*/Å**	***c*/Å**	**Espaçamento basal/Å**	**Espaçamento interlamelar/Å**
Zn_2Al-Cl-HDL/6,5	7,80	3,88				1,54	3,08	23,40	7,78	2,98
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	7,76	3,86				1,53	3,06	23,28	7,74	2,94
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H	18,56	8,72	6,04	4,42	3,59	1,54	3,08	55,68	17,95	13,15
	8,72*	3,81*						26,16*	8,17*	3,37*
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H	15,24	7,71	4,51	3,60		1,53	3,06	45,72	14,65	9,85
	7,71*	3,88*						23,13*	7,74*	2,94*
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A	18,26	8,81	5,99	4,46	3,59	1,54	3,08	54,78	17,93	13,13
	7,76*	3,80*						23,28*	7,68*	2,88*
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A	18,03	7,79	5,87	4,21		1,54	3,08	54,09	17,02	12,22
	7,79*	3,80*						23,37*	7,70*	2,90*

*HDL intercalado com ânions cloreto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros vibracionais dos HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- ou Fel^- (Figura 57; Figura 58) mostram a presença de bandas típicas do HDL hospedeiro, como os estiramentos correspondentes às ligações O-H (~3360 cm^{-1}) e as ligações O-M (550 e 420 cm^{-1})[161], bem como bandas características dos ânions cinamato ou ferulato, como os estiramentos das ligações $C{=}C_{alceno}$ (~1636 cm^{-1}) e $C{=}C_{anel}$ (1450 e 1215 cm^{-1})[129,130,177,178]. As principais bandas das amostras e suas respectivas atribuições[129,130,131,161,177,178] estão descritas no Apêndice N.

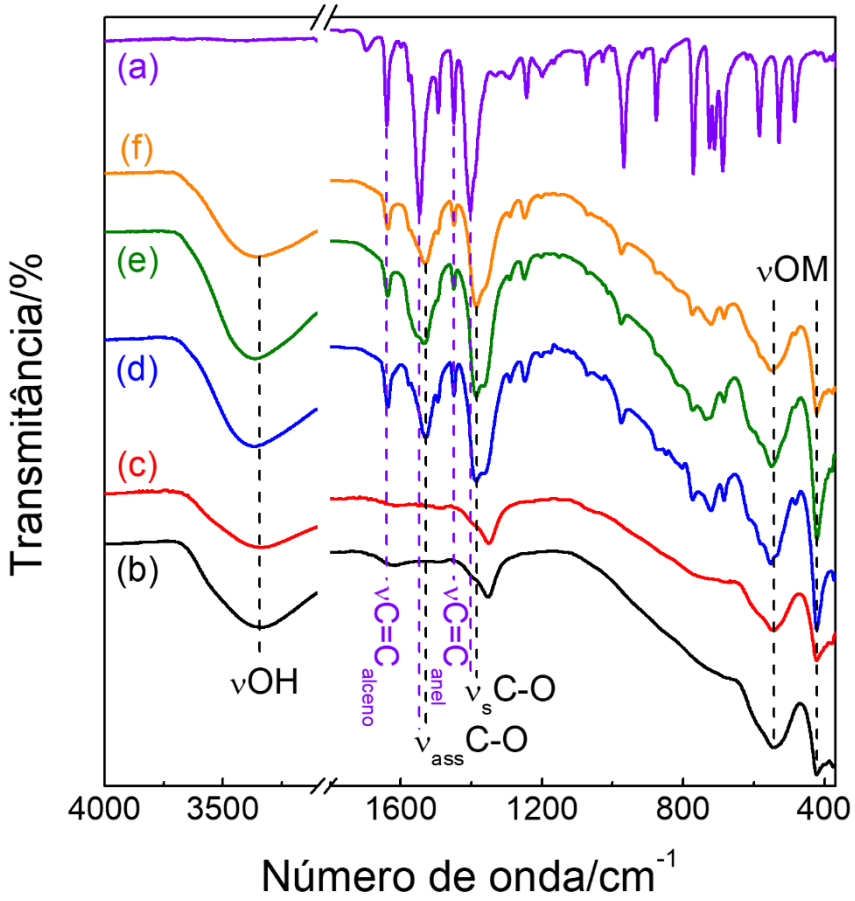


Figura 57: Espectros vibracionais das amostras (b) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H, (f) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A e do (a) cinamato de sódio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- ou Fel^-, as interações hóspede-hospedeiro existentes podem ser comprovadas pelo deslocamento das bandas atribuídas ao estiramento antissimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_s) da ligação C-O correspondentes aos grupos carboxilatos dos ânions cinamato ou ferulato. Além disso, na amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A verifica-se que a banda atribuída ao estiramento da ligação C-O referente a hidroxila ligada ao anel aromático do ânion Fel^- (1159 cm^{-1}) encontra-se deslocada para menores valores de número de onda quando comparada com a do ferulato de sódio

(1165 cm^{-1}), o que evidencia a existência de interações entre o grupo hidroxila do ânion Fel^- com as lamelas do HDL hospedeiro.

De acordo com os valores de Δν obtidos (Tabela 21) para os HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions cinamato ou ferulato, constata-se que os grupos carboxilatos das espécies aniônicas estão coordenados de modo bidentado em ponte aos íons metálicos constituintes das lamelas[128].

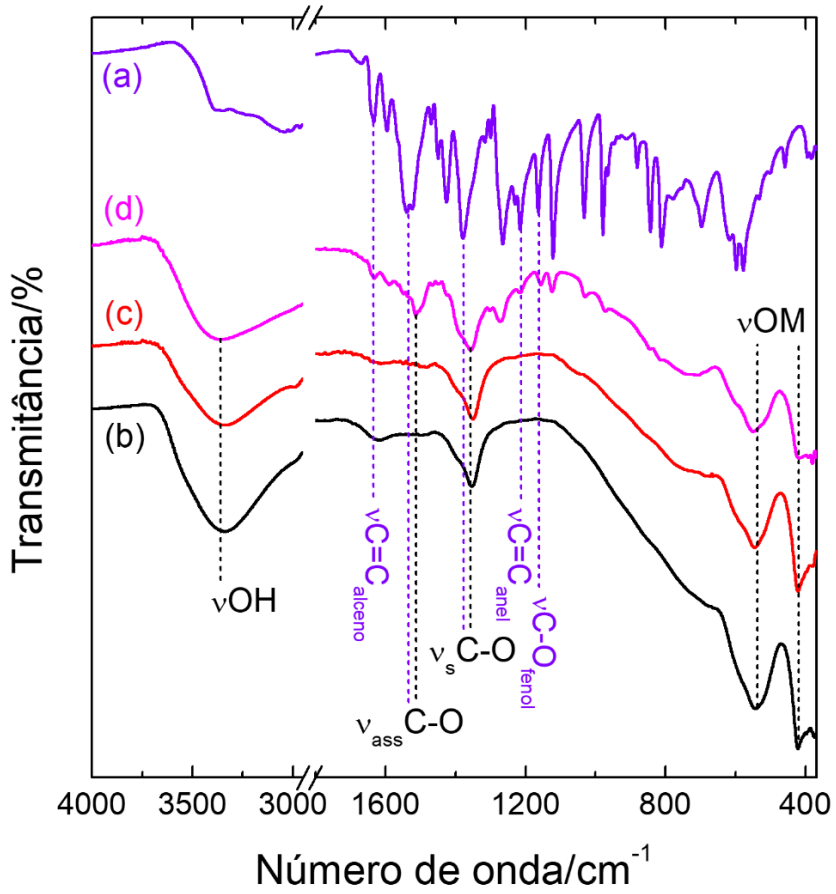


Figura 58: Espectros vibracionais das amostras (b) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A e do (a) ferulato de sódio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 20: Diferença entre os valores do estiramento antissimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_s) da ligação COO^- do grupo carboxilato das amostras $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A e dos sais cinamato de sódio e ferulato de sódio.

Amostra	**Δν (ν_{ass}-ν_s)/cm^{-1}**
NaCnm	145
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H	144
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H	146
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A	144
NaFel	160
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A	152

Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante ressaltar que as modificações das bandas atribuídas ao estiramento da ligação C-O referente aos grupos polares dos ânions Cnm^- ou Fel^- também são indícios de coordenação destes ânions com o íon Eu^{3+}, o qual está presente na composição das lamelas do HDL hospedeiro conforme constatado nos resultados de DRX. Isto se deve ao fato do íon Eu^{3+} apresentar números de coordenação[115] que variam dependendo do ambiente químico no qual se encontra.

Com base nas dimensões moleculares do ânion cinamato (Figura 48), nos valores de espaçamento interlamelar dos HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- (~13Å) e nas interações hóspede-hospedeiro, as quais foram constatadas nos resultados de FTIR, sugere-se que os ânions cinamato estão organizados no espaço interlamelar em um arranjo semelhante ao proposto para as amostras $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL$, ou seja, um arranjo de bicamada em que os grupos carboxilatos dos ânions Cnm^- estão próximos as lamelas positivas e os anéis aromáticos estão interagindo entre si devido a existência de interações π-π (Figura 59).

Já para o material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$, as dimensões moleculares do ânion ferulato (Figura 21), as interações hóspede-hospedeiro e o espaçamento interlamelar do HDL hospedeiro (~12 Å) evidenciam que os ânions ferulato provavelmente estão ordenados na região interlamelar em um arranjo de monocamada (Figura 60), no qual os grupos hidroxilas e carboxilatos dos ânions Fel^- estão interagindo com as lamelas através de ligações de hidrogênio e de ligações e/ou interações eletrostáticas, respectivamente. Diferentemente do ânion cinamato, a presença de grupos substituintes no anel aromático do ânion ferulato bem como a conformação destes grupos na molécula (Figura 21) impedem a existência de interações π-π, o que favorece a formação de uma monocamada dos ânions Fel^- no espaço interlamelar.

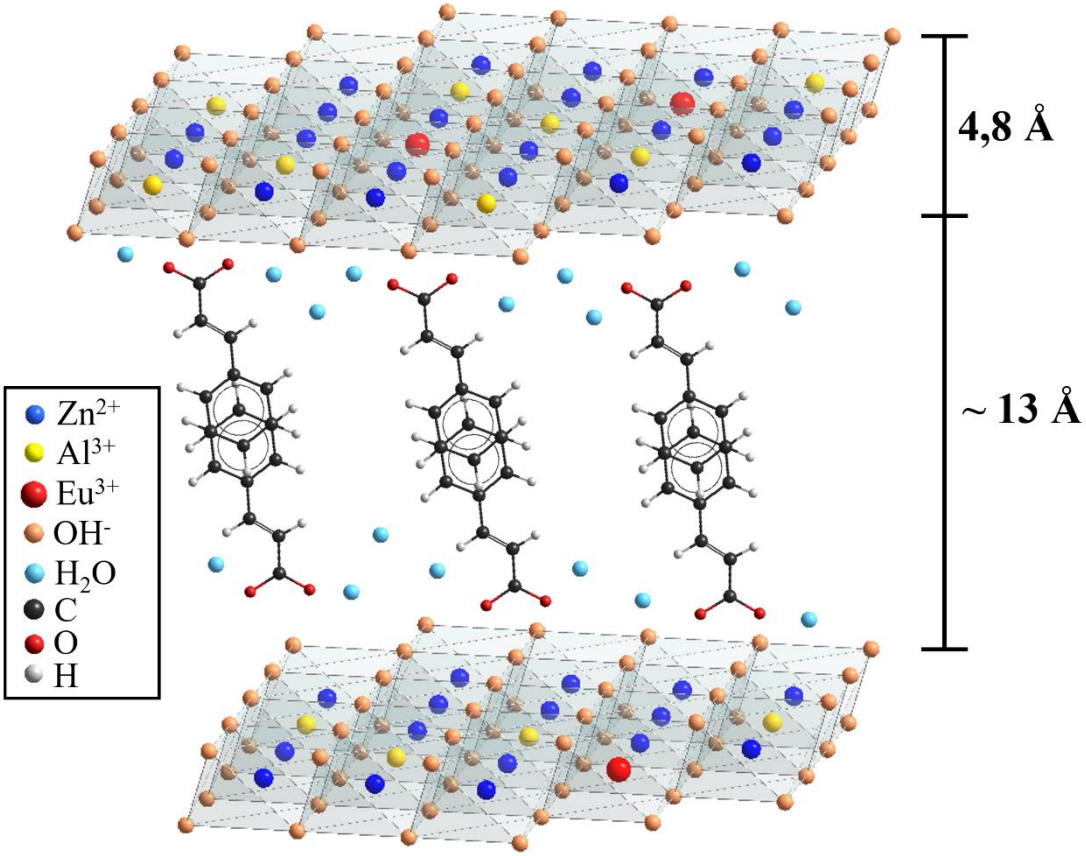


Figura 59: Representação esquemática do possível arranjo de bicamada do ânion Cnm^- na região interlamelar dos materiais $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$ e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

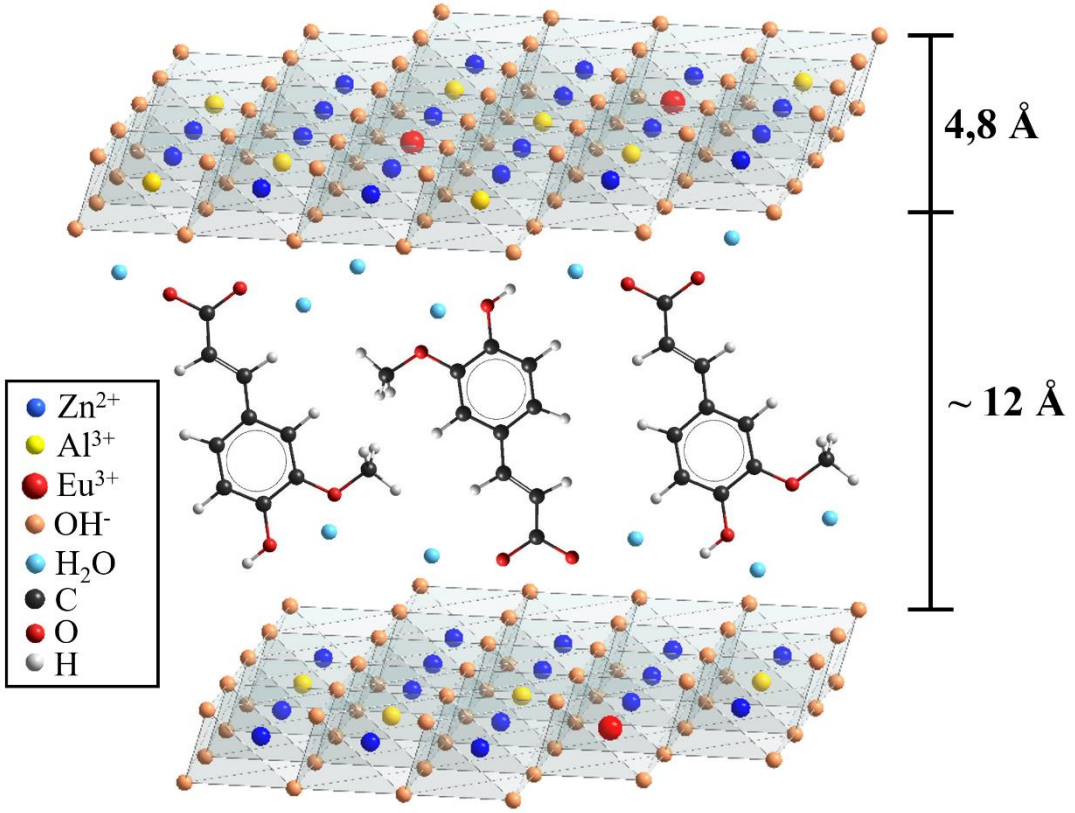


Figura 60: Representação esquemática do possível arranjo de monocamada do ânion Fel^- no espaço interlamelar do material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores positivos de potenciais zeta (Tabela 20) mostram que os materiais lamelares obtidos apresentam superfície carregada positivamente. Além disso, a magnitude do potencial zeta das amostras está diretamente associada a dopagem e/ou a intercalação dos ânions cinamato ou ferulato no espaço interlamelar dos HDLs.

