

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI 1001470-5 A2



\* B R P I 1 0 0 1 4 7 0 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 21/05/2010  
(43) Data da Publicação: 24/01/2012  
(RPI 2142)

(51) Int.Cl.:

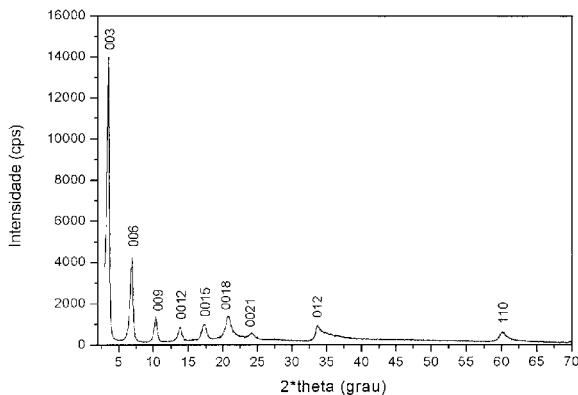
A61K 8/36  
A61K 8/18  
A61K 8/49  
A61Q 17/04

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS

(73) Titular(es): Universidade Federal do Paraná - UFPR

(72) Inventor(es): Ana Cristina Trindade Cursino, Fernando Wypych

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS. A presente invenção refere-se ao uso de compostos lamelares como matrizes intercaladas com áions orgânicos (tipicamente surfactantes), capazes de "adsolubilizar ou co-intercalar" moléculas orgânicas neutras com função de absorção de radiação ultravioleta, como material ativo na formulação de protetores solares. As matrizes supracitadas são baseadas nos seguintes sistemas: a) os hidroxissais lamelares (HSLs), que possuem a fórmula genérica  $M^{2+}(OH)_{2-x}X(A^n)_{x/z}H_2O$ , onde  $M^{2+}$  é um cátion metálico (Mg, Ni, Zn, Ca, Co, Cu ou Mn) ou misturas de até três metais simultaneamente em qualquer proporção, "x" encontra-se entre 0,3 e 1,0 em qualquer proporção, z entre zero e 2 em qualquer proporção. b) Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) que possuem a fórmula genérica  $[M^{2+}]_{1-x}M^{3+}x(OH)_2[A^n]_{x/z}H_2O$ , onde  $M^{2+}$  (Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Ba ou Zn),  $M^{3+}$  (Al, Fe, Co, Mn ou Ni), "x" encontram-se entre 0,05 e 0,5 em qualquer proporção, "z" entre zero e 2. Em ambos os casos,  $A^n$  corresponde a qualquer ânion orgânico (normalmente um surfactante) que possa "adsolubilizar ou co-intercalar" moléculas orgânicas neutras que absorvem radiação na região do ultravioleta. Os materiais são sintetizados por precipitação química alcalina com pH controlado, reação entre um sal de metal com um óxido, reação de um sal de metal com uréia, método de sol-gel, etc. e podem ser utilizados assim que preparados e/ou após aquecimento em temperaturas entre 25 e 150°C. Em seguida os compostos lamelares intercalados serão reagidos com moléculas orgânicas neutras adsorvedoras de radiação ultravioleta, com alternativa por uma variedade de métodos químicos ou mecanoquímicos. Os materiais intercalados/adsolubilizados atuam, quando adicionados à uma formulação básica de protetor solar (em proporções variáveis que dependem do componente intercalado, adsolubilizado e da matriz lamelar), como componentes ativos que bloqueiam e/ou refletem a radiação ultravioleta, com aplicações variadas. Dependendo das condições de síntese, nanopartículas podem ser preparadas, dando a aparência de uma solução translúcida, embora se trate de uma suspensão. O confinamento da molécula neutra adsorvedora de radiação ultravioleta faz com que existam deslocamentos nos máximos de absorção, permitindo que os compostos adsolubilizados atuem de forma distinta quando comparados aos mesmos componentes na forma pura. Além das vantagens descritas acima, o material não entra em contato direto com a pele inibindo reações alérgicas, absorções indesejáveis e reações de fotodegradação.



**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR  
EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS**

A presente invenção refere-se ao uso de compostos lamelares como matrizes intercaladas com ânions orgânicos (tipicamente surfactantes), capazes de “adsolubilizar ou co-intercalar” moléculas neutras orgânicas com função de absorção de radiação ultravioleta, como material ativo na formulação de protetores solares. Os agentes supracitados são baseados nos seguintes sistemas: a) os hidroxissais lamelares (HSLs), que possuem a fórmula genérica  $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.zH_2O$ , onde  $M^{2+}$  é um cátion metálico (Mg, Ni, Zn, Ca, Co, Cu ou Mn) ou misturas de até três metais simultaneamente em qualquer proporção, “x” encontra-se entre 0,3 e 1,0 em qualquer proporção, “z” entre zero e 2 em qualquer proporção. b) Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) que possuem a fórmula genérica  $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}.zH_2O$ , onde  $M^{+2}$  (Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Ba ou Zn),  $M^{+3}$  (Al, Fe, Co, Mn ou Ni), “x” encontram-se entre 0,05 e 0,5 em qualquer proporção, “z” entre zero e 2. Em ambos os casos o  $A^{n-}$  corresponde a qualquer ânion (normalmente um surfactante) que possa “adsolubilizar ou co-intercalar” moléculas orgânicas neutras que absorvem radiação na região do ultravioleta. Os materiais são sintetizados por precipitação química alcalina com pH controlado, reação entre um sal de metal com um óxido, reação de um sal de metal com uréia, método de sol-gel, etc. e podem ser utilizados assim que preparados e/ou após aquecimento em temperaturas entre 25 e 150°C. Em seguida esses materiais lamelares intercalados serão reagidos com moléculas orgânicas neutras adsorvedoras de radiação ultravioleta, por vários métodos químicos e mecanoquímicos. Os materiais assim preparados atuam, quando adicionados à uma formulação básica de protetor solar (em proporções variáveis que dependem do componente intercalado), como componentes ativos que bloqueiam e/ou refletem a radiação ultravioleta, com aplicações variadas. Dependendo das condições de síntese, nanopartículas podem ser preparadas, que se tornam invisíveis à olho nu, dando a aparência de uma solução translúcida, embora se trate de uma suspensão. O confinamento da molécula neutra adsorvedora de radiação ultravioleta faz com que existam deslocamentos nos máximos de absorção, permitindo que os compostos adsolubilizados atuem de forma distinta quando comparados aos mesmos componentes na forma pura. Além das vantagens descritas acima, o material não entra em contato direto com a pele inibindo reações alérgicas, absorções

indesejáveis e a fotodegradação. Os resultados que se seguem dizem respeito à intercalação de um surfactante (dodecilsulfato) em um hidróxido duplo lamelar, com a “adsolubilização” da benzofenona, porém esse procedimento pode ser adotado para qualquer fase descrita acima. As medidas instrumentais foram realizadas para

5 caracterizar as amostras e verificar o seu comportamento. Para a análise de difratometria de raios-x utilizou-se um difratômetro Shimadzu DR-6000 com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , a 30 mA e 40 kV. As amostras foram colocadas sobre um porta-amostras, de vidro e secas à temperatura ambiente. As medidas de

10 espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Bio-Rad, Modelo FTS 3500G, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros em reflectância foram registrados em temperatura ambiente, na região de 190-800 nm em intervalos de 0,5 nm em espectrofotômetro SHIMADZU UV-2401PC, equipado com acessório de esfera de integração 240-52454-01. As medidas

15 de TGA foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, usando cadrinhos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 150  $\mu\text{L}$ , fluxo de oxigênio de  $50 \text{ ml.min}^{-1}$ , velocidade de aquecimento de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  e medida entre 30 e  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$

#### **Exemplo 1: Síntese do hidróxido duplo lamelar – HDL/DDS.**

Uma solução contendo proporções 1:3 de cloreto de alumínio e cloreto de magnésio

20 foi preparada em água e um excesso de 3 vezes de dodecilsulfato (DDS) de sódio foi adicionado (excesso em relação à capacidade de reter ânions). A reação foi conduzida à temperatura ambiente, sob agitação e atmosfera de nitrogênio e o pH final fixado em 10. O sólido branco obtido foi lavado 5 vezes com água destilada e seco à  $50^{\circ}\text{C}$  por um período de 24 horas, obtendo o composto  $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{DDS})_{0,25}.\text{nH}_2\text{O}$ .

#### **25 Exemplo 2: Reações de “adsolubilização” da benzofenona no HDL/DDS**

Como matriz lamelar para a adsolubilização da benzofenona foi utilizado HDL/DDS sintetizado como descrito no exemplo 1. Adicionou-se 2 mmol de HDL/DDS à 8 mmol de benzofenona (excesso de 4 vezes). A mistura foi colocada em um reator de teflon a temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  durante 14 dias. Posteriormente, o produto foi lavado 3 vezes

30 com éter etílico, centrifugado a 4000 rpm durante 5 minutos e seco a temperatura ambiente. Sendo esse chamado de HDSBZ. Em paralelo, dois procedimentos foram executados. No primeiro, um excesso de 4 vezes de benzofenona (8 mmol) foi dissolvida em éter etílico e adicionado a 2 mmol de HDL/DDS. Seguiu-se o mesmo

procedimento citado anteriormente para essa solução, obtendo-se o composto HDSBZE. No segundo, adicionou-se 2 mmol de HDL-DDS a 8 mmol de benzofenona (excesso 4 vezes). A mistura foi colocada no forno de micro-ondas com potência 40% durante 4 minutos. Posteriormente, o produto (chamado de HDSBZM) foi lavado por 3 vezes com éter etílico, centrifugado a 4000 rpm durante 5 minuto e seco a temperatura ambiente.

**Exemplo 3: Caracterização e atuação dos compostos**

A fim de caracterizar o hidróxido duplo lamelar composto de magnésio e alumínio na proporção 3:1, respectivamente, intercalado com os ânions dodecilsulfato (DDS) foram feitas análises de difração de raios , análise térmica (TGA/DTA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). O **desenho 1** mostra o difratograma de Raios do composto HDL/DDS sintetizado como descrito no exemplo 1. Pode-se observar que o sólido apresenta uma boa cristalinidade, com picos de difração bem definidos (numerados como 003, 006, etc.) e com distância basal de 25,57 Å. O **desenho 2** mostra as curvas de TGA/DTA, onde no perfil de decomposição térmica são observados três eventos principais, o primeiro é acompanhado por uma perda de massa é de 8,2% entre a temperatura ambiente e 150°C, seguido de uma perda de 47,9% entre 150 e 850°C, e de 4,7% entre 850 e 1000°C, o que concorda com a estequiometria esperada na síntese ou seja:  $Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(DDS)_{0,25} \cdot 0,76H_2O$ . Para verificar se houve interação do HDL/DDS com a benzofenona, foi utilizada a técnica de difratometria de raios (**desenho 3**). Observa-se que tanto o HDL-DDS quanto os produtos da interação com benzofenona possuem uma boa cristalinidade com picos bem definidos. Nota-se que após a interação com a benzofenona, a distância basal dos produtos é de 25,91 Å, 25,96 Å e 26,33 Å, respectivamente, o que demonstra que o HDL/DDS permaneceu intacto após o processo de adsolubilização da benzofenona. No espectro de infravermelho do HDL/DDS (**Desenho 4**) são observadas bandas em 2960, 2923 e 2846 cm<sup>-1</sup>, referentes à deformação axial dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> do esqueleto orgânico do ânion dodecilsulfato, em 1232 cm<sup>-1</sup> característico de deformação angular do grupo sulfato, e na região de 827-1080 cm<sup>-1</sup>, referentes às vibrações do grupo alquila. Observa-se também uma banda larga na região de 3500 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída às vibrações de grupamentos hidroxila provenientes da matriz lamelar. O espectro de FTIR da benzofenona, no qual é possível observar bandas de absorção em 709 cm<sup>-1</sup>, 763 cm<sup>-1</sup> e 811 cm<sup>-1</sup> atribuídas à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel

aromático, em  $1598\text{ cm}^{-1}$  e  $1446\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação axial das ligações C-C do anel aromático, em  $1649\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação axial de carbonila (C=O) e em  $3087\text{-}2998\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação axial de C-H aromático. Nos produtos obtidos, HDSBZE, HDSBZ e HDSBZM, as bandas características da benzofenona não 5 são observadas, provavelmente, devido à grande intensidade das bandas do DDS. Entretanto, pode-se observar que duas bandas, encontradas na região de  $1382\text{ cm}^{-1}$  e  $1064\text{ cm}^{-1}$ , têm sua intensidade acentuada, possivelmente, devido ao aumento do grau de interdigitalização que faz com que o composto esteja mais livre e, portanto, com uma energia de vibração mais bem definida. A técnica de TGA foi utilizada para 10 ratificar a adsolubilização da benzofenona (**Desenho 5**). A curva referente ao HDL-DDS de partida e às curvas referentes aos produtos obtidos (HDSBZE, HDSBZM) são sutilmente distintas, sugerindo diferentes composições químicas. No composto após adsolubilização da benzofenona solubilizada em éter (HDSBZE) é possível observar que a perda de massa entre a temperatura ambiente e  $150^\circ\text{C}$  é de 7,9% e esse valor 15 passa para 48,8% entre  $150$  e  $850^\circ\text{C}$ , já nas temperaturas entre  $850$  e  $1000^\circ\text{C}$  não foi observada nenhuma perda de massa. No composto HDSBZM a perda de massa é de 8,6% entre a temperatura ambiente e  $150^\circ\text{C}$  e esse valor passa para 40,7% entre  $150$  e  $740^\circ\text{C}$ , já nas temperaturas entre  $740$  e  $1000^\circ\text{C}$  essa é de 10,22%. É possível observar que após a reação com a benzofenona, os compostos HDSBZE e HDSBZM 20 apresentam uma estabilidade maior que o HDL/DDS e uma perda de massa significativamente menor que a da benzofenona, o que sugere uma maior estabilidade térmica dos produtos. Já, com a espectroscopia de UV-Vis foi possível verificar a adsolubilização da benzofenona no HDL-DDS, visto que a absorção do HDL/DDS na região do ultravioleta é muito pequena, apresentando um pico com máximo de 25 absorção em  $260\text{ nm}$  (**Desenho 6**). Entretanto, a absorbância dos compostos após a reação com benzofenona é显著mente maior para comprimentos de onda inferiores a  $400\text{ nm}$ . Essa mudança no ambiente dos produtos em relação ao HDL-DDS puro e à benzofenona no estado livre é um forte indício da interação da mesma com o HDL/DDS. Todos os compostos não apresentam absorção na região visível 30 ( $\lambda>400\text{ nm}$ ). Outro fato relevante, é que os produtos, HDSBZ e HDSBZE, têm suas absorbâncias máximas concentradas na região da radiação UVC, e para um filtro solar é interessante que toda a região do ultravioleta seja absorvida. A síntese desses e de outros compostos precisa ser otimizada de forma a maximizar o efeito da absorção da radiação ultravioleta. O **desenho 7** mostra de forma esquemática, o composto ativo na

absorção da radiação ultravioleta, quando se considera o composto HDL/DDS-benzofenona.