Tabela 21: Valores de potencial zeta das amostras Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,.5.A e dos sais NaCnm e NaFel.

Amostras	Potencial zeta/mV
NaCnm	-28,60 ± 0,85
Zn_2Al-Cl-HDL/6,5	38,40 ± 0,02
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	41,45 ± 0,64
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H	36,95 ± 0,49
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H	36,85 ± 0,35
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A	38,30 ± 0,42
NaFel	-9,44 ± 0,02
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A	34,50 ± 0,14

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando o potencial zeta da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 com o da matriz lamelar Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 verifica-se um aumento significativo do potencial zeta, o qual é atribuído a existência de íons Eu^{3+} nas lamelas. A presença de íons Eu^{3+} nas lamelas modifica a carga superficial das partículas do HDL, consequentemente, afeta a composição e a estrutura da dupla camada elétrica[125] proporcionando a alteração do potencial zeta.

Nos HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions cinamato ou ferulato, a diminuição dos valores de potencial zeta em relação ao da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 está associada as interações superficiais dos ânions Cnm^- ou Fel^- com as lamelas dos HDLs, as quais propiciam o aumento da quantidade destes ânions na camada de Stern e reduz a sua concentração na camada difusa da dupla camada elétrica[167,168].

O diagrama de cor CIELab (Figura 61) mostra que as matrizes Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 apresentam cor branca característica dos HDLs, enquanto, os materiais $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A possuem cor branca amarelada semelhante ao sal NaCnm. Além disso, verifica-se que estes materiais apresentam valores de luminosidade (L^*) acima de 85, o que indica que as suas cores são classificadas como claras. Diferentemente dos demais materiais lamelares, a amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A apresenta valor de luminosidade inferior a 50, portanto, a cor marrom exibida pela amostra é classificada como escura.

Dependendo do meio de dispersão e da quantidade empregada dos HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- ou Fel^-, as cores apresentadas não comprometem os aspectos estéticos relacionados ao uso destes como filtros solares, principalmente no que se refere a utilização da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$.

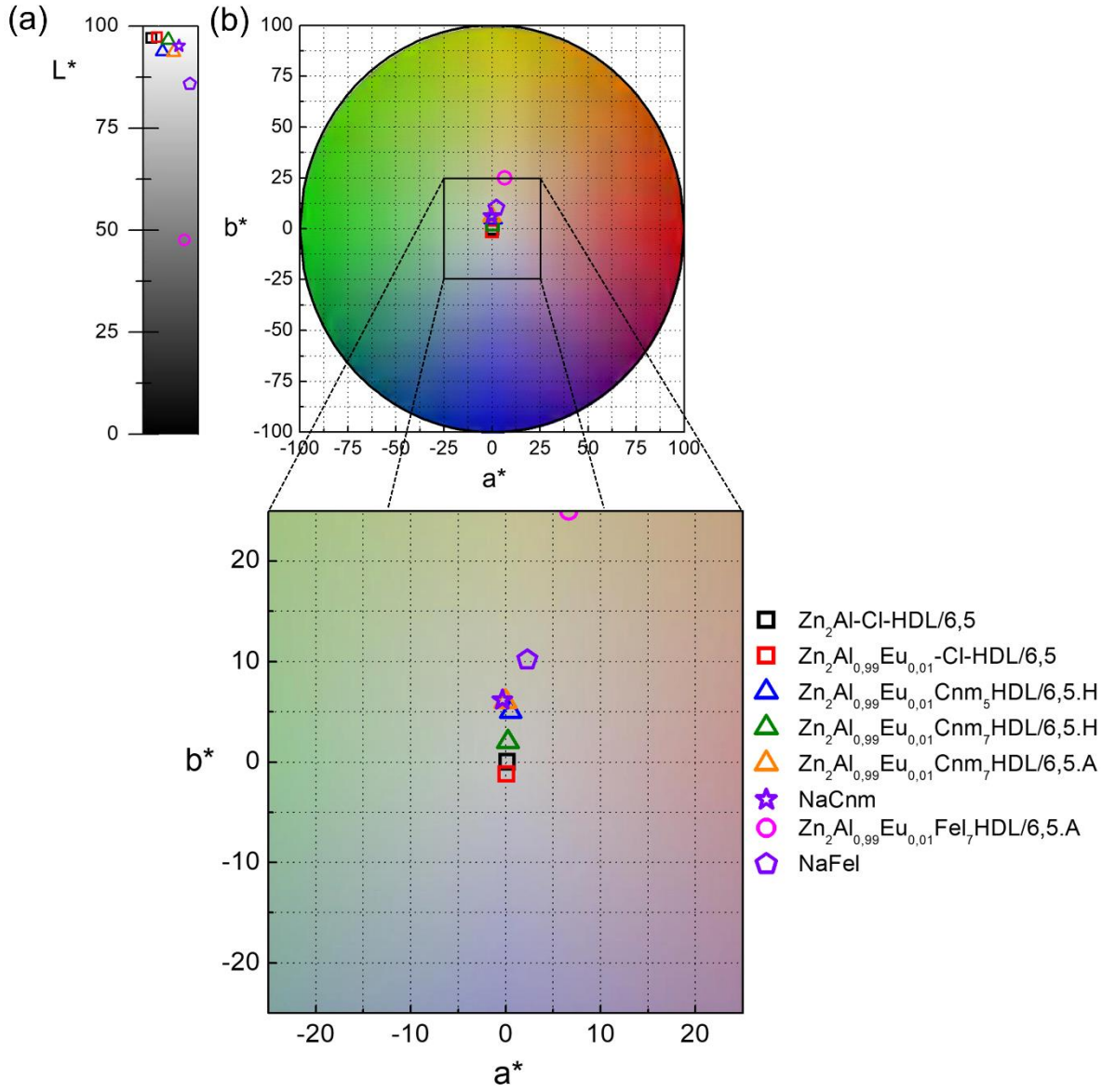


Figura 61: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores das amostras Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,.5.A$ e dos sais cinamato de sódio e ferulato de sódio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros RD (Figura 62; Figura 63) mostram que os materiais lamelares possuem alta intensidade de espalhamento da radiação visível (400-800), porém cada material apresenta um espalhamento característico desta radiação. Este espalhamento característico está possivelmente associado ao tamanho de partícula e ao índice de refração, os quais estão relacionados à composição e estrutura dos materiais. Portanto, a dopagem com íons Eu^{3+} e a

intercalação dos ânions Cnm^- ou Fel^- nos HDLs são fatores que contribuem significativamente para o espalhamento da radiação vísivel nas amostras.

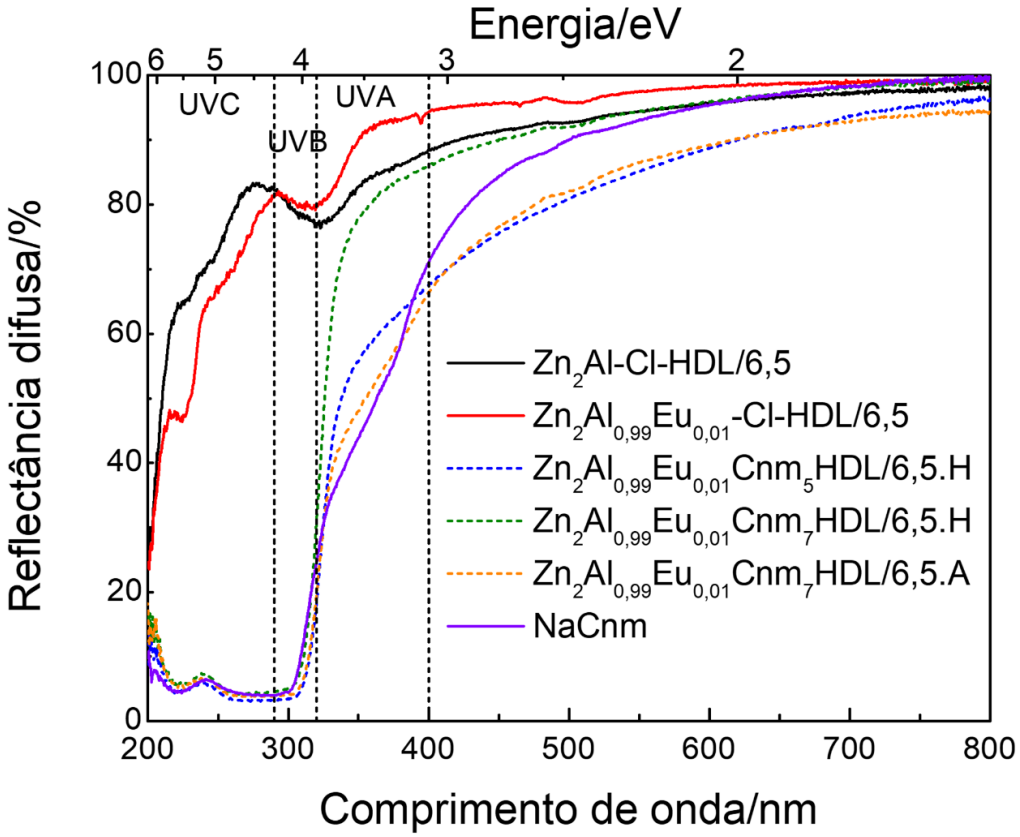


Figura 62: Espectros RD das amostras Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ e do cinamato de sódio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, os espectros RD (Figura 62; Figura 63) mostram que os HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- ou Fel^- apresentam borda de absorção deslocada para maiores comprimentos de onda em relação às das matrizes lamelares (Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5) e às dos sais das espécies aniônicas (NaCnm e NaFel). Tal fato evidencia novamente a existência de interações entre os ânions Cnm^- ou Fel^- e o HDL hospedeiro.

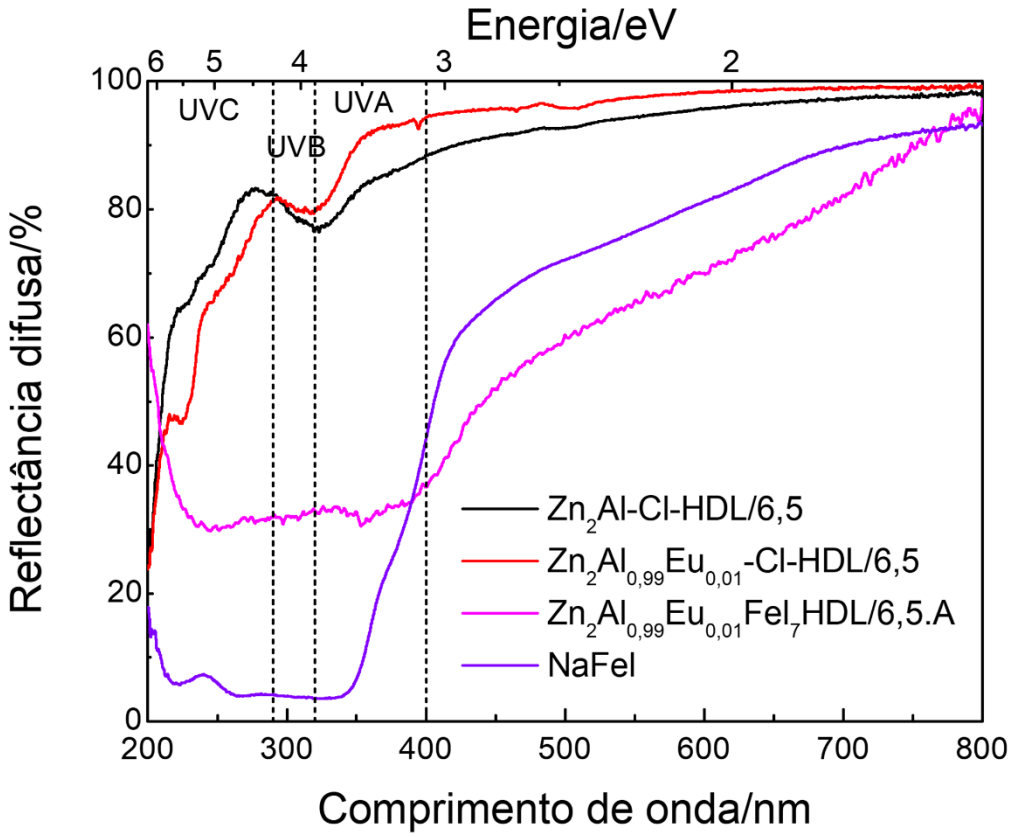


Figura 63: Espectros RD das amostras Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A e do ferulato de sódio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de absorção da amostra Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 (Figura 64) apresenta uma banda larga e de baixa intensidade na região de 215 a 250 nm atribuída à transição eletrônica BV→BC, a qual está associada às ligações O-Al e/ou O-Zn[171]. Já o espectro de absorção da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 (Figura 64) exibe bandas típicas dos HDLs bem como bandas de baixa intensidade características do íon Eu^{3+} situadas em 394 nm ($^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) e 464 nm ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$)[184].

Nos espectros de absorção das amostras $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A (Figura 64) verifica-se a presença de bandas típicas do ânion cinamato, as quais estão situadas na região 205 a 320 nm e são atribuídas à mistura de transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\eta \rightarrow \pi^*$ [139]. Além disso, nos espectros destes materiais observa-se o alargamento e o deslocamento batocrômico da banda com máximo em torno 285 nm quando comparada com a do cinamato de sódio. Isto indica que as interações hóspede-hospedeiro proporcionam alterações na diferença de energia dos orbitais de fronteira do ânion cinamato.

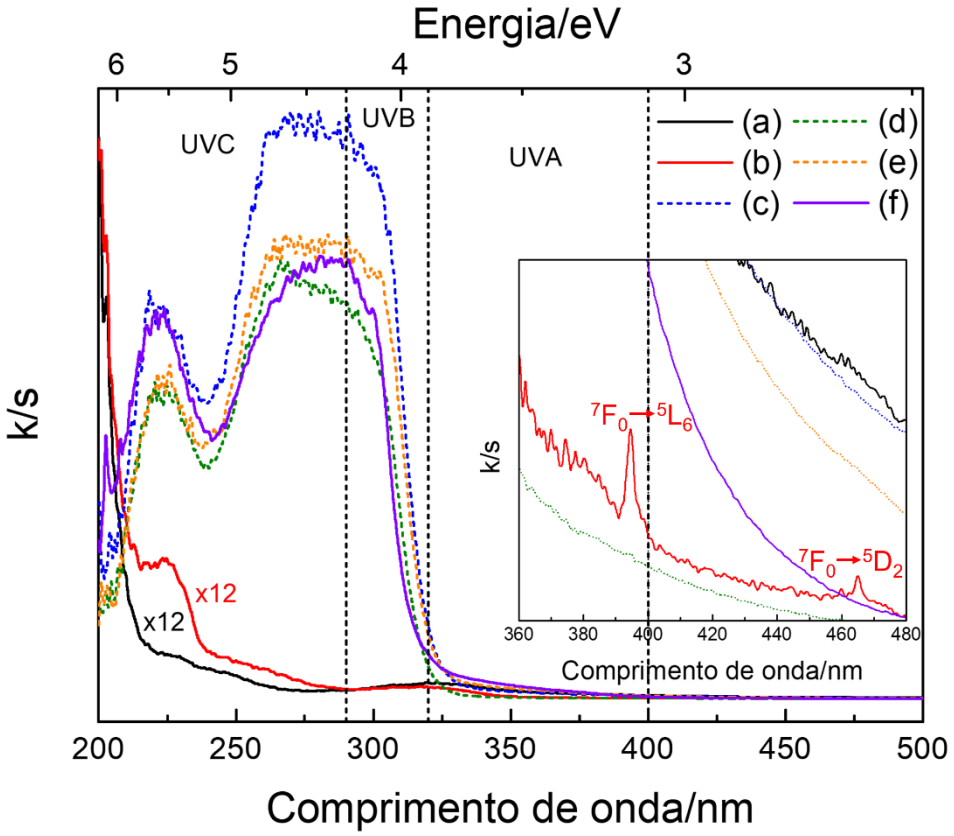


Figura 64: Espectros de absorção das amostras (a) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (b) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5$HDL/6,5.H, (d) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.H, (e) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A e do (f) cinamato de sódio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de absorção da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A (Figura 65) exibe bandas largas e de baixa intensidade na região espectral de 220 a 410 nm, as quais possivelmente são atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\eta \rightarrow \pi^*$ características do ânion ferulato[129,138,139]. Estas bandas encontram-se alargadas e/ou deslocadas quando comparadas com as do NaFel, pois as interações dos ânions Fel^- na região interlamelar do HDL hospedeiro proporcionam a alteração da energia das transições eletrônicas específicas do ânion ferulato.

Por fim, a capacidade de absorção da radiação UV, principalmente da radiação UVB, dos HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- ou Fel^- demonstram o seu potencial como filtros solares.

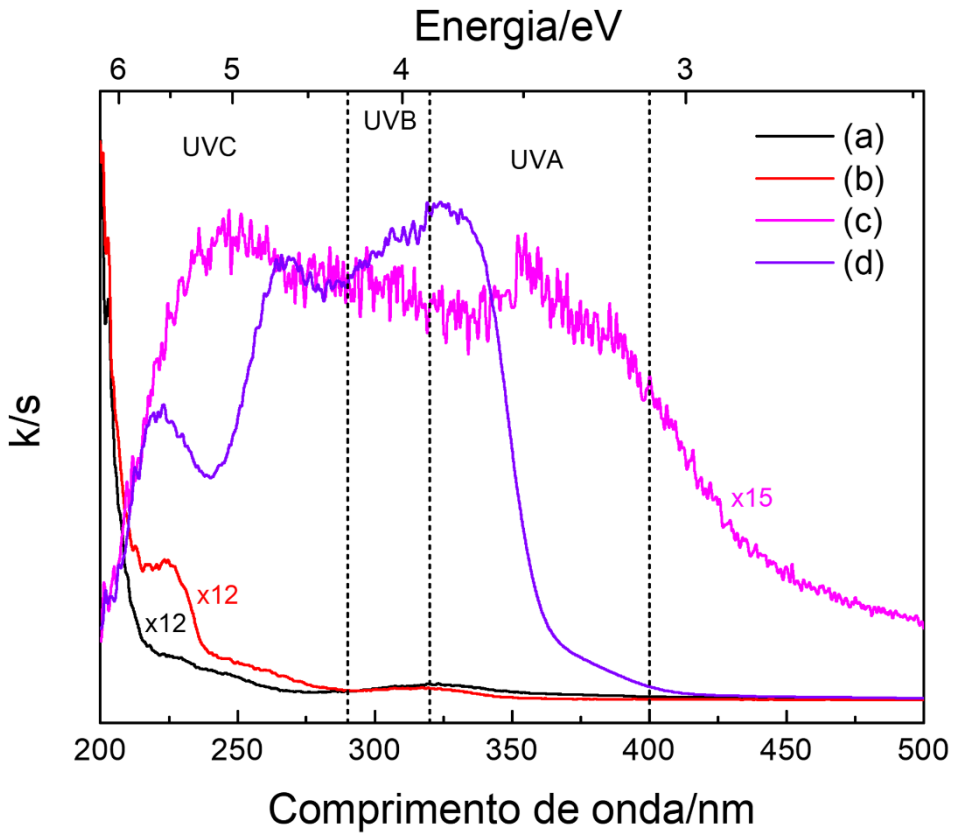


Figura 65: Espectros de absorção das amostras (a) Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, (b) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, (c) $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A e do (d) ferulato de sódio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os resultados descritos anteriormente, constata-se que os materiais lamelares constituídos por HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com o ânion Cnm^- apresentam organização estrutural e propriedades ópticas semelhantes. Deste modo, a amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A foi escolhida como referência para investigar a estabilidade térmica e a composição química destes materiais.

As curvas TG/DTA dos materiais $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A (Figura 66; Figura 67) mostram a existência de eventos térmicos na faixa de temperatura de 23 a 290 °C, os quais são atribuídos à perda de moléculas de água adsorvidas e/ou intercaladas no HDL[64,161,176] e, consequentemente, estão associados à processos endotérmicos. Além disso, as curvas TG/DTA exibem eventos térmicos associados a processos exotérmicos, os quais ocorrem no intervalo de temperatura 290 a 525 °C e correspondem simultaneamente a desidroxilação das lamelas do HDL hospedeiro[161,176] e a decomposição da espécie aniônica intercalada, no caso, os ânions cinamato ou ferulato.

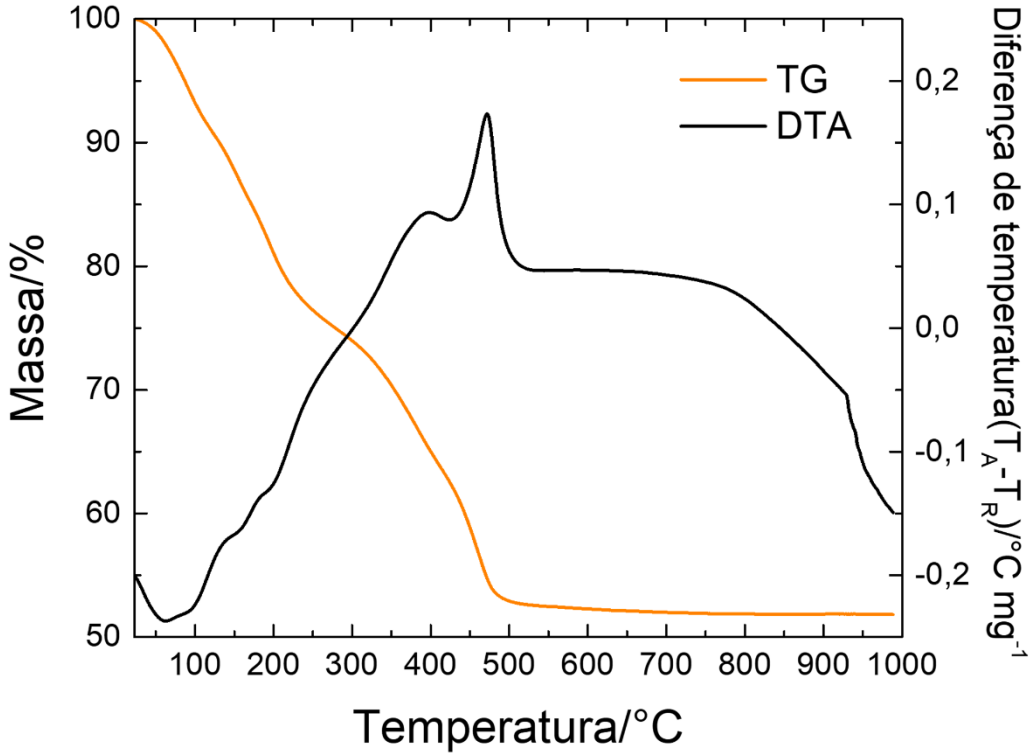


Figura 66: Curvas TG/DTA da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

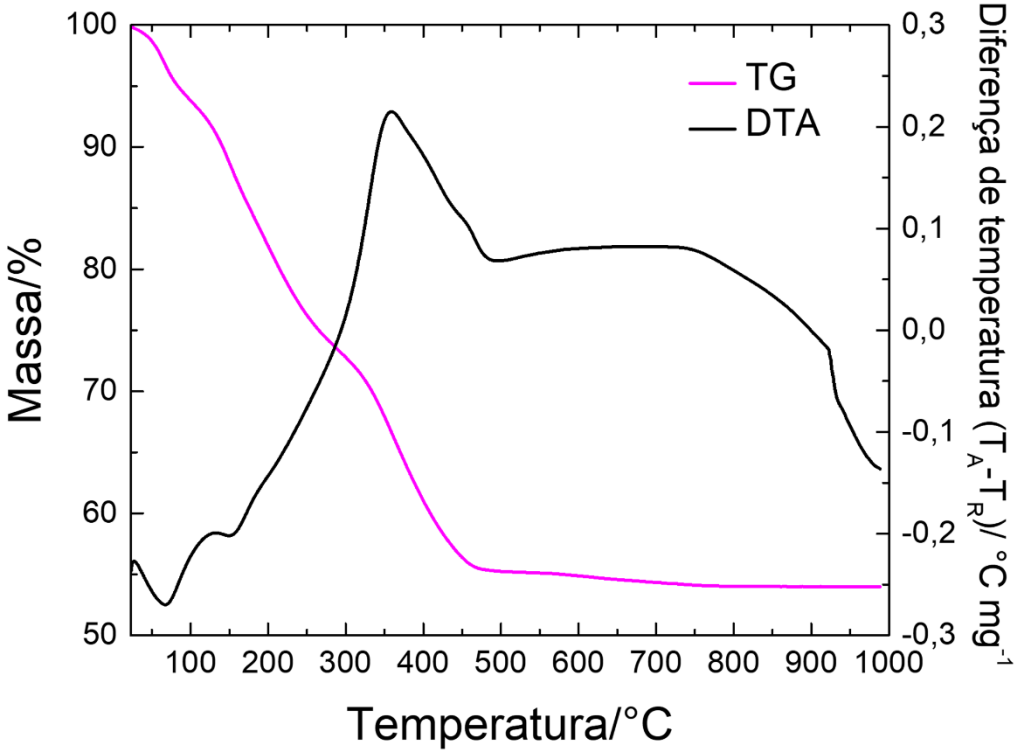


Figura 67: Curvas TG/DTA da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos valores de porcentagem atribuídos as perdas de massas dos materiais lamelares e aos resíduos formados pela decomposição térmica (Tabela 22), verifica-se que a quantidade de ânions cinamato ou ferulato intercalados e/ou adsorvidos corresponde a

aproximadamente 20% da massa total dos materiais. Embora a quantidade da espécie aniônica seja equivalente a 1/5 da composição dos materiais, esta quantidade é suficiente para propiciar a capacidade de absorção da radiação UV dos compostos lamelares conforme constatado nos resultados descritos anteriormente.

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 $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$.

Amostra	H_2O / %	Ânion / %	Resíduo / %
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$	25	22	53
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$	26	19	55

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando as porcentagens em massa referentes aos ânions cinamato ou ferulato nos materiais com as porcentagens em massa relatadas para espécies aniônicas em ZnAl-HDLs[145,185,186,187,188,189], constata-se que a quantidade de ânions intercalados e/ou adsorvidos nas amostras é inferior à dos materiais lamelares. Tal fato está possivelmente associado a densidade de cargas das lamelas e as interações dos ânions Cnm^- ou Fel^- com as lamelas, as quais são diretamente afetadas pela dopagem do HDL hospedeiro com íons Eu^{3+}.

De modo a avaliar a estabilidade térmica dos ânions Cnm^- e Fel^- isolados foram determinadas as temperaturas de decomposição dos sais NaCnm e NaFel utilizando condições experimentais semelhantes as empregadas para a obtenção das curvas TG dos materiais lamelares. Os valores obtidos para a temperatura de decomposição do cinamato de sódio e do ferulato de sódio foram 198,0 ± 2,0 °C e 245,0 ± 1,0 °C, respectivamente. É importante ressaltar que as temperaturas de decomposição obtidas para os sais NaFel e NaCnm estão próximas às relatadas na literatura para o ácido ferúlico[190] e o ácido cinâmico[191,192].

Analisando as temperaturas de decomposição dos sais NaCnm e NaFel e os intervalos de temperatura referentes a decomposição de matéria orgânica (290-525 °C) nos materiais (Figura 66; Figura 67), é possível constatar que a intercalação dos ânions Cnm^- ou Fel^- na região interlamelar dos HDLs proporciona o aumento da sua estabilidade térmica. O aumento da estabilidade térmica das espécies aniônicas está diretamente associado ao ambiente químico em que se encontram os ânions intercalantes bem como as interações interlamelares e/ou superficiais destes ânions com as lamelas do HDL hospedeiro[192].

A fim de investigar se os HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com as espécies aniônicas apresentam emissão de luz vermelha de baixa intensidade necessária para estimular a produção de colágeno[74,75,76] foi escolhida a amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ como referência para avaliar as propriedades luminescentes destes materiais.

O espectro de excitação da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ em temperatura ambiente (Figura 68) apresenta uma banda na região de 250-305 nm atribuída a transferência de carga $Zn_2Al\text{-}HDL \rightarrow Eu^{3+}$ bem como uma banda larga e intensa com máximo em torno de 342 nm atribuída a mistura das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\eta \rightarrow \pi^*$ características do ânion cinamato. O espectro exibe também bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais do Eu^{3+} ($^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 394 nm e $^7F_j \rightarrow {}^5D_2$ em 464 nm)[184]. Os espectros de emissão em temperatura ambiente (Figura 68) foram obtidos em comprimentos de onda de excitação de 290 (transferência de carga da matriz lamelar), 335 (transição eletrônica do ânion cinamato), 394 e 464 nm (transições intraconfiguracionais do íon európio). Dependendo do comprimento de excitação, verifica-se emissões características do íon európio quanto à emissão do ânion cinamato na região espectral de 550-750 nm. Além disso, as bandas observadas são largas e de baixa intensidade[183,193,194,195,196] devido à elevada quantidade de água e grupos OH^- presentes no $Zn_2Al\text{-}HDL$, os quais favorecem a desativação não radiativa por processos multifonons[81].

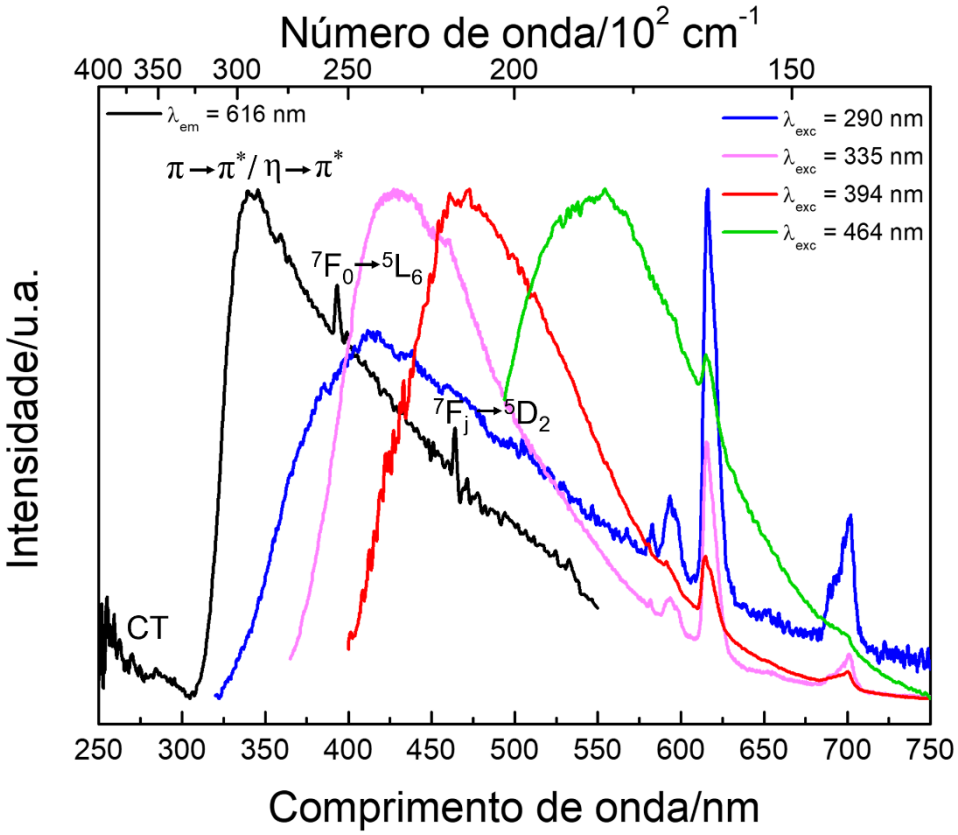


Figura 68: Espectro de excitação e espectros de emissão, sob diferentes excitações λ_{exc}, em temperatura ambiente da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o objetivo de investigar o ambiente químico ocupado pelo íon európio e compreender o processo de transferência de energia intramolecular no material lamelar foram feitas medidas de luminescência a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K). Os espectros de emissão do material em temperatura de nitrogênio líquido (Figura 69) apresentam a transição

$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ mais intensa do que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indicando que os sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} não são centrossimétricos[81].