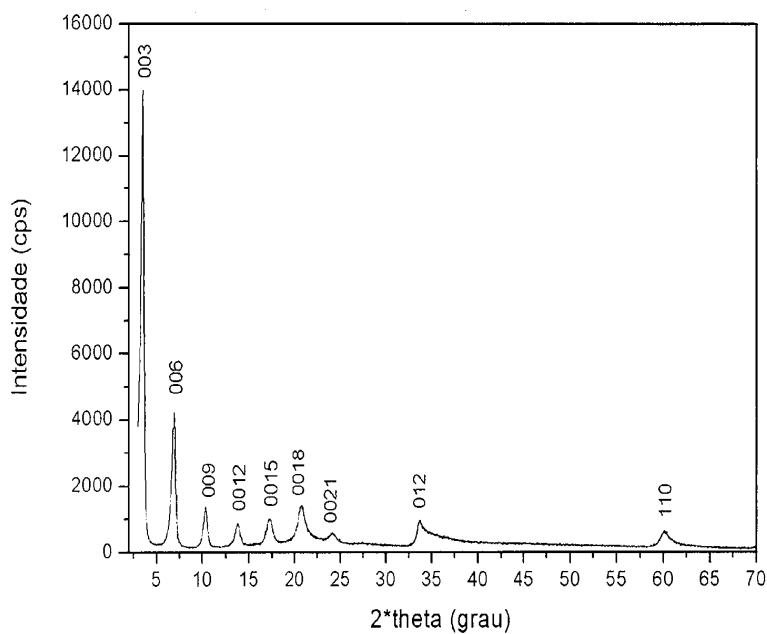
## REIVINDICAÇÕES

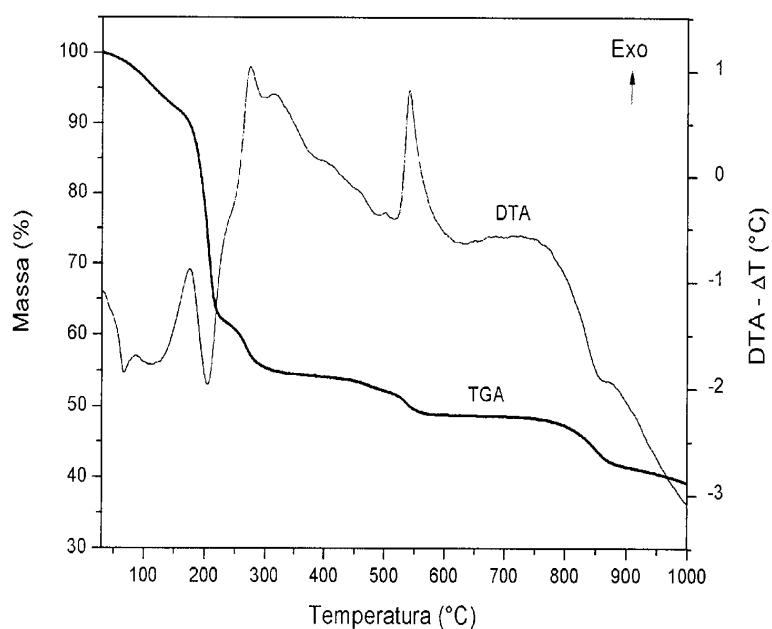
- 1- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, caracterizado pelo uso de materiais de origem **sintética** denominados hidroxissais lamelares (HSL) cuja fórmula genérica seja  $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ , onde  $M^{2+}$  é um cátion metálico (Mg, Ni, Zn, Ca, Co, Cu ou Mn) ou misturas de até três metais simultâneos em qualquer proporção, “x” encontra-se entre 0,3 e 1,0 em qualquer proporção, “z” entre zero e 2 em qualquer proporção e  $A^{n-}$  corresponde a qualquer ânion orgânico que possa “adsolubilizar ou co-intercalar” moléculas orgânicas neutras, as quais absorvem radiação na região do ultravioleta.
- 2- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, caracterizado pelo uso de materiais de origem sintética denominados hidróxidos duplos lamelares (HDL) cuja fórmula genérica seja  $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$ , onde  $M^{+2}$  (Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Ba ou Zn),  $M^{+3}$  (Al, Fe, Co, Mn ou Ni), “x” encontram-se entre 0,05 e 0,5 em qualquer proporção, “z” entre zero e 2 em qualquer proporção e  $A^{n-}$  corresponde a qualquer ânion que possa “adsolubilizar ou co-intercalar” moléculas orgânicas neutras, que absorvem radiação na região do ultravioleta.
- 3- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2, caracterizado pelo fato dos materiais serem produzidos por uma reação de precipitação química alcalina com pH controlado, reação entre um sal de metal com um óxido, reação de um sal de metal com uréia, método de sol-gel, etc, por tempos e temperaturas variáveis, dependendo da composição e do composto a ser intercalado.
- 4- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 3, caracterizado pelo fato do material em forma de pó ser obtido após processo de lavagem com água ou qualquer outro solvente adequado e secagem na temperatura entre 25 e 150°C, dependendo da matriz a ser utilizada e do íon orgânico intercalado.

- 5- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 4, caracterizado pelo fato do ânion intercalado ser uma ânion orgânico tolerável pela pele como por exemplo: o dodecilsulfato, dodecanoato, decanoato, dodecilbenzenosulfonato ou outros surfactantes que possuem uma cauda hidrofóbica que cria o ambiente para a adsolubilização interlamelar e uma cabeça hidrofilica, que se liga à lamela ou qualquer outro composto que possa ser intercalado criando um ambiente hidrofóbico entre as lamelas.
- 10 6- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES ENTRE 1 E 5, caracterizado pelo fato que espécies neutras com função de absorção de radiação ultravioleta podem ser “adsolubilizadas” entre pilastres de espécies orgânicas aniônicas, intercaladas na matriz lamelar do hidróxido lamelar.
- 15 7- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 6, caracterizado pelo fato que as espécies neutras possam ser: benzofenona e todos os seus derivados, 2-etyl-hexil-2-fenil benzoato, trioleato de digaloil, benzilídeo canforado, 2-fenil-1-4-benzopirona e derivados, benzotriazol e derivados do dibenzoilmethano, gliceril aminobenzoato, dibenzaldeidrazina ou qualquer outra molécula orgânica neutra não derivada da benzofenona, que possa ser adsolubilizada, e que possua função de absorção de radiação ultravioleta.
- 20 8- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES ENTRE 1 E 7, caracterizado pelo fato da reação de adsolubilização ser conduzida em solvente orgânico, reação mecanoquímica, sob pressão, na presença ou ausência de solvente, com o uso de ultra-som, no estado fundido ou através de outra metodologia qualquer, que depende da espécie a ser adsolubilizada, da espécie adsolubilizante e da matriz lamelar.
- 30

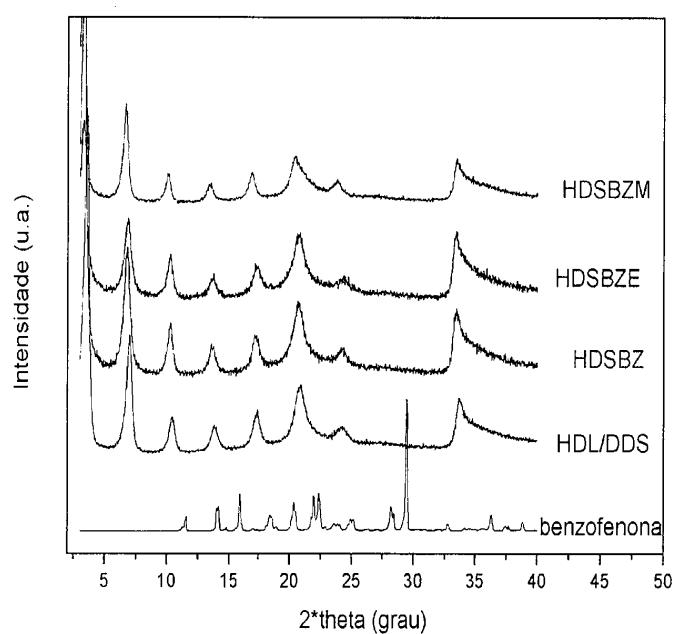
- 9- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES ENTRE 6 E 8, caracterizado pelo fato que o material pode ser dispersado em veículos distintos, na formulação de um protetor solar, atuando como bloqueador físico e químico.
- 10 5
- 10- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 8, caracterizado pela possibilidade de se produzir nanopartículas do material, que irá se apresentar na forma de uma suspensão incolor, na formulação de um protetor solar.
- 10 10
- 11- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES ENTRE 6 E 10, caracterizado pela adição do material na formulação em teores variáveis entre 0,1 a 20% em massa, em relação a massa do veículo.
- 15 15
- 12- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES ENTRE 6 E 9, caracterizado pelo uso de misturas de materiais intercalados com diferentes ânions e moléculas neutras adsolubilizadas, na tentativa de ampliar o fator de proteção entre as faixas de UVA à UVC.
- 20 20
- 13- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES ENTRE 6 E 12, caracterizado pelo fato do material poder ser disperso em veículos hidrofílicos e hidrofóbicos, após funcionalização superficial, dependendo das necessidades e usos.
- 25 25
- 14- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2, 5, 6, 7 E 11, caracterizado pelo fato que o ativo contido no protetor solar estará protegido por uma matriz inorgânica e não entrará em contato com a pele; desta forma fica impossibilitado de ser absorvido pela pele, provocar alergias ou sofrer reações de fotodegradação.
- 30 30

- 15- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 9, 11 E 12, caracterizado pelo fato do material adsolubilizado possuir moléculas neutras isoladas e posicionadas entre o ânion orgânico, o que aumenta a sua eficiência de absorção da radiação ultravioleta, possibilitando o uso de menores quantidades de componente ativo.
- 16- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2, 5-7 E 11, caracterizado pelo fato da matriz lamelar inorgânica possuir função de bloqueador físico, pela possibilidade do controle do tamanho de partícula a ser produzida e sua composição química.
- 17- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES ENTRE 1 E 15, caracterizado pelo fato do protetor solar resultante ser formulado com um composto de intercalação/adsolubilização, o que o caracteriza com uma nova proposta inovadora e sem precedentes na indústria, com potenciais aplicações imediatas.
- 18- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES ENTRE 1 E 17, caracterizado pela possibilidade de se criar uma formulação específica do material, utilizado como protetor solar em superfícies variadas de: roupas, papéis, vidros, tintas, etc.