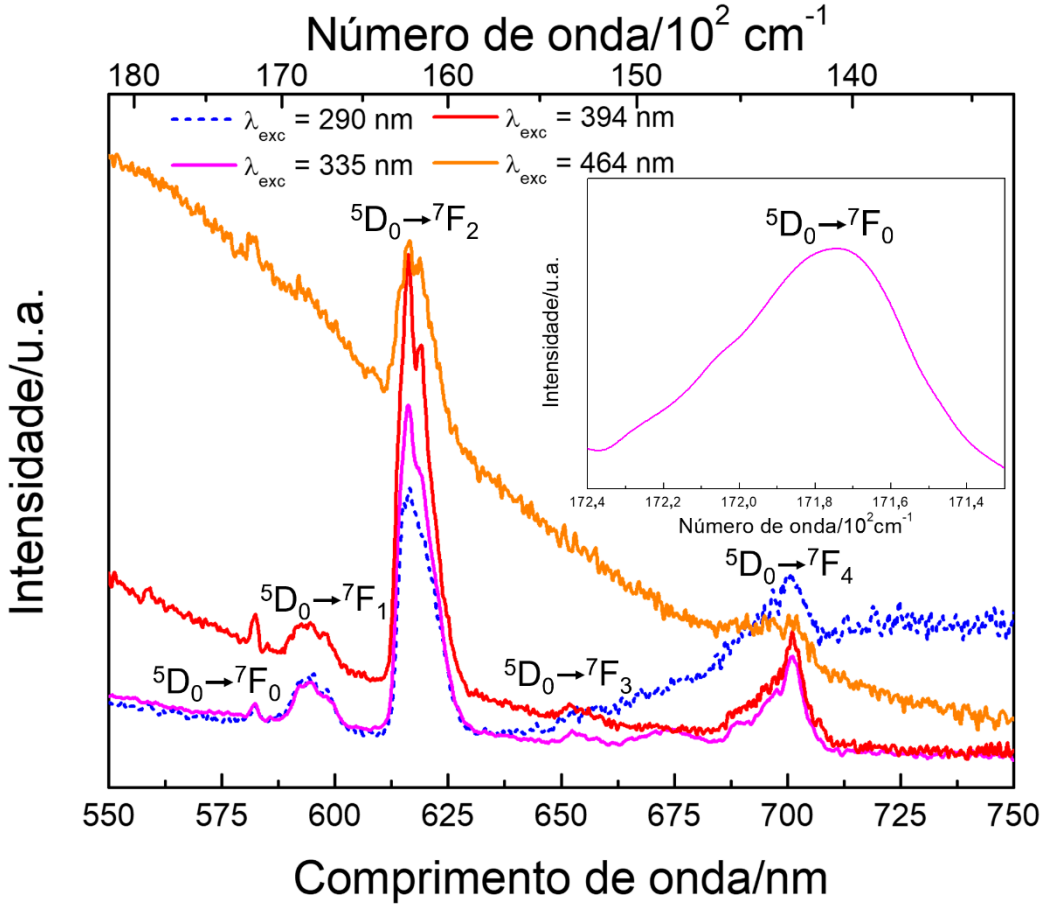


Figura 69: Espectros de emissão, sob diferentes excitações λ_{exc}, em temperatura de ~77 K da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7HDL/6,5.A$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

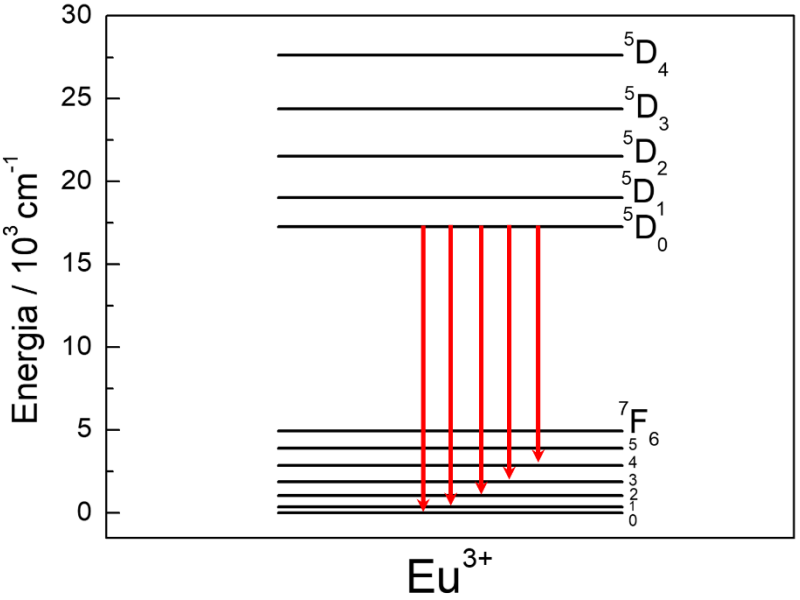


Figura 70: Diagrama parcial de energia do íon európio(III) enfatizando as transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A existência de uma banda larga (FWHM = 43 cm^{-1}) na região de 575-583 nm (Figura 68) atribuída à transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ evidencia que os íons Eu^{3+} se encontram em sítios de simetria semelhantes ao observado para materiais vítreos devido ao alargamento não homogêneo[197,198]. O número de componentes observados para as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4) indica que os íons európio ocupam sítios de baixa simetria[82].

Nos espectros de excitação do sal NaCnm à temperatura de ~77 K (Figura 71) verifica-se a presença das transições vibrônicas características do grupo carboxilato do ânion cinamato. Já no espectro de emissão a baixa temperatura (Figura 71) observa-se uma banda larga com máximo em torno 489 nm (20400 cm^{-1}) que se estende até aproximadamente 667 nm (15000 cm^{-1}) atribuída à transição triplete-singlete[199]. Esta banda larga de emissão que encobre as bandas intraconfiguracionais do Eu^{3+} indica que o ânion cinamato não é uma molécula adequada para o processo de transferência de energia[83,200] no material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$.

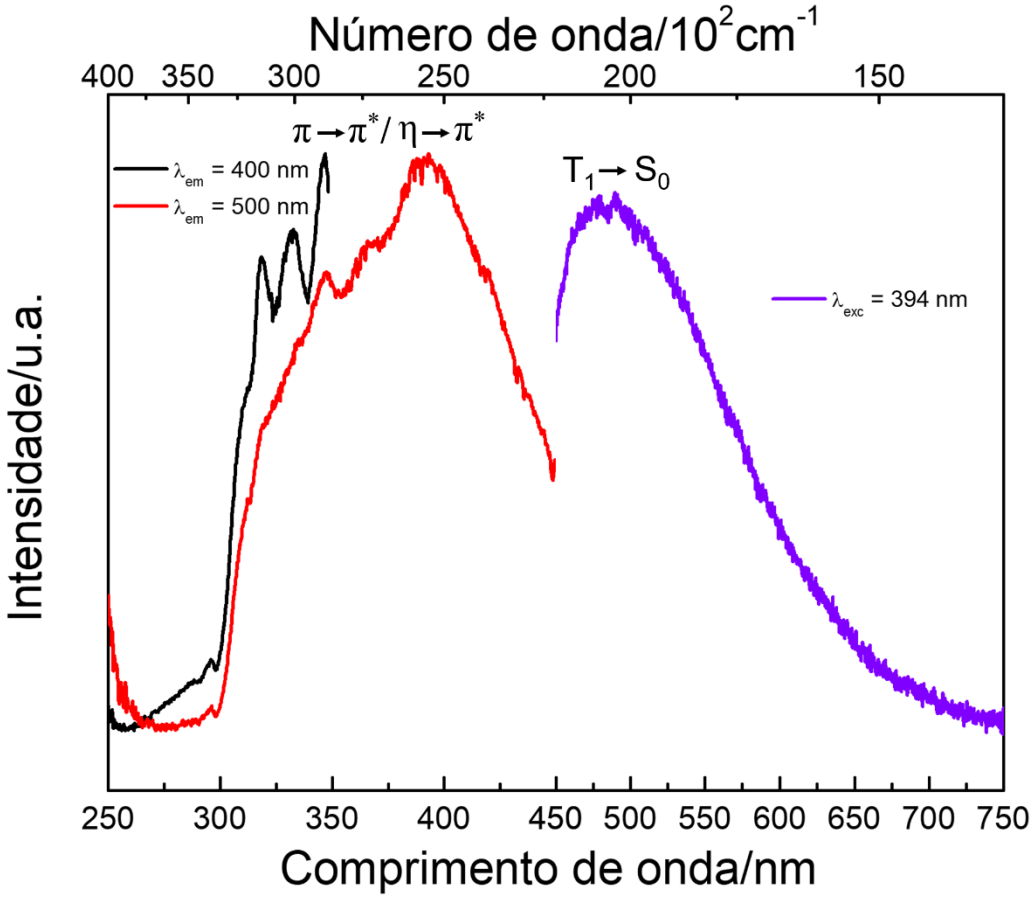


Figura 71: Espectros de excitação e espectro de emissão em temperatura de ~77 K do sal NaCnm.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A emissão de luz de baixa intensidade pelo material lamelar está associada tanto a desativação não radiativa por processos multifonons e/ou multivibração quanto a competição existente entre os centros emissores presentes no HDL, no caso, os íons Eu^{3+} e os ânions

cinamato. A competição entre os centros emissores pode ser evidenciada pela emissão do ânion Cnm^- quando se excita o material lamelar em comprimentos de onda correspondentes às transições intraconfiguracionais do íon európio(III). Além disso, a existência de possíveis níveis de energia do ânion Cnm^- com valores de energia menores do que o nível emissor principal ($^5D_0$) do íon európio (III) favorece a transferência de energia do íon Eu^{3+} para o ânion cinamato.

Portanto, a radiação UV absorvida pelo material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ é convertida em emissão de baixa intensidade do ânion cinamato e do íon Eu^{3+} na região espectral de 550-750 nm, a qual compreende a luz vermelha. Desta forma, os HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com os ânions Cnm^- demonstram potencial para serem utilizados como filtros solares de múltiplas funções[201].

O desempenho de proteção solar dos HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com as espécies aniônicas foi avaliado pelo método de FPS *in vitro* da formulação cosmética contendo a amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ como potencial filtro solar.

Comparando os valores de FPS das formulações $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, NaCnm e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ com o da formulação base (Tabela 23), constata-se o aumento significativo do FPS, principalmente da formulação contendo o HDL dopado com Eu^{3+} e intercalado com ânions cinamato. Isto evidencia o potencial da matriz hospedeira $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5, do sal cinamato de sódio e do material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ como filtros solares.

É importante ressaltar que a formulação NaCnm contém a mesma quantidade de ânions Cnm^- presentes na composição da amostra $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$, deste modo, é possível comparar a capacidade de proteção UV do material lamelar em relação a dos ânions cinamato isolados.

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.

Formulação	FPS	Desvio padrão	Intervalo de confiança – 95%
Protetor solar comercial	8,6	2,4	3,8
Base	2,3	0,4	0,7
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	3,4	0,2	0,4
$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$	7,2	1,2	1,9
NaCnm	4,4	0,5	0,7

Fonte: Elaborada pelo autor.

O valor de FPS elevado da formulação $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$ quando comparado com os das demais formulações (Tabela 23) indica que o HDL dopado com Eu^{3+} e intercalado com ânions cinamato possui capacidade de proteção UV superior à da matriz

hospedeira e à dos ânions Cnm^- isolados. Este desempenho de proteção UV do material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A é resultante do sinergismo oriundo da intercalação dos ânions cinamato na região interlamelar do HDL.

Por fim, o FPS da formulação $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A indica a sua capacidade de proteção UVB[141], consequentemente, o material disperso neste sistema coloidal pode ser classificado como um filtro UVB de múltiplas funções.

As análises estruturais e espectroscópicas dos HDLs dopados com íons Eu^{3+} e intercalados com os ânions Cnm^- ou Fel^- mostram a formação de materiais constituídos por uma mistura de HDLs intercalados com ânions cloreto e HDLs intercalados com ânions cinamato ou ferulato independentemente do método de síntese utilizado. A intercalação dos ânions Cnm^- ou Fel^- pode ser comprovada pelo aumento do espaçamento basal, modificações de bandas típicas dos ânions e/ou da matriz hospedeira observadas nos espectros vibracionais na região do IV, alterações nos valores de potencial zeta e pelo deslocamento das bandas de absorção dos materiais em relação a matriz lamelar e/ou aos sais NaCnm e NaFel.

Nos HDLs intercalados com ânions cinamato, os ânions Cnm^- encontram-se organizados no espaço interlamelar em um arranjo de bicamada. Já no HDL intercalado com ânions ferulato estima-se que a região interlamelar é constituída por um arranjo de monocamada dos ânions Fel^-.

Os espectros de absorção dos HDLs dopados com Eu^{3+} e intercalados com ânions cinamato ou ferulato indicam a capacidade de absorção da radiação UV, principalmente da radiação UVB, enquanto, os diagramas CIELab mostram que as cores não comprometem a estética de produtos fotoprotetores. Além disso, as análises térmicas evidenciam que a intercalação propicia o aumento da estabilidade térmica da espécie intercalada em relação ao seu respectivo sólido iônico.

Os espectros de emissão da amostra referência $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A mostram a emissão de baixa intensidade na região na região espectral de 550-750 nm, a qual compreende a luz vermelha necessária para estimular a produção de colágeno. Por fim, o valor de FPS exibido pela formulação contendo o material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A indica desempenho de proteção UV superior as demais formulações evidenciando o potencial deste material como filtro solar de múltiplas funções.

5- Conclusão

As técnicas de caracterização dos materiais indicam a formação de HSLs intercalados com ânions Fel^- e HDLs dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- ou Fel^- 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 Fel^- 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 $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10 e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$HDL/6,5.A desempenham proteção UVB quando dispersas em formulação cosmética, consequentemente, mostram potencial para serem utilizadas como filtros solares comerciais. Além disso, o material $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7$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.

6- Perspectivas

Como perspectivas do trabalho devem ser realizados ensaios de citotoxicidade e medidas de estabilidade química e/ou fotoquímica para avaliar a viabilidade destes materiais como filtros solares, pois pretende-se utilizá-los na confecção de produtos fotoprotetores, como por exemplo, em vestimentas e em protetores solares.

Como estudos complementares do sistema para o entendimento mais detalhado de suas propriedades estruturais e morfológicas é importante a realização de medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia de energia dispersiva e análise elementar.

A existência ou não de íons Ce(IV) nos HDLs dopados com Ce^{3+} poderá ser analisada por meio da caracterização destes materiais por diferentes técnicas de detecção de estados de oxidação. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X poderá ser utilizada para investigar a superfície dos HMLs.

As medidas de FPS *in vitro* realizadas podem ser complementadas e/ou aprimoradas através de modificações dos parâmetros instrumentais utilizados como o meio óptico, a correção da intensidade da radiação utilizada, entre outros.