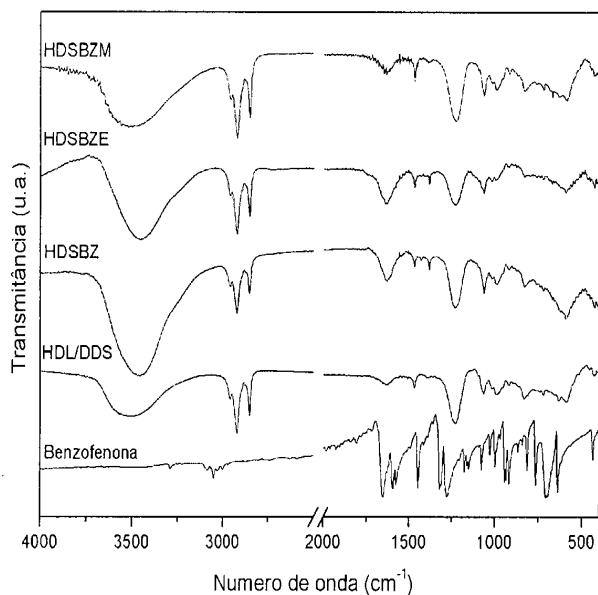
**FIGURAS****Desenho 1**



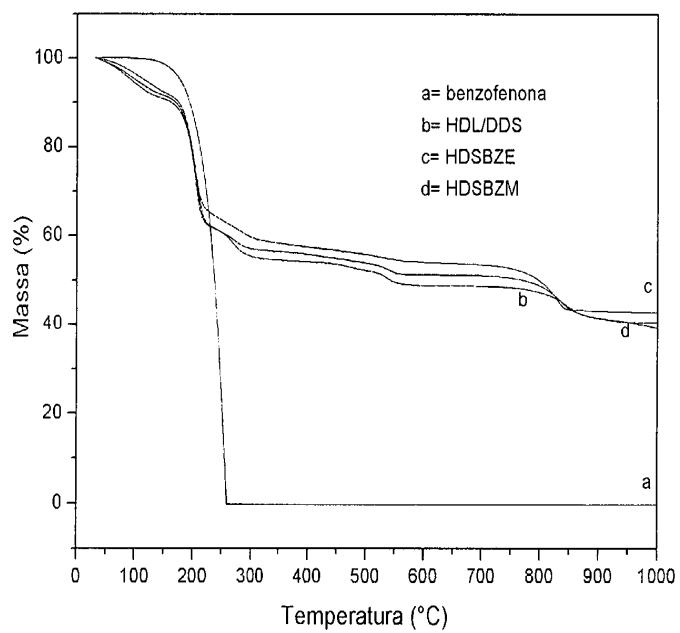
Desenho 2



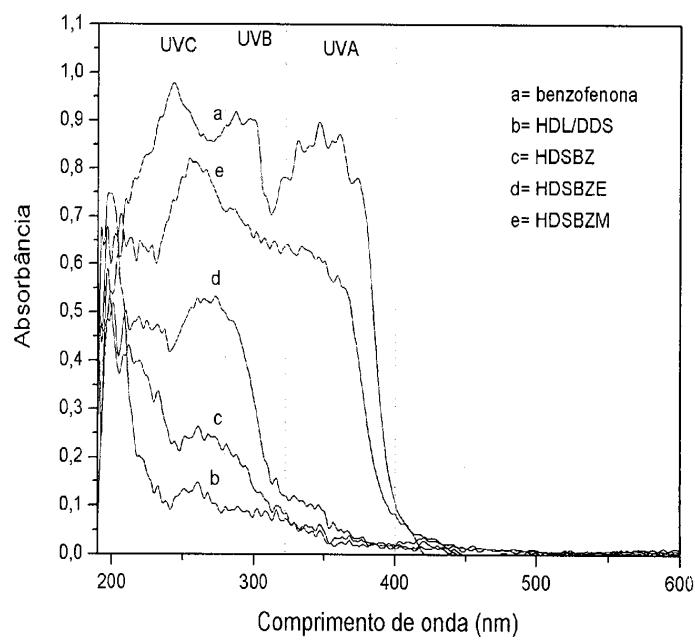
Desenho 3



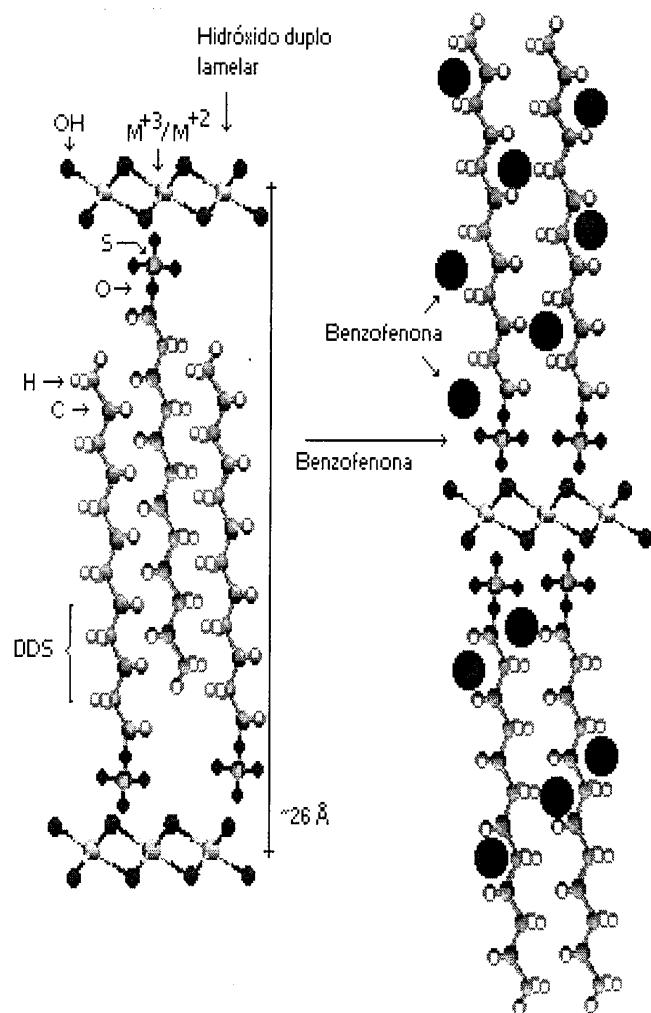
Desenho 4:



Desenho 5



Desenho 6



Desenho 7

## RESUMO

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE PROTETOR SOLAR EMPREGANDO HIDRÓXIDOS LAMELARES TROCADORES ANIÔNICOS.**

A presente invenção refere-se ao uso de compostos lamelares como matrizes intercaladas com ânions orgânicos (tipicamente surfactantes), capazes de “adsolubilizar ou co-intercalar” moléculas orgânicas neutras com função de absorção de radiação ultravioleta, como material ativo na formulação de protetores solares. As matrizes supracitadas são baseadas nos seguintes sistemas:

5 a) os hidroxissais lamelares (HSLs), que possuem a fórmula genérica  $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{-n})_{x/n}.zH_2O$ , onde  $M^{2+}$  é um cátion metálico (Mg, Ni, Zn, Ca, Co, Cu ou Mn) ou misturas de até três metais

10 simultaneamente em qualquer proporção, “x” encontra-se entre 0,3 e 1,0 em qualquer proporção, “z” entre zero e 2 em qualquer proporção. b) Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) que possuem a fórmula genérica  $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2][A^{-n}]_{x/n}.zH_2O$ , onde  $M^{+2}$  (Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Ba ou Zn),  $M^{+3}$  (Al, Fe, Co, Mn ou Ni), “x” encontram-se entre 0,05 e 0,5 em qualquer proporção, “z” entre zero e 2. Em ambos os casos,  $A^{-n}$  corresponde a qualquer

15 ânion orgânico (normalmente um surfactante) que possa “adsolubilizar ou co-intercalar” moléculas orgânicas neutras que absorvem radiação na região do ultravioleta. Os materiais são sintetizados por precipitação química alcalina com pH controlado, reação entre um sal de metal com um óxido, reação de um sal de metal com uréia, método de sol-gel, etc. e podem ser utilizados assim que preparados e/ou após aquecimento em temperaturas entre 25 e 150°C. Em seguida os compostos

20 lamelares intercalados serão reagidos com moléculas orgânicas neutras adsorvedoras de radiação ultravioleta, com alternativa por uma variedade de métodos químicos ou mecanoquímicos. Os materiais intercalados/adsolubilizados atuam, quando adicionados à uma formulação básica de protetor solar (em proporções variáveis que dependem do componente intercalado, adsolubilizado e da matriz lamelar), como componentes ativos que bloqueiam e/ou

25 refletem a radiação ultravioleta, com aplicações variadas. Dependendo das condições de síntese, nanopartículas podem ser preparadas, dando a aparência de uma solução translúcida, embora se trate de uma suspensão. O confinamento da molécula neutra adsorvedora de radiação ultravioleta faz com que existam deslocamentos nos máximos de absorção, permitindo que os compostos adsolubilizados atuem de forma distinta quando comparados aos mesmos componentes na forma

30 pura. Além das vantagens descritas acima, o material não entra em contato direto com a pele inibindo reações alérgicas, absorções indesejáveis e reações de fotodegradação.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ANA CRISTINA TRINDADE CURSINO**

**COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES E  
ADSOLUBILIZADOS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS NEUTRAS POSSUINDO  
FUNÇÃO DE PROTETOR SOLAR.**



ANA CRISTINA TRINDADE CURSINO

**COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES E  
ADSOLUBILIZADOS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS NEUTRAS POSSUINDO  
FUNÇÃO DE PROTETOR SOLAR.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2014

---

C977c

Cursino, Ana Cristina Trindade

Compostos lamelares intercalados com surfactantes e adsolubilizados  
com moléculas orgânicas neutras possuindo função de protetor solar/ Ana  
Cristina Trindade Cursino. – Curitiba, 2014.  
145 f. : il. color. ; 30 cm.

TeseDissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Fernando Wypych .  
Bibliografia: p. 116-135.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Agentes ativos de superfícies. 3. Filtro  
solar. 4. Filtros ultravioletas. 5. Terras raras. I. Universidade Federal do  
Paraná. II.Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 620.118

---

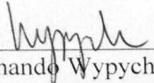
TERMO DE APROVAÇÃO

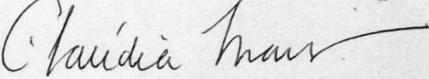
**COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES E  
ADSOLUBILIZADOS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS NEUTRAS POSSUINDO FUNÇÃO  
DE PROTETOR SOLAR**

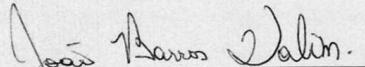
por

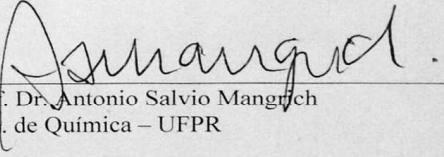
**ANA CRISTINA TRINDADE CURSINO**

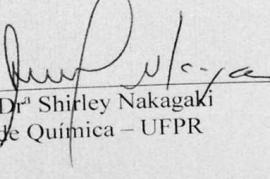
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

  
Prof. Dr. Fernando Wypych  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR

  
Profª Drª Claudia Eliana Bruno Marino  
Dep. de Eng. Mecânica – UFPR

  
Prof. Dr. João Barros Valim  
Dep. de Química – USP

  
Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich  
Dep. de Química – UFPR

  
Profª Drª Shirley Nakagaki  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 10 de outubro de 2014.

**Dedico este trabalho**  
Aos meus pais Paulo e Rita (*in  
memoriam*), modelos de  
inspiração,  
comportamento, ética e amor.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych manifesto minha imensa gratidão por ter possibilitado ampliar meus conhecimentos, pelos anos de amizade, paciência nos momentos difíceis, incentivo, e compreensão, resultados de uma excelente orientação desde a iniciação científica, passando pelo mestrado e doutorado.

Ao Dr. Vicente Rives Arnau por me acolher um ano em seu grupo de pesquisa GIR-QUESCAT (*Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea*) da *Universidad de Salamanca*, na Espanha;

Aos professores Dr. João Rocha, Dr. Luís Dias Carlos, Dr<sup>a</sup> Maria Rute Sá Ferreira, por me acolherem um mês em seu grupo de pesquisa CICECO (*Centre for Research in Ceramics and Composite Materials*) da Universidade de Aveiro, em Portugal.

Aos professores Dr. Fábio de Souza Nunes, Dr. Rilton Alves de Freitas e Dr<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki pelas contribuições durante o processo de qualificação. Aos professores Dr. Antônio Salvio Mangrich, Dr<sup>a</sup> Claudia Eliana B. Marino, Dr. João Barros Valim e Dr<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki por terem aceitado participar da banca de defesa desta tese, contribuindo de forma significativa para este trabalho.

Aos professores, pesquisadores e alunos do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Paraná, *Universidad de Salamanca* e da Universidade de Aveiro.

A todos os colegas e amigos de Laboratório de Química de Materiais Avançados pelos anos de convivência e amizade: Ademir Zimmermann, Aline Hara, Antônio Marangon, Gregório Arizaga, Leandro Keiji, Leandro Zatta, Marco Woehl, Marlon da Silva, Raphael Furlan, Roger Borges, Rubiane Bortollato, Silvia Jaerger, Suelen Crevelin, Swami Maruyama e Vicente Kupfer, pela amizade e momentos de distração durante todo esse tempo. Em especial ao José Luis Guimarães que me acompanhou durante a iniciação científica e muito me ensinou, ao Fabio Lisboa, pelas análises de DRX e amizade, à professora Dra. Fabiana Gonçalves e ao Dr. Rafael Marangoni por toda ajuda e colaboração.

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica: Geani Maria Ucoski Alberti, Guilherme Sippel Machado, Kelly Castro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior (CAPES) e ao programa Ciências sem Fronteiras/Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e

Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho no Brasil e no estágio realizado na Espanha, respectivamente.

À minha família, em especial aos meus pais, Paulo Alves Cursino e Rita de Cássia Trindade Cursino (*in memoriam*), que são os meus maiores exemplos de superação. Agradeço por todo amor, apoio e por se dedicarem à minha educação. Ao meu irmão, Paulo César T. Cursino, pelo carinho e por completar minha vida. Ao meu marido, Emir B. Saad, pelo amor e paciência durante esse trabalho.

Aos amigos e companheiros do Departamento de Química e às amigas de Bauru, pelos bons momentos, desabafos, viagens, conversas e risadas.

A todos que colaboraram para esse trabalho direta ou indiretamente.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as interações entre matrizes inorgânicas lamelares - sendo estas os hidroxissais lamelares (HSL) e hidróxidos duplos lamelares (HDL) intercalados com surfactantes, dodecilsulfato (DDS) e dodecilbenzenosulfonato (DBS) - adsolubilizadas com moléculas orgânicas neutras absorvedoras de radiações ultravioleta, usadas em filtros solares. Esses compostos orgânicos têm uma capacidade de penetração muito alta no extrato córneo, consequentemente o objetivo deste trabalho foi desenvolver um componente para proteção solar que reduzisse significativamente a absorção desses compostos pela pele, evitando assim alergias e outras patologias. Devido à característica de algumas moléculas (potenciais filtros solares) não possuírem carga formal, utilizou-se nesse trabalho o princípio da adsolubilização. O processo consiste em intercalar em uma matriz lamelar aniônica, um surfactante e utilizar o ambiente hidrofóbico entre as lamelas, para reter as moléculas orgânicas neutras. Os compostos lamelares foram sintetizados pelo método de co-precipitação. Para a adsolubilização dos compostos orgânicos (benzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, salicilato de 2-etil-hexila, 4-metoxicinamato de 2-etil-hexila e cinamato de etila), três procedimentos foram empregados a saber: reator de teflon e aquecimento em uma mufla, forno de microondas convencional e forno de microondas com tratamento hidrotermal. Os compostos de adsolubilização foram caracterizados por técnicas analíticas instrumentais de XRD, FTIR, TGA/DTA, HPLC, DRUV-Vis, luminescência e SEM. Os resultados mostraram que os compostos possuem uma boa absorção na região do ultravioleta compreendendo, em sua maior parte, desde a região do UVC ao UVA. Nos estudos de fotodegradação observou-se que os produtos de adsolubilização intercalados com DDS são mais estáveis do que os produtos intercalados com DBS. Além disso, o composto adsolubilizado com 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona apresentou a menor perda de atividade óptica (14,5% em duas horas e 24,7% ao fim de 4 horas de exposição à radiação), sendo, portanto o composto com maior potencial para ser usado na formulação de filtros solares. Os testes de toxicidade dérmica em coelhos não revelaram irritação, sinais clínicos de toxicidade ou perda de peso corporal, de modo que os produtos adsolubilização não foram considerados irritantes para a pele. Em suma, os novos materiais apresentaram resultados promissores para futuras aplicações em filtros solares. Uma segunda parte do trabalho consistiu na intercalação de ânions em hidróxidos lamelares de terras-raras (HSLTR) a fim de se obter melhores propriedades luminescentes. Utilizou-se o processo de co-precipitação para a obtenção de matrizes lamelares com Zn, Y, Eu e Tb, as quais foram intercaladas com o ânion 2-aminobenzoato. Foi possível observar que os materiais apresentaram uma melhora nas propriedades luminescentes e deslocamentos dos máximos de absorção/emissão, quando utilizados distintos cátions de terras-raras.

**Palavras-chave:** Compostos lamelares. Intercalação. Surfactantes. Adsolubilização. Moléculas orgânicas absorvedoras de radiações ultravioleta. Filtro solar. Terras-raras. Materiais luminescentes.