Por fim, caracterizar os demais HMLs dopados ou não com íons Eu^{3+} ou Ce^{3+} e intercalados com ânions Cnm^- ou Fel^- por espectroscopia vibracional de espalhamento Raman, espectroscopia de fotoluminescência (tempo de vida), análises térmicas e fator de proteção solar (FPS) *in vitro*.

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 Fourtanier, 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.; Busuttil, 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 $CePO_4$: 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 TiO_2 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 TiO_2 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 avobenzone 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, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$. **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**. Berlim: 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 Zn_2Al 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 Zn_2Al/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 adsolubilized 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 Conterosito, 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 surperfícies**. 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-Al_2O_3. **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 Kloprogge, 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:CeO_2-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/CeO_2 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 Viezbicke, 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 $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ Scintillators Doped with Ce^{3+}. **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 ^{1}H, ^{13}C 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,^{1}H and ^{13}C 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-Phsicochemical 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 sensitiser 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 b-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 Eu3+ 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 beta-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.

8- Apêndice

Apêndice A

Tabela A1: Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV do sal ferulato de sódio, da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T, $Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P e $Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P.

Número de onda/cm^{-1}						Atribuição
NaFel	$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$	$Zn_5(OH)_8(Fel)_{23,5}$/T	$Zn_5(OH)_8(Fel)_3$/P	$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P	$Zn_5(OH)_8(Fel)_5$/P	
3391	3576, 3468, 3292	3368	3371	3360	3371	ν O-H
	1639					δH_2O
1636		1636	1634	1634	1634	ν $C{=}C_{alceno}$
1595		1603	1600	1603	1601	ν $C{=}C_{anel}$
1539		1560, 1508	1562, 1510	1560, 1510	1562, 1510	ν_{ass} C-O
1470		1475	1475	1475		ν $C{=}C_{anel}$
1450						ν $C{=}C_{anel}$
1425		1427	1425	1427	1425	ν $C{=}C_{anel}$
1379		1400	1394	1394	1394	ν_s C-O
	1369					ν_{ass} O-N-O
1265						ν C-O-C
1215		1215	1215	1215	1215	ν $C{=}C_{anel}$
1165						ν $C\text{-}O_{fenol}$
1032		1022	1022	1022	1022	ν $C\text{-}O_{éter}$
	1015					ν_s O-N-O
980		972	974	972	972	δ $C\text{-}C_{alceno}$
843, 810		849, 824	849, 824	849, 824	849, 824	δ $C\text{-}H_{anel}$
	837					δ $(NO_3)_{fora\ do\ plano}$
	762					δ $(NO_3)_{no\ plano}$
	632, 468, 432, 386	634, 521, 447	635, 519, 447	635, 521, 447	633, 521, 447, 394	ν Zn-O

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela A2: Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV do sal ferulato de sódio, da matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ e das amostras $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10, $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U20 e $Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U30.

Número de onda/cm^{-1}					**Atribuição**
NaFel	$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$	$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U10	$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U20	$Zn_5(OH)_8(Fel)_4$/P/U30	
3391	3576, 3468, 3292	3327	3375	3335	ν O-H
	1639				δH_2O
1636		1634	1634	1634	ν C=C_{alceno}
1595		1599	1600	1601	ν C=C_{anel}
1539		1562, 1508	1562, 1510	1562, 1508	ν_{ass} C-O
1470		1470	1470		ν C=C_{anel}
1450					ν C=C_{anel}
1425		1427	1427	1427	ν C=C_{anel}
1379		1390	1398	1391	ν_s C-O
	1367				ν_{ass} O-N-O
1265					ν C-O-C
1215		1217	1217	1217	ν C=C_{anel}
1165					ν C-O_{fenol}
1031		1022	1022	1020	ν C-$O_{éter}$
	1015				ν_s O-N-O
980		970	970	970	δ C-C_{alceno}
843, 810		849	851, 824	851, 818	δ C-H_{anel}
	837				δ $(NO_3)_{fora\ do\ plano}$
	762				δ $(NO_3)_{no\ plano}$
	632, 468, 432, 386	623, 517, 442, 388	629, 525, 447, 390	627, 521, 446, 386	ν Zn-O

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice B

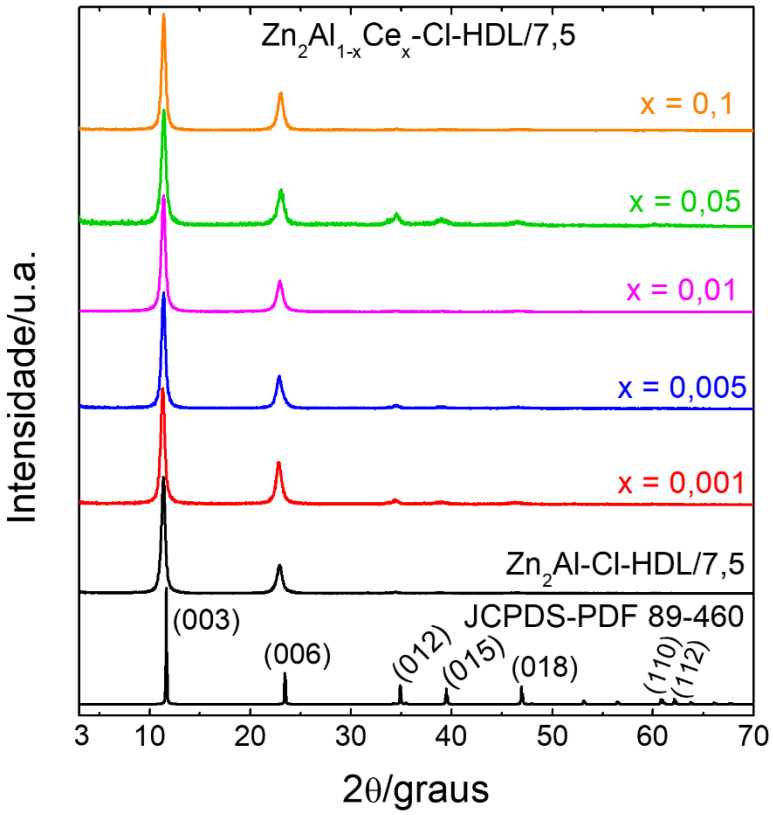


Figura B1: Difratogramas das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1), da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de 3-70°/2θ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

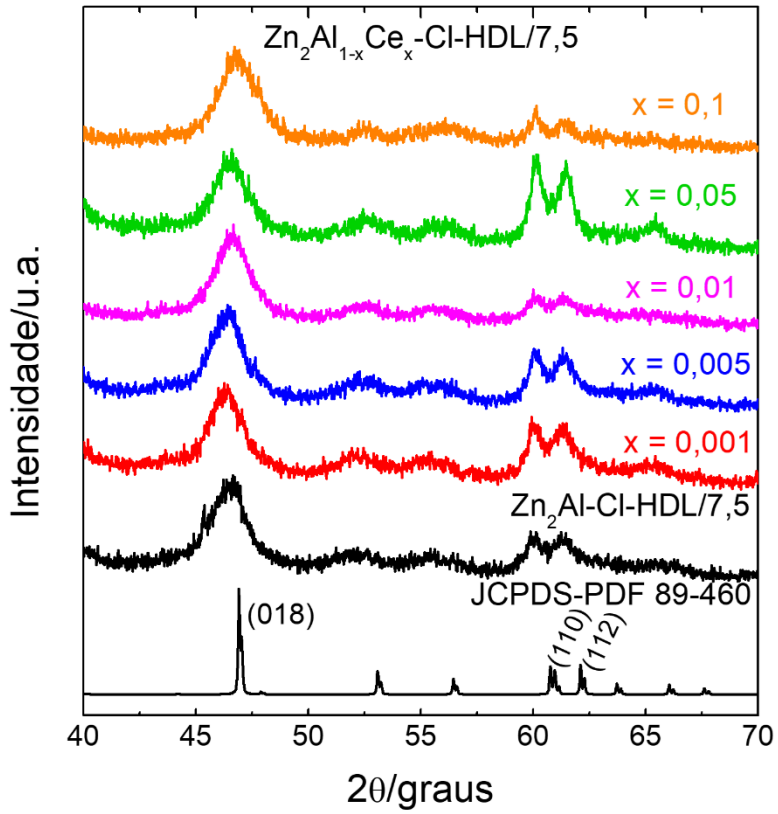


Figura B2: Difratogramas das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1), da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de 40-70°/2θ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

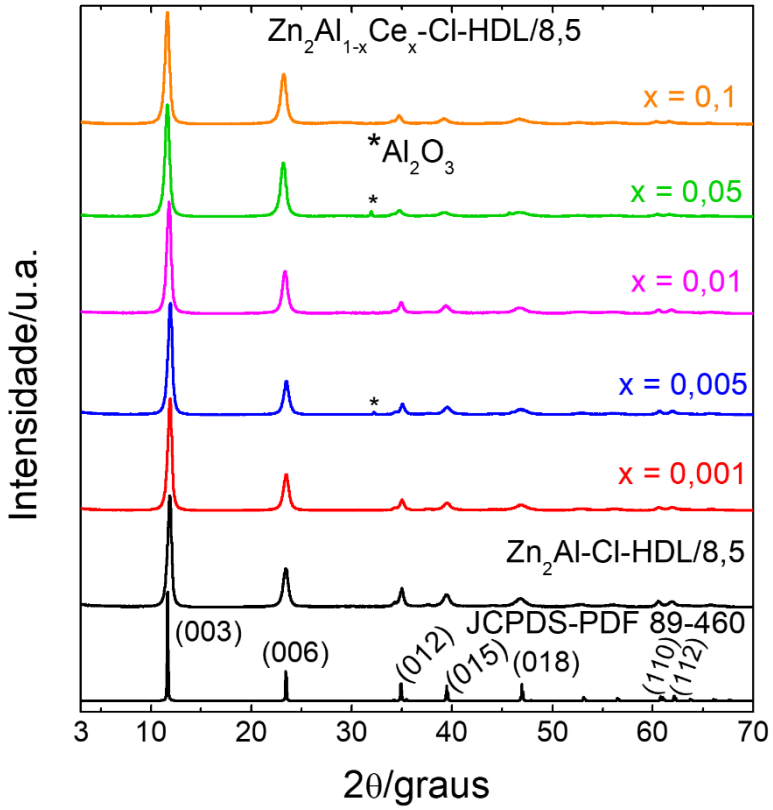


Figura B3: Difratogramas das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1), da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de 3-70°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

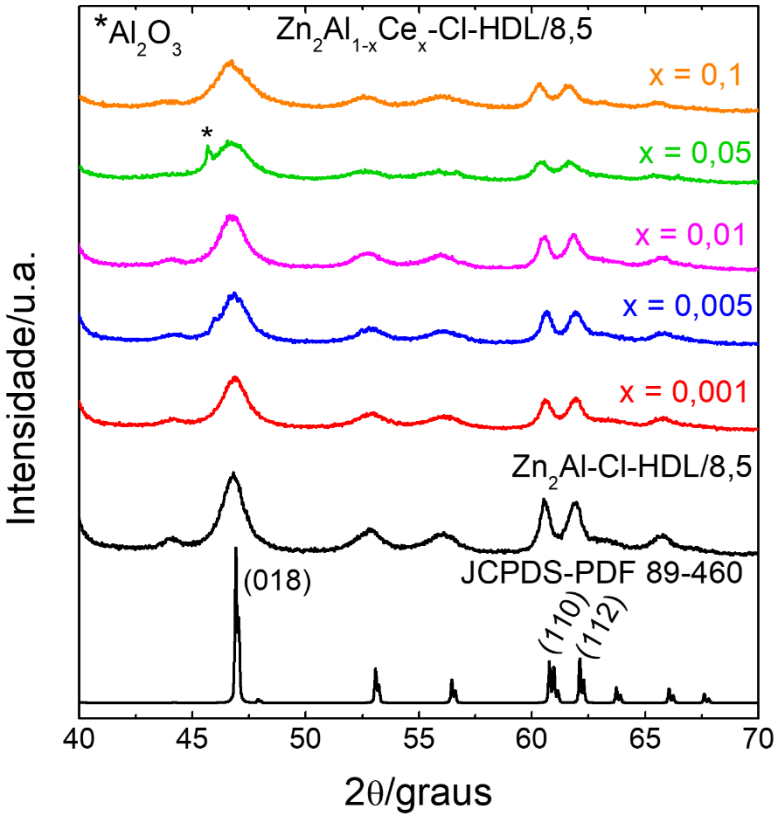


Figura B4: Difratogramas das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1), da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/6,5 e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº 89-460 na região de 40-70°/2θ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice C

Tabela C1: Valores de d_{hkl} das reflexões (003), (006) e (110), parâmetros cristalinos (*a* e *c*) e o espaçamento basal das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5.

Amostra	d_{003}/Å	d_{006}/Å	d_{110}/Å	*a*/Å	*c*/Å	Espaçamento basal/Å
Zn_2Al-Cl-HDL/7,5	7,80	3,88	1,54	3,08	23,40	7,78
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/7,5	7,84	3,91	1,54	3,08	23,52	7,83
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/7,5	7,78	3,89	1,54	3,08	23,34	7,78
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/7,5	7,78	3,88	1,54	3,08	23,34	7,77
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5	7,72	3,85	1,54	3,08	23,16	7,71
$Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5	7,75	3,88	1,54	3,08	23,25	7,76

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela C2: Valores de d_{hkl} das reflexões (003), (006) e (110), parâmetros cristalinos (*a* e *c*) e o espaçamento basal das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5.

Amostra	d_{003}/Å	d_{006}/Å	d_{110}/Å	*a*/Å	*c*/Å	Espaçamento basal/Å
Zn_2Al-Cl-HDL/8,5	7,46	3,80	1,53	3,06	22,38	7,53
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/8,5	7,42	3,79	1,53	3,06	22,26	7,50
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/8,5	7,44	3,79	1,53	3,06	22,32	7,51
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/8,5	7,47	3,81	1,53	3,06	22,41	7,55
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5	7,60	3,84	1,53	3,06	22,80	7,64
$Zn_2Al_{0,90}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/8,5	7,59	3,83	1,53	3,06	22,77	7,63

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice D

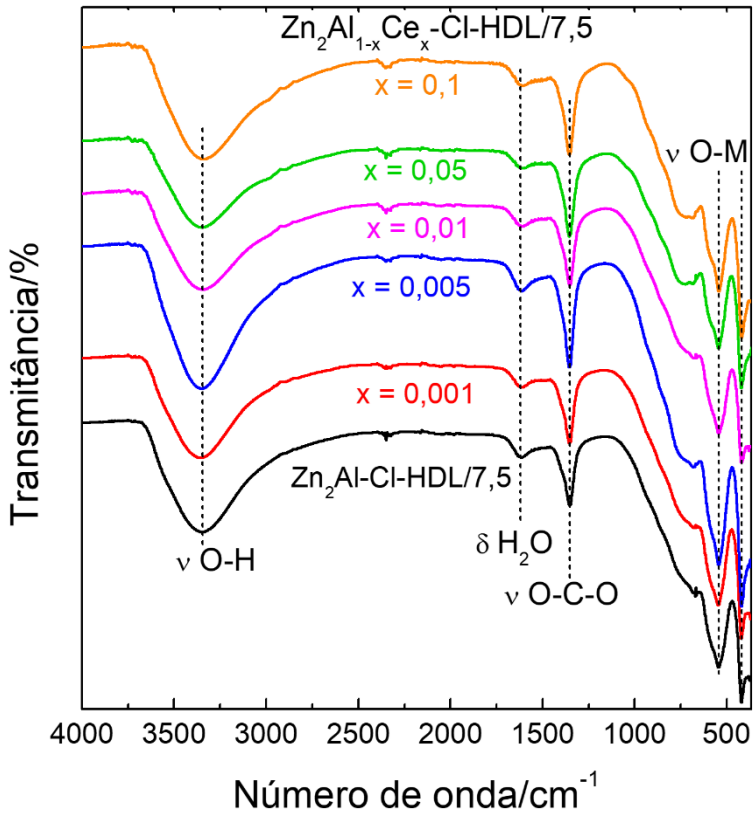


Figura D1: Espectros FTIR das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5 na região de 4000-368 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

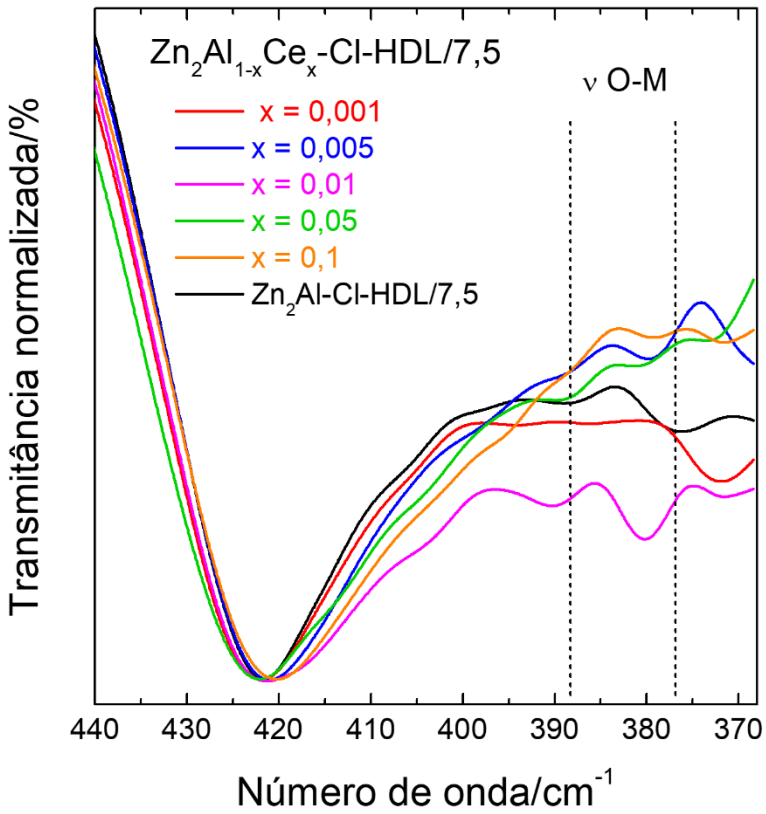


Figura D2: Espectros FTIR das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5 na região de 440-368 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

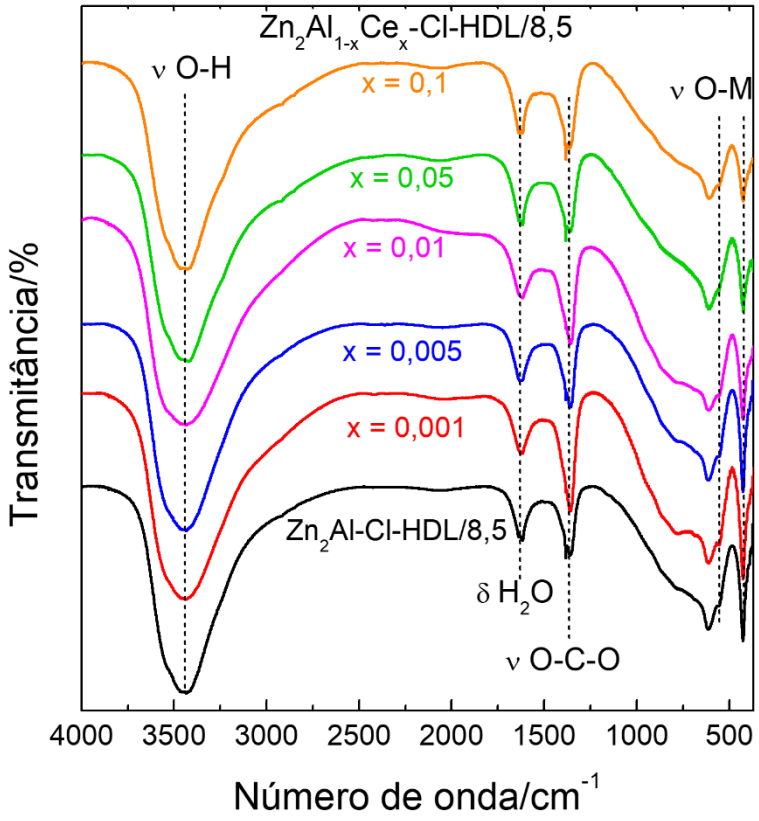


Figura D3: Espectros FTIR das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5 na região de 4000-368 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

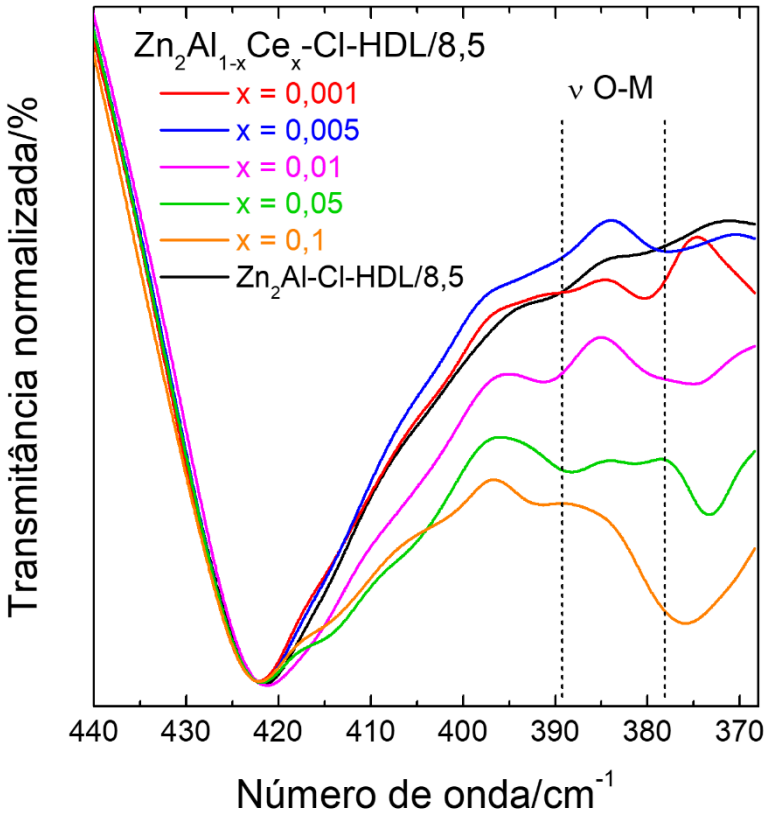


Figura D4: Espectros FTIR das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5 na região de 440-368 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice E

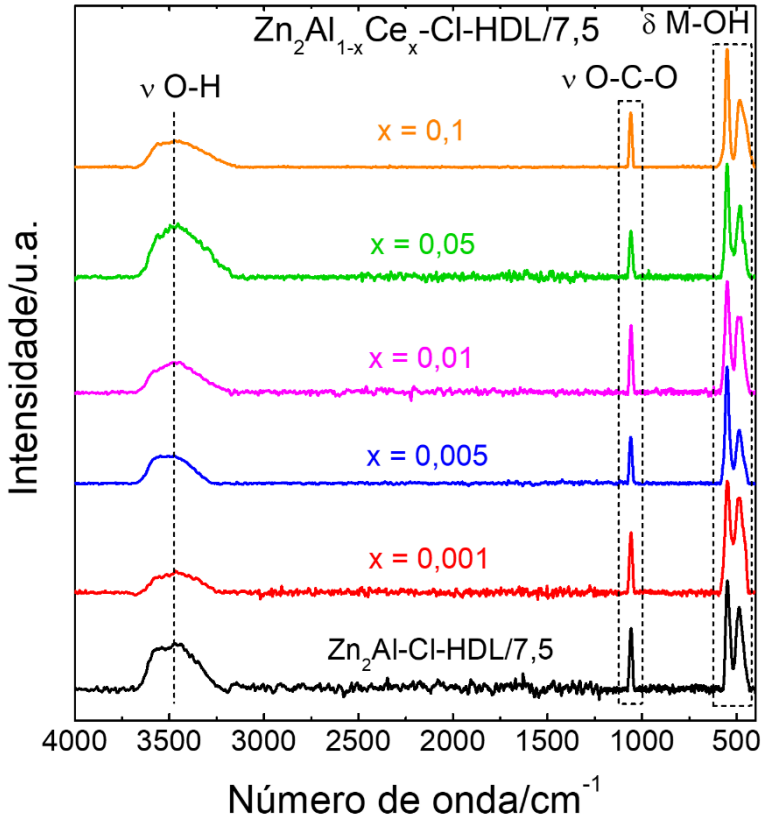


Figura E1: Espectros Raman das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5 na região de 4000-400 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

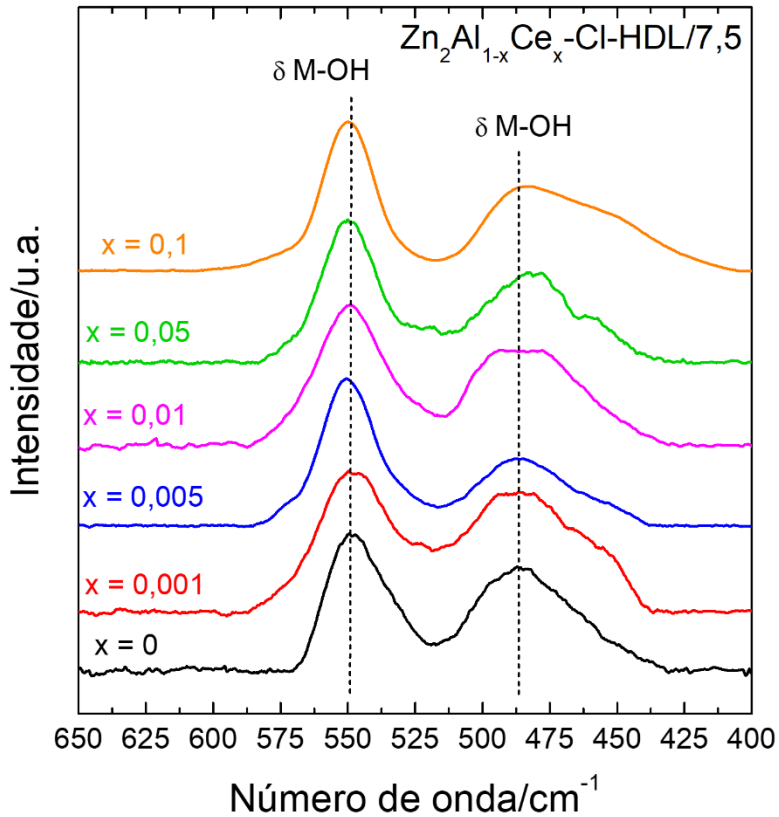


Figura E2: Espectros Raman das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5 na região de 650-400 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

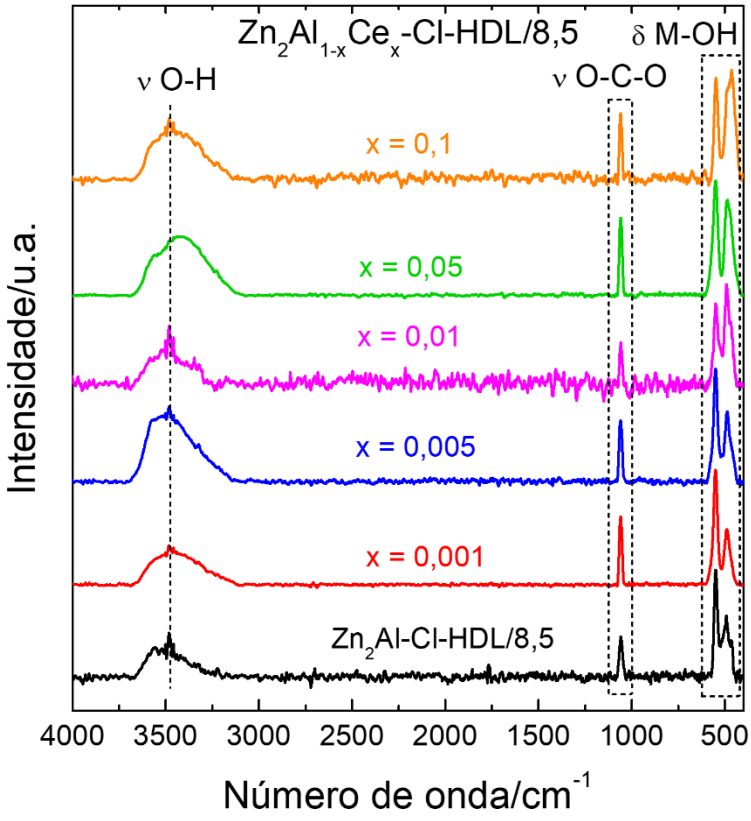


Figura E3: Espectros Raman das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5 na região de 4000-400 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

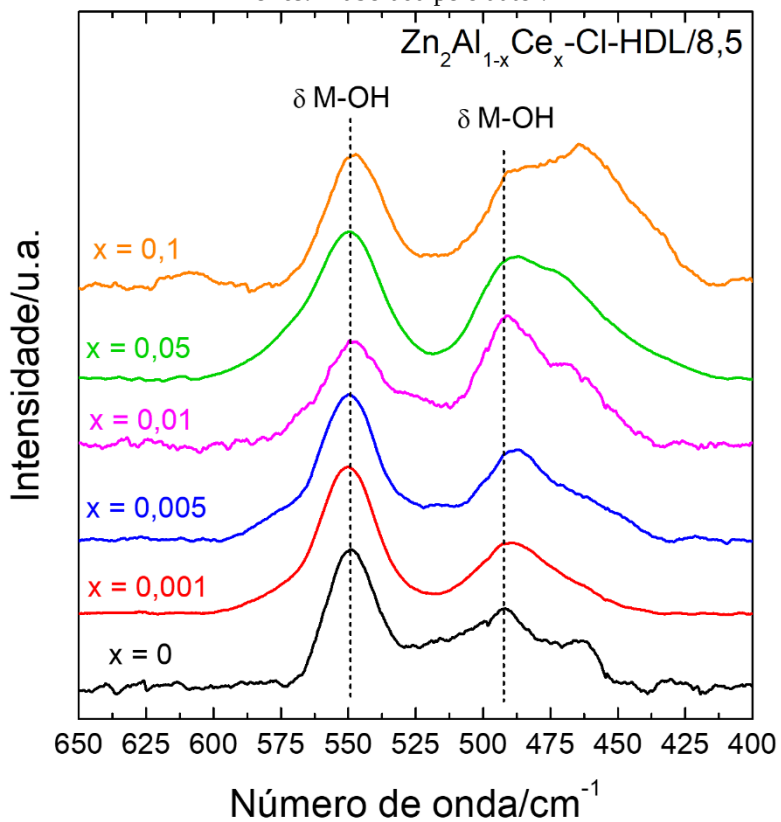


Figura E4: Espectros Raman das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5 na região de 650-400 cm^{-1}.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice F