## ABSTRACT

In the present work, the interactions between inorganic layered hosts (matrix) of the Layered Hydroxide Salts (LHS) and Layered Double Hydroxide (LDH) intercalated with surfactants, dodecylbenzenesulfonate (DBS) and dodecylsulfate (DDS), adsolubilized with UV absorber organic molecules were studied. These organic compounds have a high penetration capacity in the stratum corneum. Therefore, the purpose of this study was to develop a component for sunscreens that reconciles the physical and chemical protection and significantly reduces the absorption of these compounds through the skin, avoiding contact dermatitis and allergic reactions. Since many ultraviolet ray absorber molecules are neutral and cannot be directly intercalated between the layered compounds, it was used the principle of adsolubilization. This method consisting in intercalating surfactants in a layered matrix, so that can retain these molecules. The layered compounds were synthesized by co-precipitation under alkaline conditions. After characterization, these compounds were reacted with neutral organic UV absorber molecules (benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-ethylhexyl salicylate, ethyl cinnamate and 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate), using different procedures (conventional oven heating, microwave oven with controlled temperature and hydrothermal treatment or conventional microwave oven). The adsolubilization products were investigated by XRPD, FTIR, HPLC, DRUV–Vis, fluorescence spectroscopy and SEM. In general, the content of adsolubilized UV-organic absorber molecules was small and depended on the synthetic procedure. The methodologies used in the synthesis (conventional oven heating, microwave oven with controlled temperature and hydrothermal treatment or conventional microwave oven) have no influence in the stability of the adsolubilization products. The photodegradation study showed that the products intercalated with dodecylsulfate (DDS) are more stable than the products intercalated with dodecylbenzenesulfonate (DBS) and the compound intercalated with DDS adsolubilized with 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone showed the smallest loss of activity (14.5% in two hours and 24.7% after 4 hours of exposure to radiation), having therefore the greatest potential to be used in the formulation of sunscreens. They have good adsorption in the whole ultraviolet region and did not cause skin irritation in tests conducted on rabbits, which makes them good candidates for the development of a new generation of sunscreens. A second part of the work consisted of the intercalation of anions in layered rare-earth hydroxides (HSLTR) in order to obtain better luminescent properties. The co-precipitation was used to obtained layer compound with  $Zn^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $Y^{3+}$  cations. Then was intercalated the 2-aminobenzoate anion. It was observed that the materials showed an improvement in the luminescent properties, showing significant shifts in maximum absorption/emission, when the use of different rare-earth cations.

**Keywords:** Layered Hydroxide Salts. Layered Double Hydroxide. Intercalation. Surfactants. Adsolubilization. Ultraviolet Ray Absorber Molecules. Sunscreen. Layered rare-earth hydroxide salts. Luminescent properties.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- 2AB** – ânion 2-aminobenzoato  
**H-2AB** – ácido 2-aminobenzóico  
**Na-2AB** – 2-aminobenzoato de sódio  
**DBS** - ânion dodecilbenzenosulfonato  
**DDS** - ânion dodecilsulfato  
**b** – benzofenona  
**b3** – benzofenona-3 ou 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona  
**ec** - cinamato de etila  
**ehmc** - 4-metoxicinamato de 2-etil-hexila  
**ehs** - salicilato de 2-etil-hexila  
**HDL**- Hidróxido duplo lamelar  
**HNZ** – hidroxinitrato de zinco  
**HSL** - Hidroxissal  
**HSL(Eu)-2AB** - hidroxissal de európio intercalado com o ânion 2-aminobenzoato  
**HSL(Eu)-NO<sub>3</sub>** - hidroxinitrato de európio  
**HSL(Tb)-2AB** - hidroxissal de térbio intercalado com o ânion 2-aminobenzoato  
**HSL(Tb)-NO<sub>3</sub>** - hidroxinitrato de térbio  
**HSL(Y)-2AB** - hidroxissal de ítrio intercalado com o ânion 2-aminobenzoato  
**HSL(Y)-NO<sub>3</sub>** - hidroxinitrato de ítrio  
**HSL(Zn)-2AB** - hidroxissal de zinco intercalado com o ânion 2-aminobenzoato  
**HSL(Zn)-NO<sub>3</sub>** - hidroxinitrato de zinco  
**HSL/DBS** - hidroxissal de zinco intercalado com o ânion dodecilbenzenosulfonato  
**HSL/DBSb(r)** - HSL/DBS adsolubilizado com benzofenona utilizando aquecimento convencional (mufla)  
**HSL/DBSb(mc)** - HSL/DBS adsolubilizado com o benzofenona utilizando micro-ondas convencional  
**HSL/DBSb3(mc)** - HSL/DBS adsolubilizado com a benzofenona-3 utilizando micro-ondas convencional  
**HSL/DBSb3(mh)** - HSL/DBS adsolubilizado com a benzofenona-3 utilizando tratamento hidrotermal e micro-ondas com temperatura controlada  
**HSL/DBSb(e)** - HSL/DBS adsolubilizado com benzofenona solubilizada em éter utilizando aquecimento convencional (mufla)  
**HSL/DBSec(r)** - HSL/DBS adsolubilizado com cinamato de etila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**HSL/DBSec(mc)** - HSL/DBS adsolubilizado com o cinamato de etila utilizando micro-ondas convencional

**HSL/DBSehmc(r)** - HSL/DBS adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**HSL/DBSehmc(mc)** - HSL/DBS adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**HSL/DBSehs(r)** - HSL/DBS adsolubilizado com salicilato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**HSL/DBSehs(mc)** - HSL/DBS adsolubilizado com salicilato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**HSL/DDS** - hidroxissal de zinco intercalado com o ânion dodecilsulfato

**HSL/DDSb(r)** - HSL/DDS adsolubilizado com benzofenona utilizando aquecimento convencional (mufla)

**HSL/DDSb(mc)** - HSL/DDS adsolubilizado com benzofenona utilizando micro-ondas convencional

**HSL/DDSb3(mc)** - HSL/DDS adsolubilizado com a benzofenona-3 utilizando micro-ondas convencional

**HSL/DDSb3(mh)** - HSL/DDS adsolubilizado com a benzofenona-3 utilizando tratamento hidrotermal e micro-ondas com temperatura controlada

**HSL/DDSb(e)** - HSL/DDS adsolubilizado com benzofenona solubilizada em éter utilizando aquecimento convencional (mufla)

**HSL/DDSec(r)** - HSL/DDS adsolubilizado com cinamato de etila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**HSL/DDSec(mc)** - HSL/DDS adsolubilizado com cinamato de etila utilizando micro-ondas convencional

**HSL/DDSehmc(r)** - HSL/DDS adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**HSL/DDSehmc(mc)** - HSL/DDS adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**HSL/DDSehs(r)** - HSL/DDS adsolubilizado com salicilato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**HSL/DDSehs(mc)** - HSL/DDS adsolubilizado com salicilato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**NaDBS** - dodecilbenzenosulfonato de sódio

**NaDDS** - dodecilsulfato de sódio

**UV** - ultravioleta

**Zn<sub>2</sub>Al/SUR** - hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio com razão molar de 2:1 intercalado com surfactante (DDS ou DBS)

**Zn<sub>2</sub>Al/SURb(r)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com benzofenona utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>2</sub>Al/SURb(mc)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com bezofenona utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>2</sub>Al/SURb(e)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com benzofenona solubilizada em éter utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>2</sub>Al/SURec(r)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com cinamato de etila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>2</sub>Al/SURec(mc)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com cinamato de etila utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>2</sub>Al/SUREhmc(r)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>2</sub>Al/SUREhmc(mc)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>2</sub>Al/SUREhs(r)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>2</sub>Al/SUREhs(mc)** - Zn<sub>2</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>3</sub>Al/SUR** - hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio com razão molar de 3:1 intercalado com surfactante (DDS ou DBS)

**Zn<sub>3</sub>Al/SURb(r)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com benzofenona utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>3</sub>Al/SURb(mc)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com benzofenona utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>3</sub>Al/SURb(e)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com benzofenona solubilizada em éter utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>3</sub>Al/SURec(r)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com cinamato de etila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>3</sub>Al/SURec(mc)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com cinamato de etila utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>3</sub>Al/SUREhmc(r)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>3</sub>Al/SUREhmc(mc)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>3</sub>Al/SUREhs(r)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>3</sub>Al/SUREhs(mc)** - Zn<sub>3</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>4</sub>Al/SUR** - hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio com razão molar de 4:1 intercalado com surfactante (DDS ou DBS)

**Zn<sub>4</sub>Al/SURb(r)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com benzofenona utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>4</sub>Al/SURb(mc)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com benzofenona utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>4</sub>Al/SURb(e)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com benzofenona solubilizada em éter utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>4</sub>Al/SURec(r)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com cinamato de etila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>4</sub>Al/SURec(mc)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com cinamato de etila utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>4</sub>Al/SUREhmc(r)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>4</sub>Al/SUREhmc(mc)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

**Zn<sub>4</sub>Al/SUREhs(r)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando aquecimento convencional (mufla)

**Zn<sub>4</sub>Al/SUREhs(mc)** - Zn<sub>4</sub>Al/SUR adsolubilizado com 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila utilizando micro-ondas convencional

TABELA 1 - ESQUEMA DAS SIGLAS USADAS PARA AMOSTRAS

Matriz	Surfactantes (S) intercalados	Absorvedores de radiação UV adsolubilizados	Métodos
<b>HSL</b> = hidroxissal de zinco <b>HDL</b> ou <b>Zn<sub>x</sub>Al</b> = hidróxido duplo lamelar contendo zinco e alumínio com diversas proporções (Zn <sub>x</sub> Al) X = 2 ou 3 ou 4	<b>DBS</b> = ânion dodecilbenzeno sulfonato <b>DDS</b> = ânion dodecilsulfato	<b>b</b> = benzofenona <b>b3</b> = benzofenona-3 <b>ec</b> = cinamato de etila <b>ehmc</b> = 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila <b>ehs</b> = salicilato de 2-etyl-hexila	<b>(e)</b> = solução de éter etílico em reator e aquecimento convencional (mufla) <b>(r)</b> = reator e aquecimento convencional (mufla) <b>(mc)</b> = micro-ondas convencional <b>(mh)</b> = micro-ondas com temperatura controlada e tratamento hidrotermal

## LISTA DE SIGLAS

<b>ANVISA</b>	AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA
<b>ABIHPEC</b>	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS
<b>FDA</b>	FOOD AND DRUG ADMINISTRATION
<b>INCA</b>	INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER
<b>JCPDS</b>	JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS
<b>PABA</b>	ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FORMAÇÃO DOS DÍMEROS DE CICLOBUTANO-TIMINA E OS DIFERENTES DIASTEREOISÔMEROS (QUADRO) [7].....	2
FIGURA 2 - ESTRUTURA DA BRUCITA: VISÃO LATERAL (a), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO [62].....	9
FIGURA 3 - ESTRUTURA DA GIBSITA: VISÃO LATERAL (a), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO .....	10
FIGURA 4 - ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO. VISÃO LATERAL (A), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). MOLÉCULAS DE ÁGUA FORAM REMOVIDAS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO [62].....	11
FIGURA 5 - ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (A) E HIDROXINITRATO DE COBRE (B): VISÃO LATERAL (a) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO [62].....	12
FIGURA 6 - ESQUEMA DE ADSOLUBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS NEUTRAS (BENZOFENONA – HIDROGÊNIOS FORAM RETIRADOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO) EM HSL INTERCALADOS COM DODECILBENZENOSULFONATO (ELABORADO COM AUXILIO DO SOFTWARE HYPERCHEM <sup>TM</sup> [97]).....	15
FIGURA 7 - MOLÉCULAS ORGÂNICAS NEUTRAS ABSORVEDORAS DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA USADAS NOS COMPOSTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO. ....	17
FIGURA 8 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS: [A] Zn <sub>2</sub> Al/DBS (a), Zn <sub>3</sub> Al/DBS (b) e Zn <sub>4</sub> Al/DBS (c) e [B] Zn <sub>2</sub> Al/DDS (a), Zn <sub>3</sub> Al/DDS (b) e Zn <sub>4</sub> Al/DDS (c). Inserido tem-se a ampliação da região entre 56 e 65° para visualização dos picos (110).....	24

FIGURA 9 - ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION DODECILSULFATO (A) E DO DODECILBENZENOSULFONATO (B) ENTRE AS LAMELAS DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (ELABORADO COM AUXILIO DO SOFTWARE HYPERCHEM <sup>TM</sup> [97]). .....	25
FIGURA 10 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS: Zn <sub>2</sub> Al/DDS (a), Zn <sub>3</sub> Al/DDS (b) e Zn <sub>4</sub> Al/DDS (c). TEORES DOS ELEMENTOS INDICADOS NA TABELA. ....	27
FIGURA 11 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS: Zn <sub>2</sub> Al/DBS (a), Zn <sub>3</sub> Al/DBS (b) e Zn <sub>4</sub> Al/DBS (c). TEORES DOS ELEMENTOS INDICADOS NA TABELA. ....	28
FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNION DODECILBENZENOSULFONATO [A] E DODECILSULFATO [B], COM DISTINTAS PROPORÇÕES DE METAIS Zn <sub>2</sub> Al (a), Zn <sub>3</sub> Al (b) E Zn <sub>4</sub> Al (c) e OS RESPECTIVOS SAIS DE SÓDIO (d). ....	29
FIGURA 13 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA) DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNION DODECILBENZENOSULFONATO [A] E DODECILSULFATO [B], COM DISTINTAS PROPORÇÕES DE METAIS: Zn <sub>2</sub> Al (a), Zn <sub>3</sub> Al (b) e Zn <sub>4</sub> Al (c). ....	30
FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DA BENZOFENONA, UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS: Zn <sub>x</sub> Al/DDS (a); Zn <sub>x</sub> Al/DDSb(r) (B); Zn <sub>x</sub> Al/DDSb(e) (c); Zn <sub>x</sub> Al/DDSb(mc) (d) e BENZOFENONA (e); SENDO x=2 [A]; x=3 [B] e x=4 [C]. ....	32
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS SÓLIDOS: BENZOFENONA (a), Zn <sub>2</sub> Al/DBS (b), Zn <sub>2</sub> Al/DBSb(r) (c), Zn <sub>2</sub> Al/DBSb(e) (d), Zn <sub>2</sub> Al/DBSb(mc) (e), Zn <sub>3</sub> Al/DBS (f) Zn <sub>3</sub> Al/DBSb(r) (g), Zn <sub>3</sub> Al/DBSb(e) (h), Zn <sub>3</sub> Al/DBSb(mc) (i), Zn <sub>4</sub> Al/DBS (j), Zn <sub>4</sub> Al/DBSb(r) (k), Zn <sub>4</sub> Al/DBSb(e) (l) e Zn <sub>4</sub> Al/DBSb(mc) (m). ....	34
FIGURA 16 - ESPECTROS DE FTIR DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DA BENZOFENONA, UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS: Zn <sub>x</sub> Al/DDS (a); Zn <sub>x</sub> Al/DDSb(r) (b); Zn <sub>x</sub> Al/DDSb(e) (c); Zn <sub>x</sub> Al/DDSb(mc) (d) E BENZOFENONA (e); SENDO X=2 [A]; X=3 [B] E X=4 [C]. ....	35
FIGURA 17 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DA BENZOFENONA, UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS:	