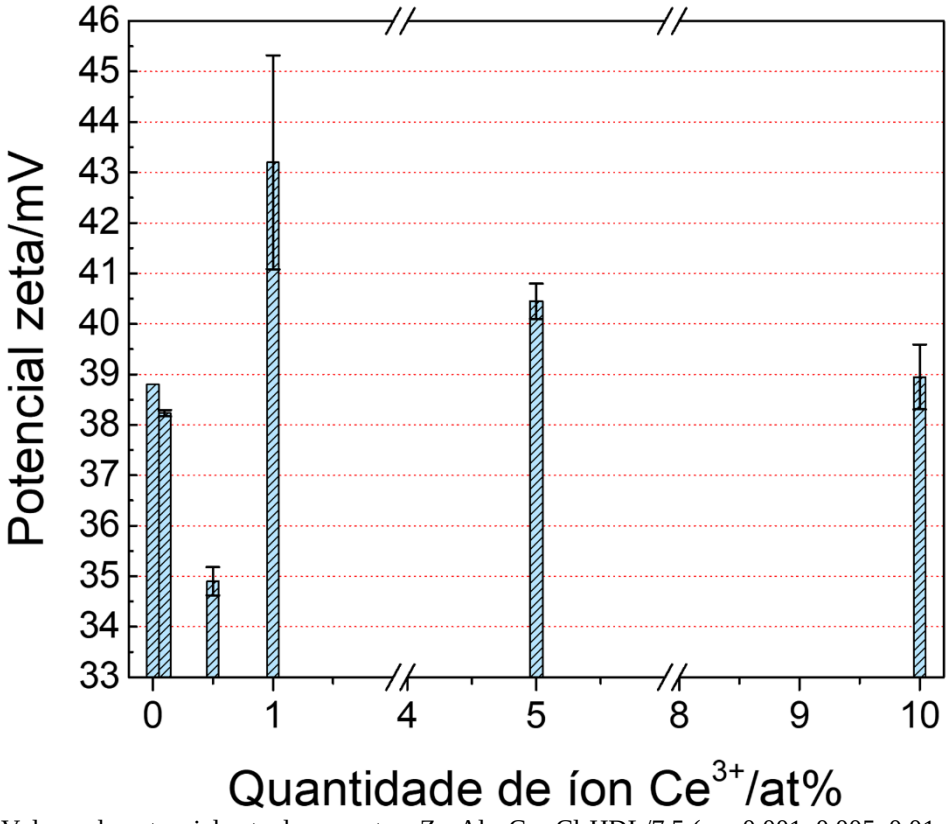


Figura F1: Valores de potencial zeta das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

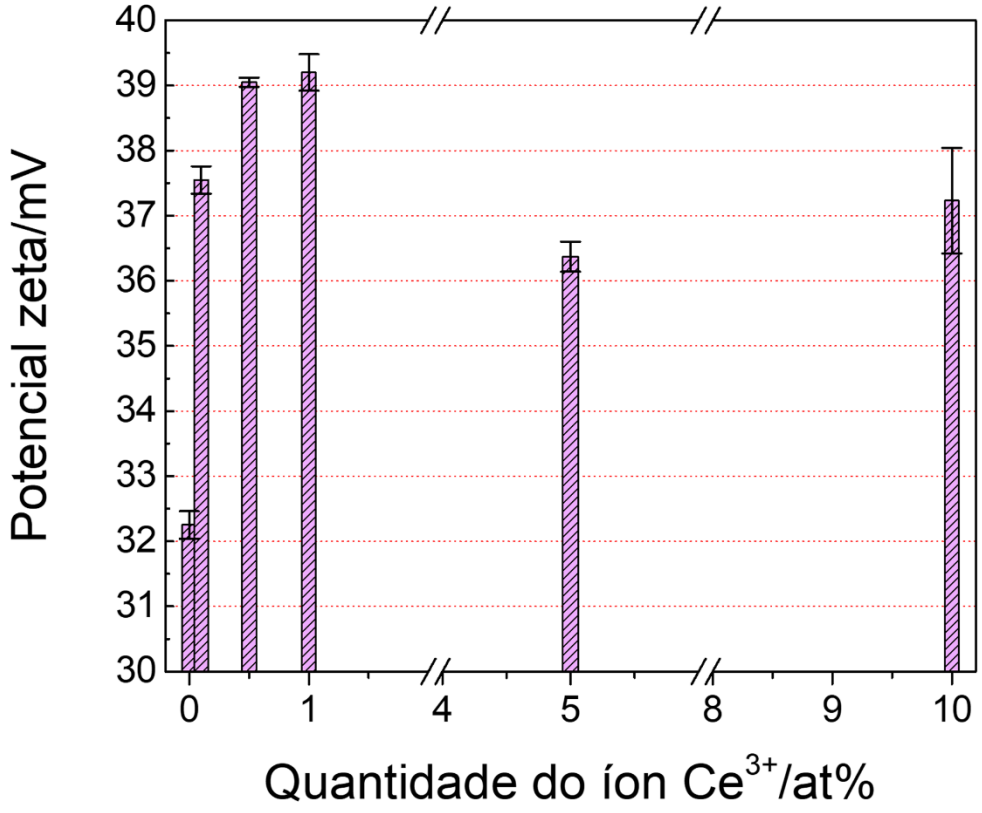


Figura F2: Valores de potencial zeta das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice G

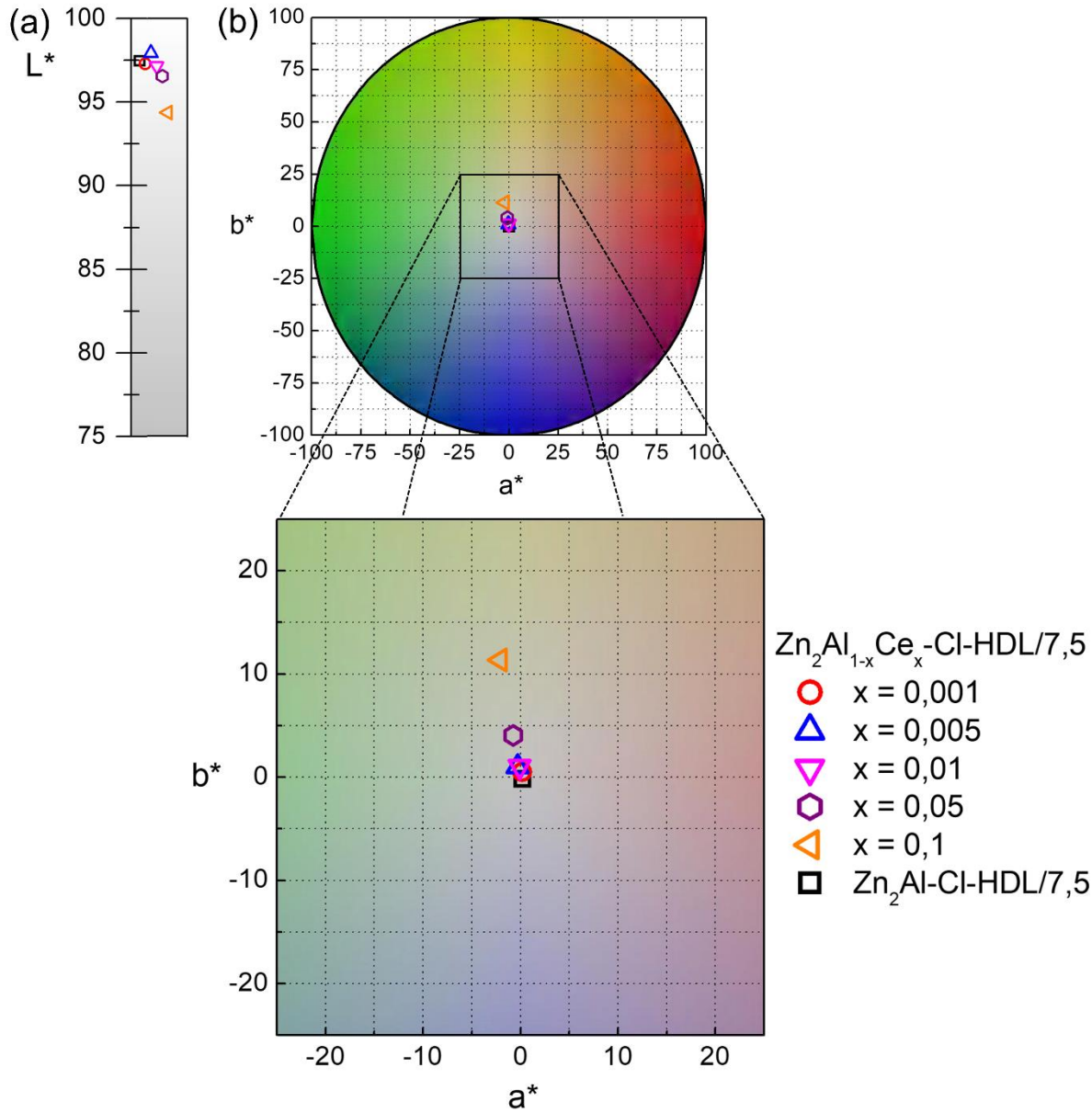


Figura G1: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

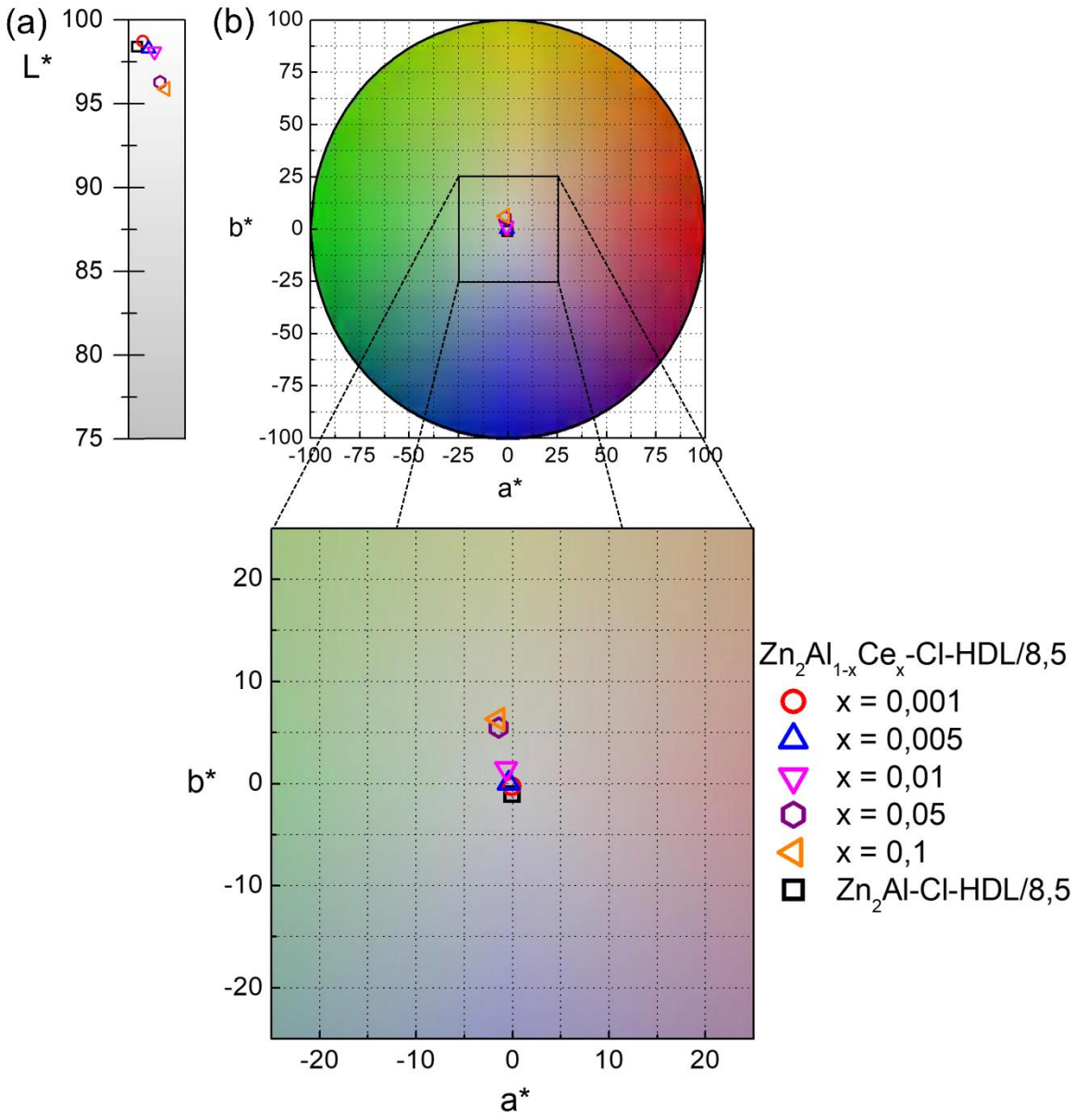


Figura G2: a) Escala de brilho e b) diagrama de cores das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice H

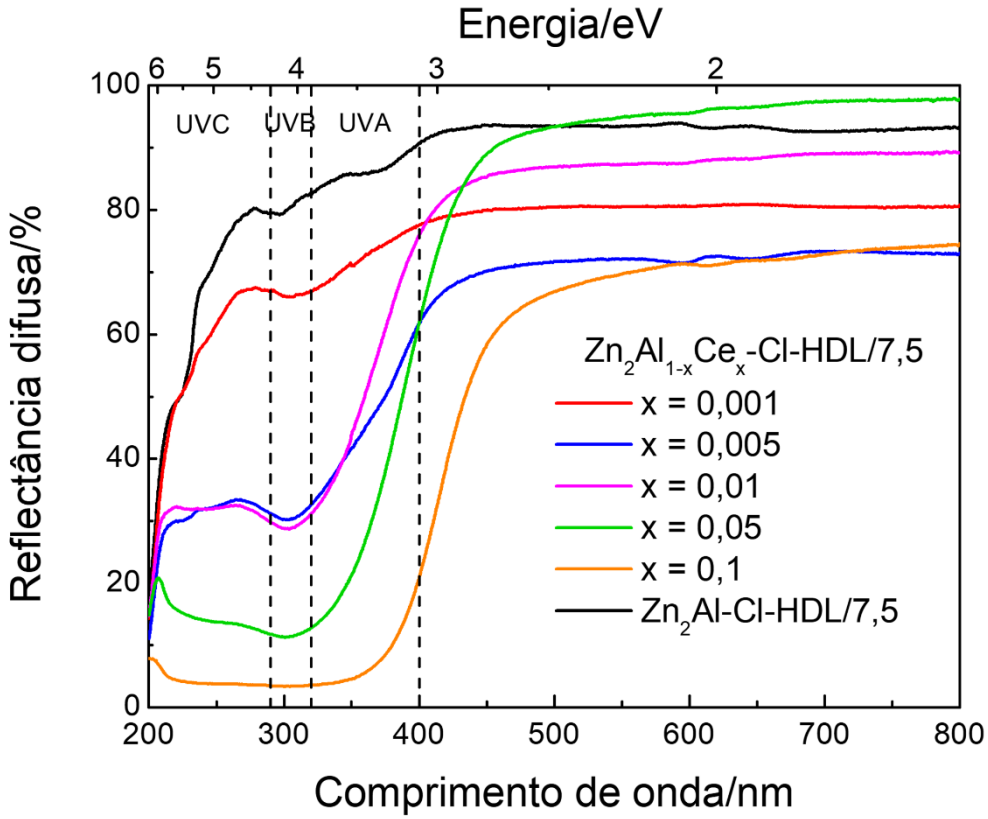


Figura H1: Espectros RD das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

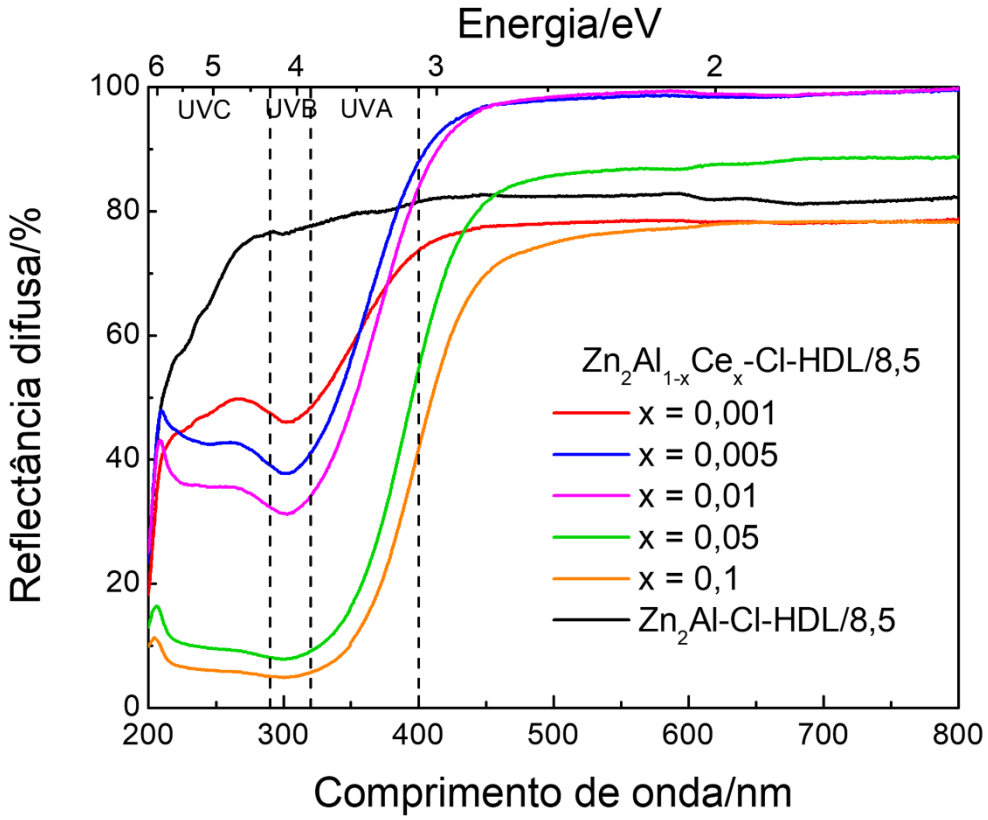


Figura H2: Espectros RD das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice I