Zn <sub>x</sub> Al/SUR (a); Zn <sub>x</sub> Al/SURb(r) (b); Zn <sub>x</sub> Al/SURb(e) (c); Zn <sub>x</sub> Al/SURb(mc) (d) e BENZOFENONA (e); SENDO x=2 [A]; x=3 [B] e x=4 [C], SENDO SUR = DDS [I] E DBS [II]. ....	37
FIGURA 18 – ESPECTRO DE DRUV-Vis DOS SÓLIDOS: Zn <sub>3</sub> Al/DBSb(r), Zn <sub>2</sub> Al/DBSb(r), Zn <sub>2</sub> Al/DBSb(mc) e BENZOFENONA (a), APÓS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA DURANTE 30 min (b); 60min (c); 90 min (d); 2h (e).....	40
FIGURA 19 - ESQUEMA PARA ENSAIO DE DEGRADAÇÃO USANDO LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO DE 125 W (SEM O BULBO PROTETOR), RADIÔMETRO E AMOSTRA POSICIONADA A 10 CM DE DISTÂNCIA. ....	41
FIGURA 20 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS: Zn <sub>2</sub> Al/DBS (a); Zn <sub>3</sub> Al/DBSb(mc) (b); Zn <sub>2</sub> Al/DBSb(mc) (c); Zn <sub>3</sub> Al/DBSb(e) (d) e Zn <sub>4</sub> Al/DBSb(e) (e).....	42
FIGURA 21 - MAPAS QUÍMICOS PARA Zn, Al E S, MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DE DIFERENTES ELEMENTOS. ....	43
FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO UV. Zn <sub>x</sub> Al/SUR (a), Zn <sub>x</sub> Al/SURehmc(r) (b), Zn <sub>x</sub> Al/SURehmc(mc) (c), Zn <sub>x</sub> Al/SURec(r) (d), Zn <sub>x</sub> Al/SURec(mc) (e), Zn <sub>x</sub> Al/SUREhs(r) (f) e Zn <sub>x</sub> Al/SUREhs(mc) (g), onde, SUR: [I] = DBS e [II] = DDS e a razão molar (x): A = 2; B = 3 e C = 4.....	45
FIGURA 23 - ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS. Zn <sub>x</sub> Al/SUR (a), Zn <sub>x</sub> Al/SURehmc(r) (b), Zn <sub>x</sub> Al/SURehmc(mc) (c), ehmc (d), Zn <sub>x</sub> Al/SURec(r) (e), Zn <sub>x</sub> Al/SURec(mc) (f), ec (g), Zn <sub>x</sub> Al/SUREhs(r) (h), Zn <sub>x</sub> Al/SUREhs(mc) (i) e ehs (j), onde, SUR: [I] = DBS e [II] = DDS e a razão molar (x): A = 2; B = 3 e C = 4. ....	46
FIGURA 24 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS Zn <sub>x</sub> Al/SUR (a), Zn <sub>2</sub> Al/SURy(r) (b), Zn <sub>2</sub> Al/SURy(mc) (c), Zn <sub>3</sub> Al/SURy(r) (d), Zn <sub>3</sub> Al/SURy(mc) (e), Zn <sub>4</sub> Al/SURy(r) (f) e Zn <sub>4</sub> Al/SURy(mc) (g), onde, SUR: [I] = DBS e [II] = DDS e Y (h) é o composto orgânico adsolubilizado: A = ehmc; B = ec e C = ehs.....	49

FIGURA 25 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO [I] E EMISSÃO [II] DOS SÓLIDOS; Zn <sub>2</sub> Al/DDSehs(mc) (a); Zn <sub>3</sub> Al/DDSehs(mc) (b); Zn <sub>4</sub> Al/DDSehs(mc) (c); Zn <sub>3</sub> Al/DDSehs(r) (d); Zn <sub>4</sub> Al/DBSehs(mc) (e); Zn <sub>3</sub> Al/DBSec(mc) (f); Zn <sub>3</sub> Al/DDSec(mc) (g); Zn <sub>4</sub> Al/DBSehmc(mc) (h); Zn <sub>4</sub> Al/DDSehmc(mc) (i). INSERIDO TÊM-SE AS FOTOGRAFIAS DOS COMPOSTOS; SEM (i), E SOB (ii) EXPOSIÇÃO À LUZ UV (365 nm) .....	50
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS, HIDROXINITRATO DE ZINCO (HNZ) (a), HSL-DDS(CO-PRECIPITAÇÃO) (b), HSL-DDS (TROCA IÔNICA) (c), DODECILSULFATO DE SÓDIO (d) [I] e HNZ (a), HSL-DBS (CO-PRECIPITAÇÃO) (b), HSL-DBS (TROCA IÔNICA) (c) E DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO (d) [II].....	52
FIGURA 27 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO TETRAEDRO DE ZINCO: DOS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (A) E DO TRIÂNGULO RETÂNGULO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA ALTURA (B) .....	53
FIGURA 28 - ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION DODECILSULFATO (A) E DODECILBENZENOSULFONATO (B) ENTRE AS LAMELAS DE UM HIDROXISSL LAMELAR (ELABORADO COM AUXÍLIO DO SOFTWARE HYPERCHEM <sup>TM</sup> <sup>[97]</sup> ).....	54
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: HSL/SUR (a), HSL/SURb(r) (b), HSL/SURb(e) (c), HSL/SURb(mc)-2min, (d) HSL/SURb(mc)-3min (e), HSL/SURb(mc)-4min (f) e BENZOFENONA (g), ONDE, SUR: [I] = DDS E [II] = DBS.....	56
FIGURA 30 – MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: HSL-SUR (a), HNZ-SURb (b), HSL-SURbe (c), HSL-SURbm-2min (d) e BENZOFENONA (e), SENDO SUR = DODECILSULFATO [I] e DODECILBENZENOSULFONATO [II].....	57
FIGURA 31 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: HSL/DDS (a), HSL/DDSb(r) (b), HSL/DDSb(e) (c), HSL/DDSb(mc)-2min (d), HSL/DDSb(mc)-3min (e) e BENZOFENONA (f), SENDO SUR = DODECILSULFATO [I] e DODECILBENZENOSULFONATO [II].....	59
FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO UV. HSL/SUR (a), HSL/SURehmc(r) (b), HSL/SURehmc(mc) (c),	

HSL/SUR <sub>c</sub> (r) (d), HSL/SUR <sub>c</sub> (mc) (e), HSL/SUR <sub>ehs</sub> (r) (f) e HSL/SUR <sub>ehs</sub> (mc) (g), onde, SUR: [I] = DBS E [II] = DDS .....	61
FIGURA 33 - ESQUEMA DE ADSOLUBILIZAÇÃO DO 4-METOXICINAMATO DE 2-ETIL-HEXILA NO HSL/DDS COM DISTINTOS GRAUS DE HIDRATAÇÃO (ELABORADO COM AUXILIO DO SOFTWARE HYPERCHEM™ [97]). .....	62
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS COMPOSTOS HSL/DDS (a), HSL/DDSec(r) (b) E HSL/DDSec(r) a 100 °C por 24 h (c).....	62
FIGURA 35 - ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS HSL/SUR (a) ANTES E APÓS A ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS. HSL/SUR <sub>ehmc</sub> (r) (b), HSL/SUR <sub>ehmc</sub> (mc) (c), ehmc (d), HSL/SUR <sub>c</sub> (r) (e), HSL/SUR <sub>c</sub> (mc) (f), ec (g), HSL/SUR <sub>ehs</sub> (r) (h), HSL/SUR <sub>ehs</sub> (mc) (i) e EHS (j), onde, SUR: [I] = DBS e [II] = DDS. ....	64
FIGURA 36 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS HSL/DDS <sub>x</sub> (r) (a), HSL/DDS <sub>x</sub> (mc) (b), HSL/DBS <sub>x</sub> (r) (c), HSL/DBS <sub>x</sub> (mc) (d), x puro (e), ONDE, x = ehmc [A], ec [B] e ehs [C]. .....	65
FIGURA 37 - ESQUEMA DE FOTOISOMERIZAÇÃO DO 4-METOXICINAMATO DE 2-ETIL-HEXILA. ....	65
FIGURA 38 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO [I] E EMISSÃO [II] DOS SÓLIDOS; HSL/DBSy(r) (a), HSL/DBSy(mc) (b), HSL/DDSy(r) (c) E HSL/DDSy(mc) (d), SENDO Y O COMPOSTO ORGÂNICO ADSOLUBILIZADO [A] = CINAMATO DE ETILA, [B] = 4-METOXICINAMATO DE 2-ETIL-HEXILA E [C] = SALICILATO DE 2-ETIL-HEXILA. INSERIDO TÊM-SE UMA FOTOGRAFIA DOS COMPOSTOS HSL/DBSehs(r) (A) e HSL/DDSehs(r) (C) SEM (i), E SOB (ii) EXPOSIÇÃO À LUZ UV (365 nm). ....	67
FIGURA 39 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO (A) E EMISSÃO (B) DOS SÓLIDOS; HSL/DBSehs(r) [I] E HSL/DBSehs(mc) [II]. .....	68
FIGURA 40 - ESPECTRO DE EMISSÃO DOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO [I] E GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE INTENSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO [II]. .....	69
FIGURA 41 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HSL INTERCALADOS COM SURFACTANTES HSL/SUR (a) E DOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO,	

HSL/SURb3(mh) (b), HSL/SURb3(mc) (c) e BENZOFENONA-3 (d); SENDO SUR = DDS [I] e DBS [II].....	71
FIGURA 42 – MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS HSL INTERCALADOS COM SURFACTANTES HSL/SUR (a) E DOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO, HSL/SURb3(mh) (b), HSL/SURb3(mc) (c) e BENZOFENONA-3 (d); SENDO SUR = DDS [I] e DBS [II].....	72
FIGURA 43 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A -196°C PARA OS COMPOSTOS, HSL/DBS (a); HSL/DBSb3(mh) (b); HSL/DBSb3(mc) (c); HSL/DDS (d); HSL/DDSb3(mh) (e) E HSL/DDSb3(mc) (f).....	74
FIGURA 44 - COMPARATIVO DAS CURVAS DE TGA DOS SÓLIDOS: HSL/SUR (a), HSL/SURb3(mh) (b) e HSL/SURb3(mc) (c), ONDE, SUR: [I] = DDS E [II] = DBS.....	76
FIGURA 45 - CURVAS DE TGA/DTA DOS SÓLIDOS: HSL/DDS (A) e HSL/DBS (B).77	
FIGURA 46 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO. HSL/DDSb3(mh) (a), HSL/DDSb3(mc) (b), HSL/DBSb3(mh) (c), HSL/DBSb3(mc) (d) e 2-HIDROXI-4-METOXBENZOFENONA (e). .....	79
FIGURA 47 - ESPECTRO DE EXCITAÇÃO [I] E ESPECTRO DE EMISSÃO [II] DOS SÓLIDOS: BENZOFENONA-3 (a); HSL/DDSb3(mh) (b); HSL/DDSb3(mc) (c); HSL/DBSb3(mh) (d) E HSL/DBSb3(mc) (e). .....	80
FIGURA 48 - COR DOS COMPOSTOS; HSL/DDSb3(mh) (a), HSL/DDSb3(mc) (b), HSL/DBSb3(mh) (c) E HSL/DBSb3(mc) (d), SEM (i) E SOB (ii) EXPOSIÇÃO À LUZ UV (365 nm). .....	81
FIGURA 49 - ESPECTRO DE EMISSÃO DOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO [I] E GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE INTENSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO [II]. .....	82
FIGURA 50 - ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE EURÓPIO (I) E HIDROXISULFATO DE TÉRBIO (II). (A) VISÃO LATERAL; (B) VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (ADAPTADO DAS REFERÊNCIAS <sup>[143, 156]</sup> ). .....	87
FIGURA 51 - ESTRUTURA DO Ln <sub>8</sub> (OH) <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O VISTAS PELO EIXO C (a); EIXO B (b); e EIXO A (a). AS ESFERAS ROXAS SÃO REFERENTES AOS ÁTOMOS DOS	

METAIS TERRAS-RARAS, AS PRETAS AOS GRUPAMENTOS HIDROXILAS, AS AZUIS AS MOLÉCULAS DE ÁGUA E AS VERDES AOS ÂNIONS CLORETOS. OS POLIEDROS REFERENTES AOS NÚMEROS DE COORDENAÇÃO 8 E 9 ESTÃO REPRESENTADOS PELAS CORES VERDE CLARO E ROXO, RESPECTIVAMENTE [157] .....	88
FIGURA 52 - COMPARAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (a) E HIDRÓXIDOS LAMELARES DE TERRAS-RARAS (b). AS ESFERAS CINZAS E BRANCAS REPRESENTAM AS HIDROXILAS E AS MOLÉCULAS DE ÁGUA INTERLAMELAR, RESPECTIVAMENTE (FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [116]) .....	88
FIGURA 53 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HSL; HSL(Zn)-NO <sub>3</sub> (a), HSL(Zn)-2AB (b), HSL(Eu)-NO <sub>3</sub> (c), HSL(Eu)-2AB (d), HSL(Y)-NO <sub>3</sub> (e), HSL(Y)-2AB (f), HSL(Tb)-NO <sub>3</sub> (g) e HSL(Tb)-2AB (h). * = PORTA AMOSTRAS DE AI. ....	95
FIGURA 54 - CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE REDE <i>a</i> E <i>c</i> COM OS RAIOS IÔNICOS DOS CÁTIONS Y <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> E Eu <sup>3+</sup> . ....	96
FIGURA 55 - ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS HSL; Na-2AB (a), H-2AB (b), HSL(Zn)-NO <sub>3</sub> (c), HSL(Zn)-2AB (d), HSL(Eu)-NO <sub>3</sub> (e), HSL(Eu)-2AB (f), HSL(Y)-NO <sub>3</sub> (g), HSL(Y)-2AB (h), HSL(Tb)-NO <sub>3</sub> (l) e HSL(Tb)-2AB (j). ....	98
FIGURA 56 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A -196°C PARA OS COMPOSTOS, HSL(Zn)-2AB (a); HSL(Eu)-NO <sub>3</sub> (b); HSL(Eu)-2AB (c); HSL(Y)-NO <sub>3</sub> (d); HSL(Y)-2AB (e) E HSL(Tb)-NO <sub>3</sub> (e). ....	99
FIGURA 57 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS HSL(Eu)-NO <sub>3</sub> (a), HSL(Y)-NO <sub>3</sub> (b), HSL(Tb)-NO <sub>3</sub> (c), HSL(Zn)-2AB (d), HSL(eu)-2Ab (e), HSL(Y)-2AB (f), HSL(Tb)-2AB (g), e Na-2ab (h). ....	101
FIGURA 58 - ESPECTRO DE EXCITAÇÃO MONITORADO A 543 nm [I] E ESPECTRO DE EMISSÃO EXCITADO A 352 nm [II] DOS COMPOSTOS HSL(Tb)-NO <sub>3</sub> (a) e HSL(Tb)2AB (b). ....	102
FIGURA 59 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO [I] MONITORADOS EM 612 nm (a) PARA O COMPOSTO HSL-Eu/NO <sub>3</sub> E EM 404 nm (b) E 588 nm (c) PARA O COMPOSTO HSL-Eu/2AB. ESPECTRO DE EMISSÃO [III] EXCITADO EM 394 nm (d)	

PARA O COMPOSTO HSL-Eu/NO <sub>3</sub> E EM 282 nm (e) E 394 nm (f) PARA O COMPOSTO HSL-Eu/2AB.....	104
FIGURA 60 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO [I] MONITORADOS EM 386, 404, 424, 488 E 383 nm [II] E ESPECTROS DE EMISSÃO [II] EXCITADOS EM 275, 282, 366, 353 E 294 nm DOS SÓLIDOS; HSL(Zn)-2AB (a), HSL(Eu)-2AB (b), HSL(Y)-2AB (c) HSL-Tb/2AB (d) E Na2AB (e), RESPECTIVAMENTE.....	105
FIGURA 61 - COR DOS COMPOSTOS; HSL(Zn)-NO <sub>3</sub> (a) HSL(Zn)-2AB (b), HSL(Eu)-NO <sub>3</sub> (c), HSL(Eu)-2AB (d), HSL(Y)-NO <sub>3</sub> (e), HSL(Y)-2AB (f), HSL(Tb)-NO <sub>3</sub> (g) e HSL(Tb)-2AB (h); SEM (i) E SOB (ii) EXPOSIÇÃO À LUZ UV (365 nm).....	106
FIGURA 62 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS COMPOSTOS; HSL(Y)-NO <sub>3</sub> (a) E HSL(Y)-2AB (b).....	108
FIGURA 63 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC) DOS COMPOSTOS; HSL(Tb)-NO <sub>3</sub> (a) E HSL(Tb)-2AB (b).....	109
FIGURA 64 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC) DOS COMPOSTOS: HSL(Eu)-NO <sub>3</sub> (a) E HSL(Eu)-2AB (b) .....	110
FIGURA 65 - RESULTADO DO ENSAIO DE TOXICIDADE DÉRMICA. ....	137

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESQUEMA DAS SIGLAS USADAS PARA AMOSTRAS .....	iv
TABELA 2: QUANTIDADE DOS SAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS HDL E pH DAS SÍNTESSES.....	18
TABELA 3 - QUANTIDADE EM mmol EQUIVALENTE A 1,0 g DOS HDL E AS RESPECTIVAS FÓRMULAS GERAIS PARA AS DISTINTAS PROPORÇÕES DE METAIS.....	19
TABELA 4 - TEOR DE BENZOFENONA NOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO; .....	33
TABELA 5 - DISTÂNCIA BASAL (Å) DOS COMPOSTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO:..	44
TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DE BENZOFENONA NOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO. ....	58
TABELA 7 - DISTÂNCIA BASAL (d100), COR, $\lambda_{\text{exc}}$ E $\lambda_{\text{emi}}$ DOS COMPOSTOS HSL/SUR E PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO.....	70
TABELA 8 - NÚMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ ) E ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL DAS BANDAS NO INFRAVERMELHO DA BENZOFENONA-3 (b3) E DOS COMPOSTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO. ....	73
TABELA 9 - VALORES DE ÁREA BET, ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA E VOLUME DE POROS PARA OS COMPOSTOS: .....	75
TABELA 10 – DADOS DE DISTÂNCIA BASAL (d100), NÚMERO DE ONDA DAS BANDAS DE ESTIRAMENTO SIMÉTRICO E ASSIMÉTRICO DO GRUPO CARBOXILATO ( $\nu\text{COO}-$ ), E $\lambda$ máximos DAS BANDAS NOS ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO, DOS COMPOSTOS HSL(M)- $\text{NO}_3$ E HSL(M)-2AB, onde M= Zn, Eu, Y, Tb. ....	97
TABELA 11 - VALORES DE ÁREA BET, ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA E VOLUME DE POROS PARA OS COMPOSTOS: .....	100

## SUMÁRIO

<b>CAPITULO 1 – COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES E ADSOLUBILIZADOS COM MOLÉCULAS COM FUNÇÃO DE PROTETOR SOLAR.</b> .....	<b>1</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 – RADIAÇÃO SOLAR E FILTROS SOLARES.....	1
1.2 – COMPOSTOS LAMELARES.....	8
<b>2– OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3 – METODOLOGIA</b> .....	<b>18</b>
3.1 - SÍNTESE DOS COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES ANIÔNICOS.....	18
3.2 – ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NOS HDL E HSL. ....	19
3.4 – EQUIPAMENTOS .....	20
<b>4 – RESULTADO E DISCUSSÃO</b> .....	<b>22</b>
4.1 – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES UTILIZADO PARA ADSOLUBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ABSORVEDORAS DE UV. ....	22
4.2 – HIDROXISSLAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES UTILIZADO PARA ADSOLUBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ABSORVEDORAS DE UV.....	51
<b>5 – CONCLUSÕES PARCIAIS</b> .....	<b>83</b>
<b>CAPITULO 2 – HIDROXISSLAMELARES DE TERRAS-RARAS INTERCALADOS COM O ÂNION 2-AMINOBENZOATO.</b> .....	<b>86</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>86</b>
1.1 – HIDROXISSLAMELARES DE TERRAS-RARAS.....	86
<b>2– OBJETIVOS</b> .....	<b>91</b>
<b>3 – METODOLOGIA</b> .....	<b>92</b>
3.1 - SÍNTESE DOS HIDROXINITRATOS E POSTERIOR TROCA IÔNICA COM O ÂNION 2-AMINOBENZOATO (HSL(M)-NO <sub>3</sub> e HSL(M)-2AB).....	92
3.2 – EQUIPAMENTOS .....	93
<b>4 – RESULTADO E DISCUSSÃO</b> .....	<b>94</b>
4.1 – HIDROXISSLAMELARES INTERCALADOS COM O ÂNION 2-AMINOBENZOATO.....	94
<b>5 – CONCLUSÕES PARCIAIS</b> .....	<b>111</b>
<b>6 – CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>112</b>
<b>7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>115</b>

<b>APÊNDICE 1 – TESTES DE TOXICIDADE DÉRMICA PRIMÁRIA E CUMULATIVA .....</b>	<b>136</b>
<b>APÊNDICE 2 – LAUDOS DOS ENSAIOS DE IRRITABILIDADE DÉRMICA .....</b>	<b>138</b>
<b>APÊNDICE 3 - RELAÇÃO DE DISCIPLINAS CURSADAS.....</b>	<b>144</b>
<b>APÊNDICE 4 - PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>144</b>

# CAPITULO 1 – COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES E ADSOLUBILIZADOS COM MOLÉCULAS COM FUNÇÃO DE PROTETOR SOLAR.

## 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 – RADIAÇÃO SOLAR E FILTROS SOLARES

A radiação emitida pelo sol compreende um amplo espectro de comprimentos de onda que podem ser subdivididos em radiação ultravioleta (100–400 nm), visível (400–780 nm) e infravermelha (acima de 780 nm) <sup>[1, 2]</sup>.

A energia da radiação aumenta com a redução do comprimento de onda, assim a radiação ultravioleta (UV) é a radiação de menor comprimento de onda que atinge a superfície terrestre e, consequentemente, a mais energética, ou seja, a mais propensa a induzir reações fotoquímicas <sup>[3]</sup>. A radiação UV é subdividida em três grupos: UVA (320 a 400 nm), UVB (290 a 320 nm) e UVC (200 a 290 nm) <sup>[1, 4]</sup>.

A radiação UVB é a radiação de mais alta energia a atingir a superfície terrestre, portanto, é a radiação solar mais atuante na pele, podendo produzir significativas alterações cutâneas, que podem variar desde eritemas leves (nome dado à cor avermelhada da pele ocasionada por vasodilatação capilar e aumento do volume sanguíneo) até queimaduras solares com formação de bolhas <sup>[5]</sup>. Após o eritema, segue-se a hiperpigmentação imediata ou tardia.

A exposição crônica às radiações UV leva a alterações na estrutura do DNA e erros na reparação dessas alterações constituem a ação iniciadora dos tumores conhecida como photocarcinogênese <sup>[6]</sup>.

As principais reações fotoquímicas envolvendo o DNA são referentes à absorção de fótons, provenientes da radiação UVB, pelas bases nitrogenadas, em sua maioria timina e citosina. Um dos efeitos da radiação UVB no DNA é a formação de fotoproductos devido à formação de dímeros envolvendo duas bases pirimidícas adjacentes, por exemplo, a ciclobutanodipirimidina que constitui o principal fotoproduto do DNA após exposição à radiação UVB, proveniente da cicloadição dos carbonos C5-C6 da dupla ligação das bases pirimidínicas adjacentes (FIGURA 1) <sup>[7]</sup>.

A radiação ultravioleta A (UVA) é menos efetiva que a UVB no que diz respeito à produção de eritemas e outros efeitos na pele, entretanto, é mais abundante na superfície terrestre (UVA 95%, UVB 5%). A UVA atua potencializando os efeitos da UVB, e induz a

pigmentação da pele promovendo o bronzeamento por meio da ativação da produção de melaninas e do seu escurecimento pela fotoxidação da leucomelanina<sup>[8]</sup>.

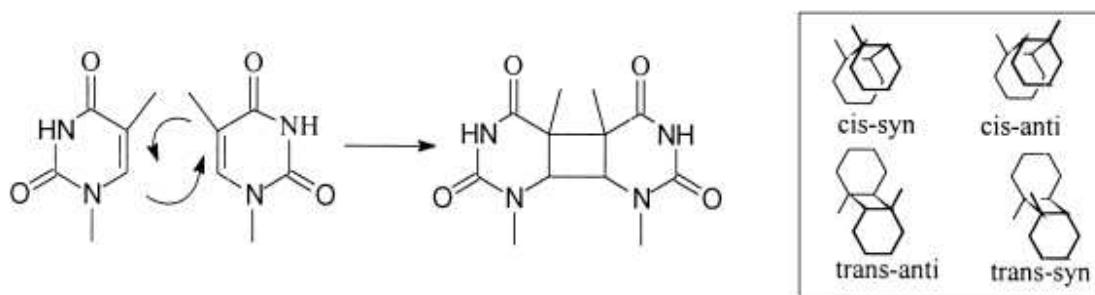


FIGURA 1 - FORMAÇÃO DOS DÍMEROS DE CICLOBUTANO-TIMINA E OS DIFERENTES DIASTEREOISÔMEROS (QUADRO)<sup>[7]</sup>.

Além disso, as exposições constantes e prolongadas levam ao fotoenvelhecimento cutâneo, uma vez que, podem provocar alterações do tecido do colágeno e da elastina. Essas alterações incluem a acumulação de material na derme com características de cor iguais à elastina, sendo esse processo chamado de elastose solar. A elastose solar é composta por constituintes normais das fibras elásticas (elastina, fibrilina, entre outros) que surgem reagrupadas ao acaso diferindo significativamente da disposição normal das fibras elásticas, surgindo assim as rugas, o engrossamento e secura cutânea e a flacidez<sup>[6, 9]</sup>.

A faixa entre 10 nm e 290 nm compreende a radiação ultravioleta C (UVC). Normalmente, essa não atinge a superfície terrestre, sendo absorvida pela atmosfera, entretanto, a destruição da camada de ozônio ( $O_3$ ) tem proporcionado o aumento da incidência das radiações solares, inclusive da UVC, sobre a superfície terrestre. Esse fato, possivelmente, contribui para o aumento da incidência de carcinomas cutâneos e, também, de várias outras alterações como as que ocorrem nas plantas, nos plânctons e em outros microorganismos dos oceanos, de grande importância para a cadeia alimentar na Terra. A radiação UVC é absorvida pelas proteínas e pelos aminoácidos, fator responsável por sua ação germicida<sup>[3]</sup>.

Para evitar uma absorção intensa das radiações ultravioleta, os seres vivos desenvolveram sistemas naturais de proteção. O mecanismo de proteção do organismo contra efeitos nocivos da radiação ultravioleta, como o câncer de pele, foi esclarecido por Laurie Hill e colaboradores da Universidade do Texas em Houston (EUA)<sup>[10]</sup>. A exposição da pele à radiação ultravioleta pode induzir a danos e mutações genéticas, eventualmente provocando câncer de pele e favorecendo o desenvolvimento de melanoma. O desenvolvimento de queimaduras solares é um mecanismo de defesa

contra essas mutações genéticas, levando à eliminação de células afetadas da pele no processo de descascar, que ocorre por apoptose (suicídio celular) [10].

Entretanto, o organismo humano pode atenuar os danos solares causados à pele, por meio da secreção sudorípara, pelo aumento da espessura da camada córnea e da pigmentação melânica [6].

Embora as radiações solares possam causar prejuízos ao homem, como os citados anteriormente, as mesmas também proporcionam benefícios como a sensação de bem-estar físico e mental, tratamento de icterícia (cor amarela da pele e do branco dos olhos de bebês, causada pelo excesso de bilirrubina no sangue), síntese de vitamina D, dentre outros [1, 3].

É de suma importância levar em consideração que os efeitos das radiações sobre o organismo humano dependem das características individuais, da intensidade e do tempo de exposição ao sol. Além disso, os efeitos das radiações também irão depender da localização geográfica, da estação do ano, do período do dia e das condições climáticas.

O Brasil tem grande parte de sua superfície demográfica localizada entre o Trópico de Capricórnio e o Equador. Esta área recebe com maior intensidade os raios solares que nesta região incidem em um ângulo mais próximo de 90°, tornando o Brasil o país com maior área intertropical e um dos mais ensolarados do planeta. Este fato, associado ao aumento do buraco na camada de ozônio, pode ser um dos principais responsáveis pelo crescente número de casos de câncer de pele no país [11].

Para proteger a pele dos efeitos nocivos das radiações ultravioletas do sol, reduzindo eritemas e outros danos à pele, inclusive o risco de câncer de pele, órgãos do Ministério da Saúde, como o INCA, recomendam a utilização de cosméticos de proteção solar [12].

O filtro solar é um produto tópico que ajuda a proteger a pele das radiações ultravioletas do sol, reduzindo os eritemas e outros danos, pois é capaz de diminuir a quantidade de radiação ultravioleta incidente na pele humana por absorção e/ou reflexão [3].

O órgão regulador do governo dos Estados Unidos da América, FDA (“Food and Drug Administration”), classifica os protetores solares e outros produtos de uso diário contendo filtros para radiações UV, como medicamentos OTC (“Over-the-counter”), que significa “medicamento de venda livre”, e são considerados assim, por prevenirem a queimadura solar e outros efeitos danosos das radiações solares sobre a pele. Por isso, os fabricantes são obrigados a apresentar os resultados dos testes pré-clínicos e clínicos para a aprovação dos produtos antes da comercialização.