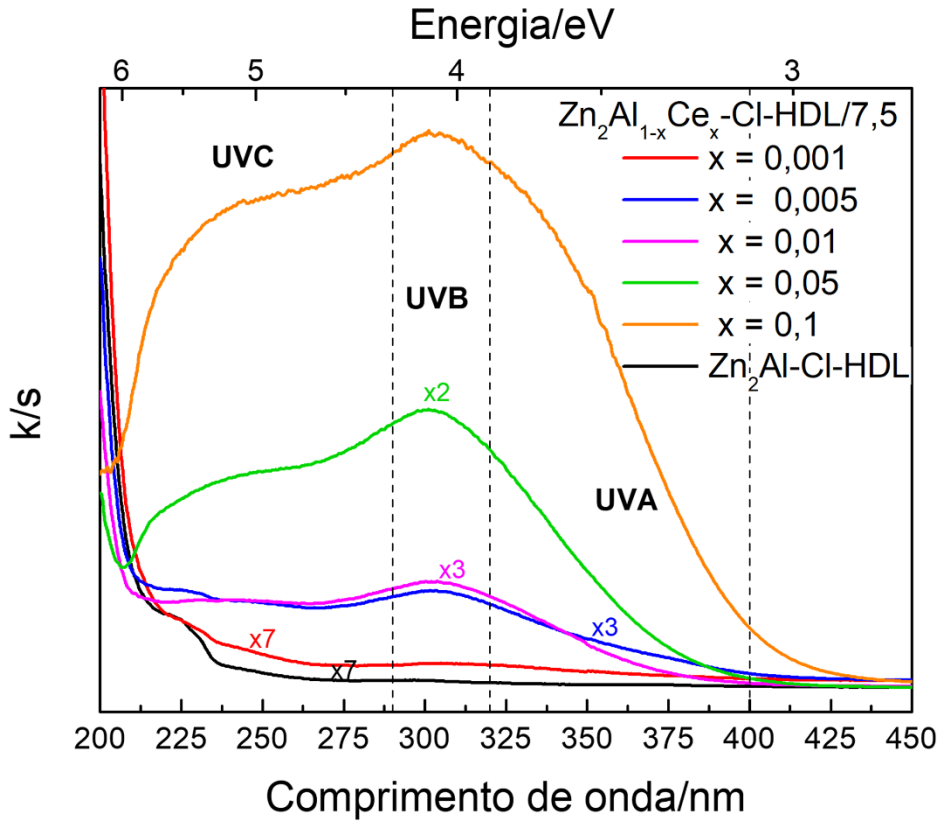


Figura I1: Espectros de absorção das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

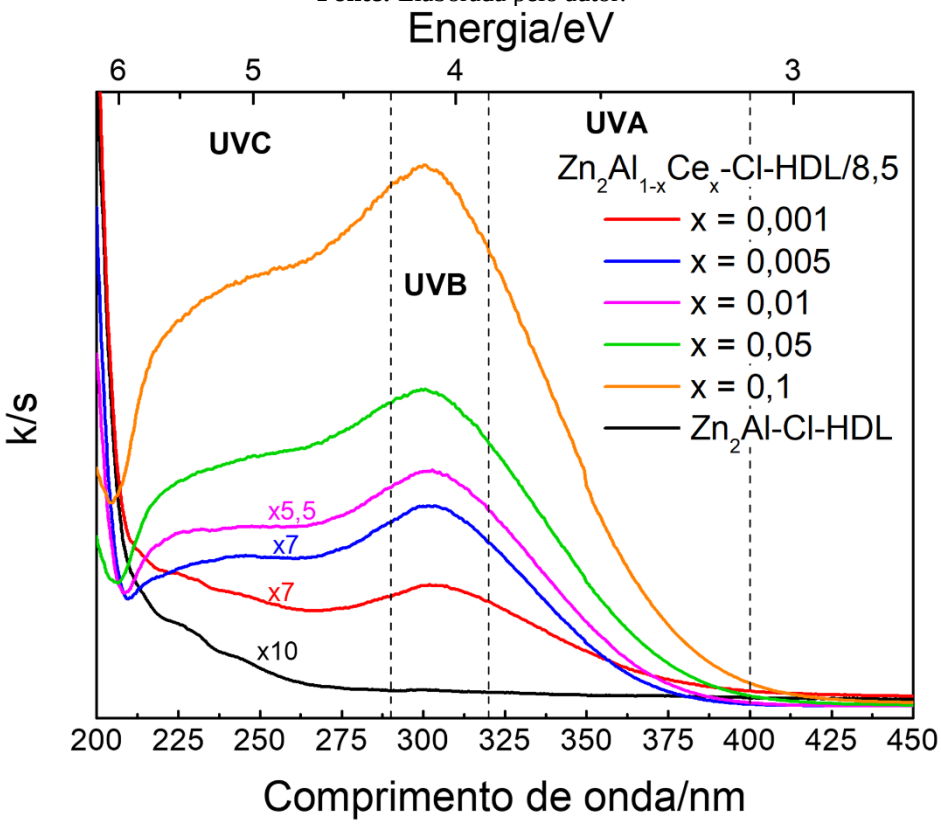


Figura I2: Espectros de absorção das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice J

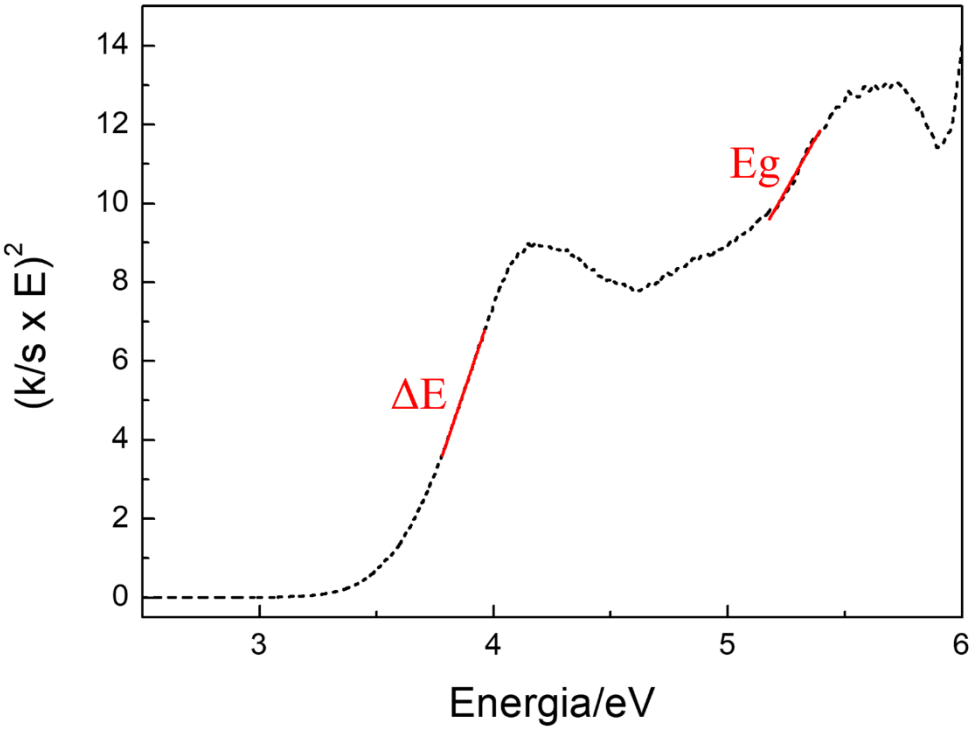


Figura JI: Gráfico de (k/s x E)^2 em função da energia (E) utilizado para determinar o valor de bandgap (Eg) e a diferença de energia dos orbitais 4f-5d (ΔE) da amostra $Zn_2Al_{0,9}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/6,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice K

Tabela K1: Valores de bandgap (E_g) e da diferença de energia dos orbitais f-d (ΔE) das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/7,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/7,5.

Amostras	E_g / eV	ΔE / eV
Zn_2Al-Cl-HDL/7,5	5,23 ± 0,02	-
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/7,5	4,62 ± 0,04	3,33 ± 0,03
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/7,5	4,51 ± 0,08	3,50 ± 0,01
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/7,5	3,91 ± 0,01	3,52 ± 0,01
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/7,5	3,89 ± 0,01	3,51 ± 0,01
$Zn_2Al_{0,9}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/7,5	4,46 ± 0,01	3,26 ± 0,01

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela K2: Valores de bandgap (E_g) e da diferença de energia dos orbitais f-d (ΔE) das amostras $Zn_2Al_{1-x}Ce_x$-Cl-HDL/8,5 (x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1) e da matriz Zn_2Al-Cl-HDL/8,5.

Amostras	E_g / eV	ΔE / eV
Zn_2Al-Cl-HDL/8,5	5,07 ± 0,03	-
$Zn_2Al_{0,999}Ce_{0,001}$-Cl-HDL/8,5	4,59 ± 0,07	3,53 ± 0,02
$Zn_2Al_{0,995}Ce_{0,005}$-Cl-HDL/8,5	3,92 ± 0,01	3,59 ± 0,02
$Zn_2Al_{0,99}Ce_{0,01}$-Cl-HDL/8,5	4,06 ± 0,01	3,58 ± 0,02
$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}$-Cl-HDL/8,5	4,00 ± 0,01	3,55 ± 0,01
$Zn_2Al_{0,9}Ce_{0,1}$-Cl-HDL/8,5	4,01 ± 0,01	3,52 ± 0,01

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice L

Tabela L1: Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV do sal cinamato de sódio 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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$.

Número de onda/cm^{-1}				Atribuições
NaCnm	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$	
	3317	3350	3375	ν O-H
3030				ν C-H
1693				ν C=O
1639	1636	1636	1637	ν $C=C_{alceno}$
1547	1528	1529	1529	ν_{ass} C-O
1495	1495	1495	1495	ν $C=C_{anel}$
1450	1450	1450	1450	ν $C=C_{anel}$
1402	1381	1382/1361	1383/1360	ν_s C-O
1244	1248	1249	1249	δ $C-H_{alceno}$
1202	1202	1202	1202	δ $C-H_{alceno}$
1074	1074	1074	1074	δ $C-H_{anel}$
968	976	976	974	δ $C-H_{alceno}$
876	876	876		δ $C-H_{anel}$
771	773	773	771	δ $C-H_{anel}$
711	721	721	725	δ_s COO^-
689	685	685	685	δ C=C
584	583	582	584	δ_{ass} COO^-
	543	552	548	ν O-M
528				δ $C=C_{alceno}$
484	484	484	484	δ $C=C_{anel}$
	420	420	420	ν O-M

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice M

Tabela M1: Atribuição das principais bandas dos espectros Raman do sal cinamato de sódio 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 $Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$.

Número de onda/cm^{-1}				**Atribuições**
NaCnm	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/6,5.H$	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/7,5.H$	$Zn_2Al_{0,95}Ce_{0,05}Cnm_5HDL/8,5.H$	
3062	3061	3062	3062	ν C-H
1637	1638	1638	1638	ν C=C_{alceno}
1598	1599	1599	1599	ν C-C_{anel}
1400	1400	1400	1400	ν C-C_{anel}
1297	1297	1296	1296	δ C-H_{alceno}
1245	1246	1250	1250	δ C-H_{alceno}
1196	1195	1183	1182	δ C-H_{alceno}
1177				δ C-H_{anel}
1027	1030	1031	1031	δ C-H_{anel}
996	996	996	996	δ C-C_{anel}
852	853		846	δ C-H_{anel}
618	618	615	618	δ C-C_{anel}
	545	537	544	δ M-OH
	485	483	478	δ M-OH

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice N

Tabela N1: Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV do sal ferulato de sódio e das amostras Zn_2Al-Cl-HDL/6,5, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5 e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A.

Número de onda/cm^{-1}				Atribuições
NaFel	Zn_2Al-Cl-HDL/6,5.H	$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}$-Cl-HDL/6,5	$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Fel_7$HDL/6,5.A	
3391	3341	3342	3362	ν O-H
1636			1636	ν $C=C_{alceno}$
	1630	1630		δ H_2O
1595			1591	ν $C=C_{anel}$
1539			1512	ν_{ass} C-O
1470				ν $C=C_{anel}$
1450				ν $C=C_{anel}$
1425				ν $C=C_{anel}$
1379			1360	ν_s C-O
	1350	1350		ν_s O-C-O
1265			1273	ν C-O-C
1215			1215	ν $C=C_{anel}$
1165			1159	ν $C-O_{fenol}$
1031			1030	ν $C-O_{éter}$
980			972	δ $C-C_{alceno}$
843			844	δ $C-H_{anel}$
810				δ $C-H_{anel}$
	550	548	552	ν O-M
	420	420	420	ν O-M

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela N2: Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV do sal cinamato de sódio e das amostras $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$, $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$ e $Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$.

Número de onda/cm^{-1}				**Atribuições**
NaCnm	$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_5HDL/6,5.H$	$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.H$	$Zn_2Al_{0,99}Eu_{0,01}Cnm_7HDL/6,5.A$	
	3373	3369	3360	ν O-H
3030				ν C-H
1693				ν C=O
1639	1637	1637	1637	ν $C=C_{alceno}$
1547	1529	1531	1529	ν_{ass} C-O
1495				ν $C=C_{anel}$
1450	1450	1450	1450	ν $C=C_{anel}$
1402	1385	1385	1385	ν_s C-O
1244	1248	1250	1248	δ $C\text{-}H_{alceno}$
1202	1204			δ $C\text{-}H_{alceno}$
1074	1072	1070	1070	δ $C\text{-}H_{anel}$
968	974	974	974	δ $C\text{-}H_{alceno}$
876	876		874	δ $C\text{-}H_{anel}$
771	773	771	773	δ $C\text{-}H_{anel}$
711	721	730	721	δ_s COO^-
689	685	685	685	δ C=C
584				δ_{ass} COO^-
	552	550	552	ν O-M
528				δ $C=C_{alceno}$
484	484		484	δ $C=C_{anel}$
	420	420	420	ν O-M

Fonte: Elaborada pelo autor