No Brasil, os filtros solares são considerados cosméticos de grau de risco 2, e

segundo a Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), possuem a seguinte definição: “*Produtos anti-solares destinados a proteger a pele contra queimaduras e endurecimento provocado pelas radiações, diretas ou refletidas, de origem solar ou não, dermatologicamente inócuos e isentos de substâncias irritantes ou fotossensibilizantes, e nos quais as substâncias utilizadas como protetoras sejam estáveis e não se decomponham sob a ação das radiações ultravioletas, por tempo mínimo de duas horas*” [11].

Nos últimos 90 anos um grande número de diferentes ativos para cremes de proteção solar foram propostos e introduzidos no mercado, como o ácido tânico (1925), salicilato de benzila (1931), 2-fenilimidazol e ácido p-aminobenzóico e seus derivados (1942), ácido antranílico (1950), diversos cinamatos (1954), benzofenonas (1965) e diversas outros [13].

Hoje, é conhecida uma grande variedade de substâncias que apresentam atividade de proteção solar, como, Dioxibenzona, Homosalato, Octocrileno, Metoxicinamato de octila, Salicilato de octila, Oxibenzona, Ácido fenilbenzimidazol sulfônico, Sulisobenzona, Dióxido de titânio, Salicilato de trolamina, Óxido de zinco, entre outras. A lista de ativos para a formulação de protetores solares é extensa, sendo publicada pelos EUA (FDA) e pela Comunidade Européia [14].

Essas diversas substâncias apresentam características específicas, atuando de maneiras distintas sobre a radiação incidente, absorvendo e/ou refletindo-a, levando a uma classificação dos filtros solares em dois tipos: orgânicos e inorgânicos.

Nos filtros inorgânicos, o processo de proteção solar envolve tanto a absorção quanto o espalhamento da radiação, não apresentando especificidade quanto às radiações UVA e UVB. Os filtros solares inorgânicos agem como uma barreira física que não permite a passagem da radiação. Nos últimos anos, estes bloqueadores inorgânicos vêm sendo usados frequentemente. O tamanho das partículas é de suma importância, não apenas para a eficácia do protetor solar, mas também, para a aparência do produto cosmético [15].

As duas partículas mais usadas e aprovadas tanto nos Estados Unidos quanto no Japão e na Europa são o dióxido de titânio e o óxido de zinco. O inconveniente destes filtros é que ao se depositarem sobre a pele, estes refletem toda luz visível, obtendo-se como efeito final um visual branco.

Uma inovação recente na tecnologia de filtros inorgânicos criou versões micro-particuladas destes óxidos. As partículas são reduzidas, durante o processo de obtenção de tal forma que não absorvam nem espalhem radiação visível, porém absorvam e espalhem a radiação ultravioleta, com isso elimina-se o inconveniente estético da cor branca. O tamanho da partícula na qual isto acontece varia significativamente, no caso do

óxido de zinco, a eficiência máxima de difusão é atingida com partículas com cerca de 0,8 µm de diâmetro. No caso do dióxido de titânio, o melhor tamanho para difusão é de 0,25 µm. Abaixo de 0,8 µm a eficiência de difusão cai drasticamente e, em partículas abaixo de 0,2 µm, as mesmas tornam-se virtualmente transparentes [3, 15, 16].

Além do tamanho das partículas, outra propriedade importante é o índice de refração, uma vez que quanto maior o índice de refração, maior será o contraste enxergado pelo olho humano entre a partícula e o ar que a cerca. O óxido de zinco possui índice de refração de 2,0 enquanto o dióxido de titânio de 2,6 [16].

Por sua vez, os filtros orgânicos são formados por moléculas orgânicas que possuem como característica a absorção de um ou mais comprimentos de onda específicos, dissipando o excesso de energia na forma de calor, fluorescência, interação com moléculas vizinhas ou sofrendo modificações químicas [17], reduzindo não apenas a eficiência do protetor solar durante seu uso, como também levando ao acúmulo na pele de produtos de degradação, freqüentemente associados com irritação e fotoalergia [3, 18].

Os fotoprodutos e as moléculas absorvedoras de radiação ultravioleta podem ser absorvidos pela pele. A absorção pela pele dos filtros solares é um fator agravante quando se trata de filtros orgânicos, visto que a capacidade de penetração dessas moléculas no estrato córneo é extremamente alta, devido à grande afinidade pelo mesmo. Como resultado tem-se a penetração dessas substâncias, muitas vezes, desencadeando dermatites. Em resumo, qualquer protetor solar, e especialmente aqueles com múltiplos constituintes, podem originar diferentes tipos de reações cutâneas, sendo estes, irritação de contato, reações fototóxicas de contato não imunológicas, alergia, reações fotoalérgicas, dentre outros [6].

As reações irritativas de contato constituem cerca de 90% dos efeitos colaterais dos protetores solares, já as reações fototóxicas de contato ocorrem quando a radiação UV absorvida não é dissipada sob a forma de calor, iniciando uma reação fotoquímica cutânea, formando-se novos compostos a partir dos constituintes dos protetores solares: os fotoprodutos. Os fotoprodutos podem causar agressão direta levando a uma queimadura solar exagerada ou levando a lesão dos constituintes celulares causando morte celular, vesiculação e necrose epidérmica [6, 19].

Os filtros solares podem também induzir a urticária de contato imediata, com eritema, pápula, edema e prurido, 30 a 60 minutos após exposição. O diagnóstico de urticária de contato passa muitas vezes despercebido, sendo interpretado frequentemente como queimadura solar [20].

As reações fotoalérgicas de contato requerem radiação ultravioleta para transformar a molécula orgânica, por exemplo, em um fotoproduto sensibilizante. Este produto e a proteína transportadora ligada à membrana epidérmica passam por uma

fotoconjulação formando um antígeno completo reconhecido pelas células de Langerhans e originando reações de hipersensibilidade<sup>[6, 19]</sup>.

Estudos recentes apontam os constituintes dos protetores solares como causa de 1 a 3% de todas as dermatites de contato, indicando uma incidência de sensibilização por contato e fotocontato relativamente baixa. Os principais compostos implicados são os PABA, as benzofenonas, os dibenzóilmetanos e os ésteres do PABA<sup>[20]</sup>.

As benzofenonas são pouco solúveis em preparações cosméticas como loções e cremes e exercem sua ação fotoprotetora compreendendo as regiões do UVB e UVA<sup>[21]</sup>. Elas começaram a ser utilizadas em protetores solares no final da década de 50 e é a única classe de filtros formada por cetonas aromáticas, 14 das quais têm seu uso aprovado na Europa. Nos Estados Unidos, entretanto, somente alguns desses produtos são aprovados: 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (benzofenona-3, oxibenzona, Eusolex 4360, Escalol 567 ou Uvinul M40), ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfônico (benzofenona-4, sulisobenzona ou Uvinul MS40), e 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (benzofenona-8 ou dioxibenzona)<sup>[5, 14]</sup>.

A 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona é a substância mais utilizada nos Estados Unidos e atualmente é uma das causas mais comuns de alergia<sup>[4]</sup>. O primeiro relato de dermatite de contato atribuída à benzofenona-3 foi em 1972<sup>[4]</sup>. Um estudo inglês realizado com 1155 pacientes mostrou que 21% apresentaram casos de fotoalergia atribuído à benzofenona-3<sup>[22]</sup>. Rietschel<sup>[20]</sup>, em seu livro, cita várias pesquisas incluindo a de Sczurko e colaboradores que relataram 35 casos de dermatite de contato fotoalérgica de 283 pacientes testados (12,4%). Outro extenso estudo envolvendo 1050 pacientes italianos revelou que 31 destes apresentaram reação aos agentes de proteção solar, sendo a benzofenona-3, o caso mais comum em 10 testados<sup>[20]</sup>.

Somando-se aos casos de alergia, é possível encontrar na literatura casos de endometriose, absorção de benzofenona-3 no trato gastrointestinal, evidências de bioacumulação em análises de leite humano e até mesmo a presença deste composto e seu metabólito, 2,4-dihidroxibenzofenona, na urina humana a partir de 4 horas após a aplicação dos produtos de proteção solar comerciais<sup>[23-25]</sup>.

Um estudo envolvendo atividade endócrina e desenvolvimento de toxicidade por filtros UV demonstrou por meio de testes *in vitro* que dentre nove filtros, oito apresentam atividade estrogênica e dois apresentam atividade antiandrogênica. Nos testes *in vivo* os filtros solares; benzofenona-3, 3-benzilideno cânfora (3-BC) e 4-metilbenzilideno cânfora (4-MBC) foram relacionados ao adiamento do início da puberdade em ratos machos e alteração no peso dos órgãos reprodutivos em machos e fêmeas. A redução do aumento do peso em ratas prenhas foi observada para a benzofenona-3 e 3-benzilideno cânfora.

Este estudo revelou também, a presença destes filtros no plasma e na urina, além de diferenças nos níveis de testosterona nos ratos que participaram do estudo [24-26].

Os principais efeitos esperados da ação de estrogênicos químicos em seres humanos são para o caso das mulheres; endometriose, cisto uterino, doença fibrocística nos seios, predisposição ao câncer uterino, dentre outros. No caso dos homens pode ocorrer diminuição na quantidade de esperma, ginecomastia, maior incidência de câncer testicular, dentre outros [27].

Além das benzofenonas outro grupo reconhecido como disruptores endócrinos são os cinamatos [24, 28, 29]. Observou-se em alguns estudos *in vitro*, que o 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila atua como um composto estrogênico, uma vez que se promove a proliferação de células de câncer de mama [24]. Somando-se a isso, é possível encontrar na literatura muitos relatos de casos de alergia causados por cinamatos [20, 22, 30, 31].

Os cinamatos constituem um grande grupo de compostos, dos quais 17 são aprovados como protetores solares na Europa e quatro nos Estados Unidos. Para fins práticos, eles são principalmente absorvedores UVB e têm baixa solubilidade em água, é por isso que eles são muitas vezes utilizados em protetores solares "à prova de água" [5, 32]. Os compostos mais utilizados nos filtros solares são o cinamato de 2-etyl-hexila e 4-metoxicinamato de 2-etoxy-etila.

Os salicilatos são absorvedores fracos de radiação ultravioleta, mas são muito utilizados como ativos em cremes de proteção solar devido à sua segurança, solubilidade e estabilidade. Seu derivado, o salicilato de benzila, foi o primeiro filtro solar cosmético usado nos Estados Unidos [4, 20] e o salicilato de octila é o principal ativo incorporado em filtros solares [33]. São raros os relatos de dermatite alérgica de contato associada aos salicilatos. O primeiro caso de alergia associando o salicilato de benzila, usado em sabões e detergentes, foi relatado em 1968 [4].

Quando se trata de filtros inorgânicos (dióxido de titânio e óxido de zinco) não há relatos na literatura associando os mesmos a reações adversas como dermatites e alergias [4, 20, 33].

É possível encontrar estudos que mostram que os filtros inorgânicos, por refletirem a radiação, provavelmente impedem que os filtros orgânicos se decomponham, causando fotoalergias [34, 35]. Kaminester, por exemplo, observou que a combinação dos filtros contendo dióxido de titânio e PABA, bloqueou a fotossensibilidade causada pelo PABA [4, 33, 35].

Nanopartículas de dióxido de titânio (diâmetro < 100 nm) são amplamente utilizadas em filtros solares até 25% (m/m) e são geralmente consideradas inertes e seguras [36]. No entanto, quando o TiO<sub>2</sub> é fotoexcitado, pode gerar espécies reativas de

oxigênio, tais como, radical superóxido e oxigênio singletó iniciando as reações de oxidação, causando possíveis danos celulares<sup>[36-38]</sup>.

Dunford e colaboradores mostraram em seus estudos que o revestimento não inativa as espécies de TiO<sub>2</sub> extraídos de protetores solares. Além disso, estudos *in vitro* revelaram que os compostos TiO<sub>2</sub> e ZnO, podem catalisar o dano oxidativo no DNA em cultura de fibroblastos da pele humana<sup>[39]</sup>.

Gamer e colaboradores estudaram a absorção *in vitro* de micro partículas de ZnO e TiO<sub>2</sub> presentes em protetores solares usando pele de porco e o método *tape stripping*. Depois de certo tempo de exposição avaliaram a concentração de zinco e titânio no fluido inicial e nas tiras. A pele de porco foi usada por ter uma estrutura muito semelhante à dos seres humanos e os autores concluíram que o ZnO e TiO<sub>2</sub> não foram absorvidos pela pele de porco<sup>[40]</sup>.

Como citado anteriormente, a absorção dos filtros solares pela pele é um fator agravante quando se trata de filtros orgânicos<sup>[6]</sup>. A fim de reduzir a absorção dos filtros orgânicos pela pele, torna-se interessante a interação entre compostos inorgânicos e moléculas orgânicas, que absorvam na região do UV, sendo os compostos lamelares uma alternativa para esta finalidade.

## 1.2 – COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares são assim denominados devido às unidades estruturais lamelares que os compõem. As lamelas normalmente possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas x, y do plano da lamela, e se empilham ao longo do eixo z. As lamelas empilhadas se mantêm unidas por meio de interações do tipo van der Waals para o caso de lamelas neutras ou forças eletrostáticas, para o caso de lamelas carregadas<sup>[41]</sup>. Estruturas deste tipo são utilizadas em reações de intercalação, porque os espaços entre as lamelas podem alocar espécies químicas (cátions, ânions, átomos, moléculas neutras e até macromoléculas) mantendo a integridade estrutural após a reação, porém, expandindo ou contraindo a estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura)<sup>[42]</sup>.

Com base na natureza elétrica das lamelas pode ser feita uma classificação dos compostos lamelares em: i) os que possuem lamelas carregadas negativamente, portanto, passíveis de sofrerem reações de troca catiônica, por exemplo, os calcogenetas de metais de transição e alguns argilominerais do grupo 2:1<sup>[43-45]</sup>; ii) os que possuem lamelas neutras, como a grafita e os hidróxidos simples lamelares<sup>[46-48]</sup>; iii) os que possuem lamelas carregadas positivamente, as quais são compensadas pela presença

de ânions como ocorre nos hidróxidos duplos lamelares (HDL) e hidroxissais lamelares (HSL) [49-51].

Dentro do grupo de compostos com lamelas contendo cargas positivas ou trocadores aniônicos, os HDL são os mais conhecidos e estudados, sendo diversos os trabalhos que detalham a síntese, as propriedades físico-químicas, a modificação química superficial e as aplicações como agentes de reforço em polímeros, suportes de enzimas, agentes para remoção de poluentes em águas, liberadores controlados de medicamentos, pesticidas, catalisadores, etc. [49, 52, 53].

Os HSL embora menos estudados que os HDL, também são alvos de diversos trabalhos relacionados à síntese, a caracterização, a resolução estrutural por difração de raios X [50, 54, 55], a estabilidade térmica [56, 57], dentre outros. A capacidade de troca iônica dos HSL foi descrita em 1993 [58] e a partir dessa data têm surgido mais estudos de intercalação utilizando os HSL como matrizes hospedeiras.

As estruturas dos hidróxidos duplos lamelares e dos hidroxissais lamelares são consideradas como derivadas do hidróxido de magnésio, conhecido como Brucita, a qual pertence a um grupo de hidróxidos simples, comum para os hidróxidos de cálcio, manganês (II), ferro (II), cobalto (II) e níquel (II) [48, 59].

A estrutura da Brucita (FIGURA 2) consiste de lamelas formadas de octaedros levemente distorcidos cujo centro é ocupado por cátions  $Mg^{2+}$ , coordenados por seis grupamentos hidroxila situados nos vértices e cada hidroxila é coordenada a três cátions magnésio, gerando uma estrutura chamada de tri-octaédrica, onde todos os sítios octaédricos da estrutura estão ocupados.

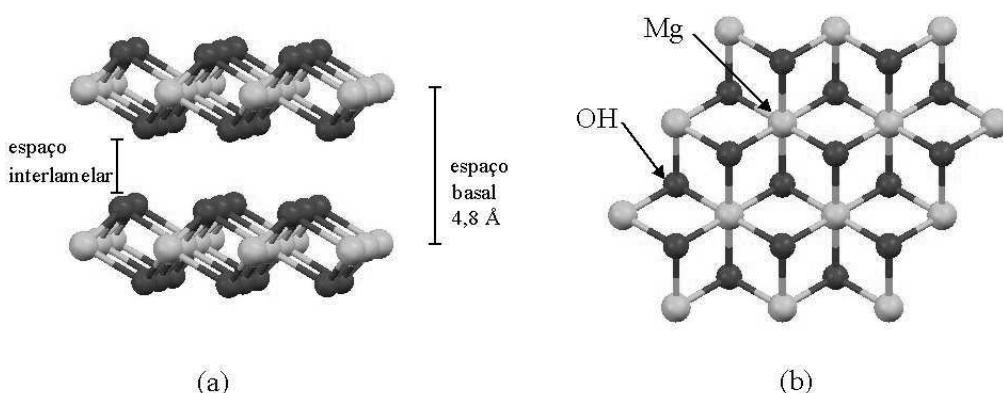


FIGURA 2 - ESTRUTURA DA BRUCITA: VISÃO LATERAL (a), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO [62].

O resultado deste arranjo são lamelas eletricamente neutras (FIGURA 2), visto

que a carga 2+ do cátion magnésio é dividida por seis ligações com hidroxilas, resultando em 1/3 de carga positiva; já a carga 1- das hidroxilas é dvida entre três ligações com magnésio resultando em 1/3 de carga negativa, com isso as cargas se cancelam.

Outro exemplo comum de hidróxido simples é a Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), entretanto, devido à presença de íons alumínio 3+, um terço dos octaédros não apresentam íon central, para que a estrutura se mantenha neutra, dando origem a uma estrutura chamada de di-octaédrica (FIGURA 3). Os cálculos de balanceamento de cargas para essas estruturas são baseados no princípio de valências eletrostáticas de Pauling que postula que em uma estrutura coordenada estável, a carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força das ligações eletrostáticas de valência de cada cátion presente nos centros dos poliedros que compõem a estrutura<sup>[60, 61]</sup>.

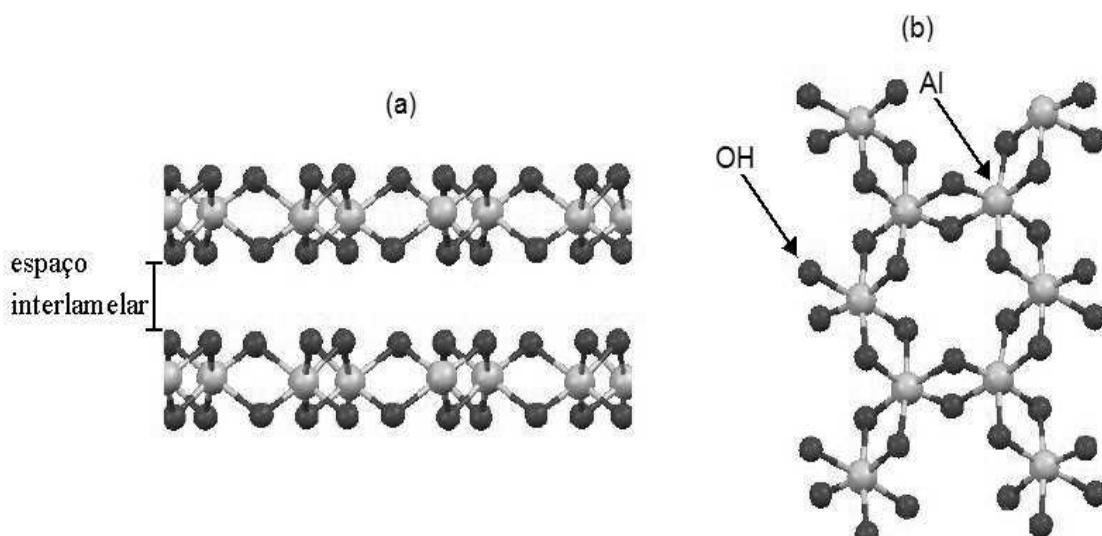


FIGURA 3 - ESTRUTURA DA GIBSITA: VISÃO LATERAL (a), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO

A brucita pode sofrer mudanças em sua composição, com alterações sutis na sua estrutura, isso pode ocorrer quando um metal trivalente ( $M^{3+}$ ) substitui isomorficamente alguns dos cátions  $Mg^{2+}$ , gerando um excesso de carga nas lamelas que são compensadas pela presença de ânions hidratados interlamelares, dando origem aos hidróxidos duplos lamelares (HDL), que possuem uma formulação genérica  $[M^{2+}]_{1-x} M^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde  $M^{3+}$  e  $M^{2+}$  são os cátions metálicos e A é um ânion com carga  $n^-$ <sup>[49]</sup> (FIGURA 4).

Além da substituição isomórfica dos cátions em estruturas do tipo brucita, também é possível que uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas seja ocupada por outros ânions (FIGURA 5-B) ou por moléculas de água, o que exigiria a presença dos

contra-íons na segunda esfera de coordenação para estabilizar as cargas das lamelas que alocam os cátions (FIGURA 5-A). O resultado desta modificação é um hidroxissal lamelar (HSL), de composição genérica  $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ ; sendo  $M^{2+}$  o cátion metálico (por exemplo,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) e A o ânion de carga n-, denominado de contra-íon, tendo como exemplos os íons cloreto, nitrato, sulfato e acetato [54, 55, 63-66].

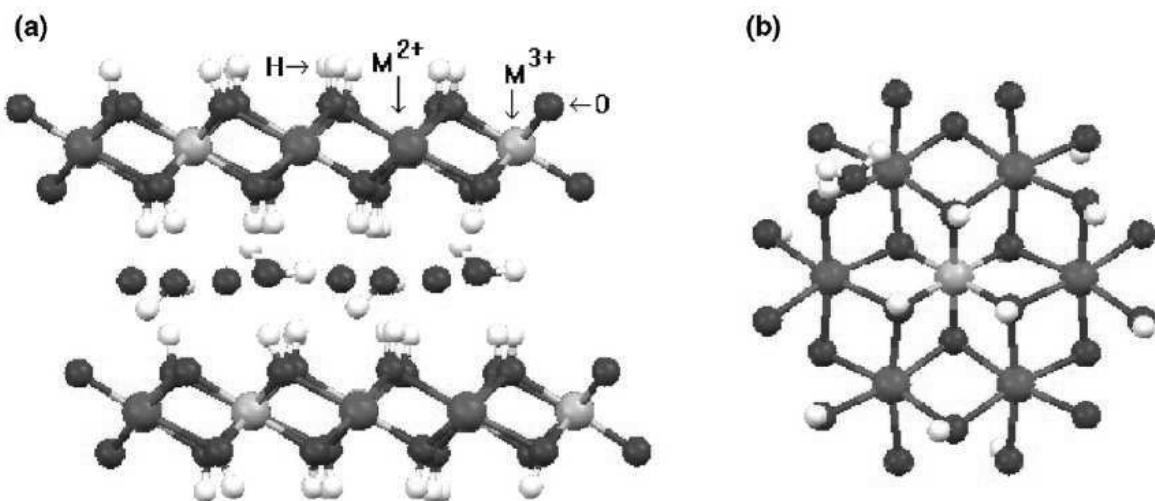


FIGURA 4 - ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO. VISÃO LATERAL (A), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). MOLÉCULAS DE ÁGUA FORAM REMOVIDAS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO [62].

É importante salientar, que na literatura este tipo de composto tem sido definido com o termo de hidróxido de metal simples lamelar (do inglês *Layered Single-Metal Hydroxide*, LSH) [67], talvez pela proximidade com o termo hidróxido duplo lamelar (HDL). Outros autores preferem nomear os compostos como  $\alpha-Ni(OH)_2$  e  $\alpha-Co(OH)_2$ , quando existem contra-íons que não estão ligados diretamente às lamelas, os quais inicialmente estariam formadas pelo hidróxido simples [59, 68-72].

Os hidroxissais também podem conter dois tipos de cátions divalentes nos sítios octaédricos. O composto resultante é chamado de hidroxissal duplo (HSD) e a sua composição é descrita pela fórmula:  $M^a_{1-x}M^b_x(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ ; onde  $M^a$  e  $M^b$  são cátions divalentes e A, o contra-íon de carga n-. Mais raramente, têm sido reportados hidroxissais com três diferentes cátions [73].

A estrutura dos HSL está restrita a apenas dois tipos. Para classificar tais estruturas foram propostos, por Louër e colaboradores, modelos teóricos baseados no empilhamento característico dos hidroxinitratos de níquel e zinco e que são válidos para

outros HSL que envolvam a presença de cátions divalentes, com raios próximos aos do níquel e zinco<sup>[74]</sup>.

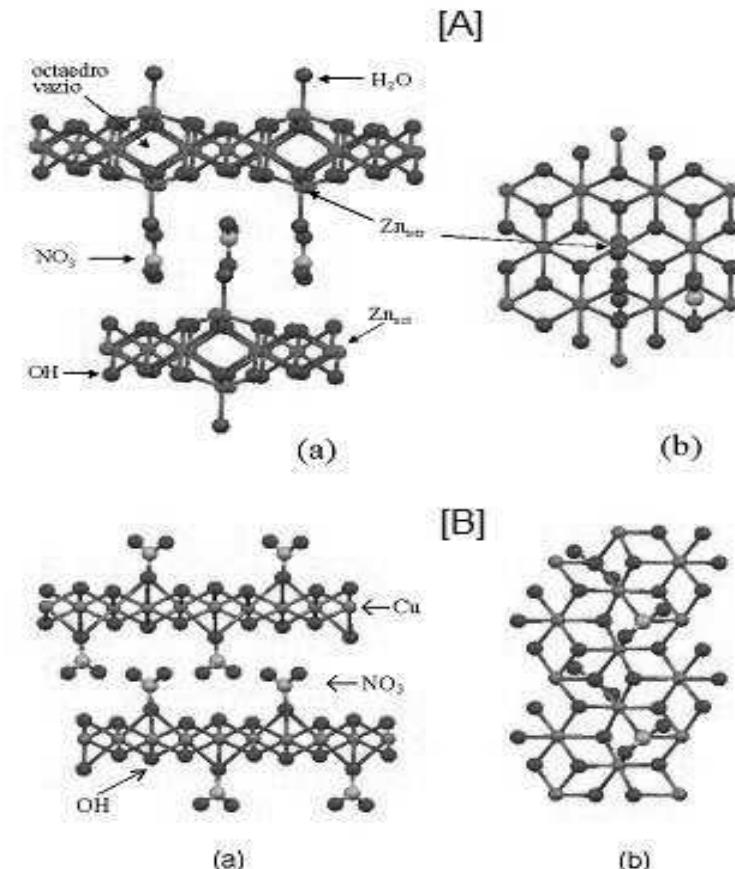


FIGURA 5 - ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (A) E HIDROXINITRATO DE COBRE (B): VISÃO LATERAL (a) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (b). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO<sup>[62]</sup>.

A estrutura do tipo I inclui HSL com lamelas formadas por octaedros com centros metálicos e contra-íons ligados diretamente ao cátion metálico (FIGURA 5-B). As estruturas do tipo II possuem uma camada de cátions octaédricamente coordenados, sendo que uma parte deles se desloca para posições tetraédricas, formando outras camadas catiônicas. A base destes tetraedros compartilha as hidroxilas com a camada de octaedros e o ápice pode estar ocupado por contra íons, o que forma uma estrutura tipo IIa, ou por moléculas de água para formar estruturas tipo IIb (FIGURA 5-A)<sup>[74]</sup>.

A estrutura do hidroxinitrato de zinco, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, tipo IIb da classificação de Louër, pode ser considerada uma variação da estrutural do Zn(OH)<sub>2</sub>, onde, são removidos da lamela ¼ dos átomos de zinco presentes em sítios octaédricos. Cada sítio octaédrico ocupado por íons Zn<sup>2+</sup> compartilha suas arestas com dois octaédros vazios e quatro octaédros ocupados, gerando uma lamela com carga residual negativa

( $[Zn_3(OH)_8]^{2-}$ ). Para compensar a deficiência de carga positiva, íons  $Zn^{2+}$  coordenam-se em uma geometria tetraédrica acima e abaixo dos octaédros vazios da lamela. Assim, três vértices do tetraedro se coordenam aos oxigênios da superfície da lamela de octaedros e a quarta posição do tetraedro se coordena com uma molécula de água. Desta forma a lamela apresenta-se carregada positivamente,  $[Zn_{3(oct)}(OH)_8Zn_{2(tetr)}(H_2O)_2]^{2+}$ , onde “oct” e “tetr” indicam os íons zinco nos sítios octaédricos e tetraédricos respectivamente. Assim, para conseguir compensar o seu resíduo de carga positiva, a lamela acomoda ânions em seu espaço interlamelar. Por consequência, íons nitrato ocupam a região interlamelar do composto em uma posição perpendicular ao plano das lamelas<sup>[54]</sup>.

No caso desta matriz, os íons nitrato não se coordenam diretamente aos íons metálicos - o que facilita o seu deslocamento em reações de troca iônica, em comparação com os HSL, nos quais o íon nitrato faz parte da primeira esfera de coordenação - e a estrutura lamelar é mantida por ligações de hidrogênio, onde dois átomos de oxigênio dos íons nitrato fazem ligações de hidrogênio com moléculas de água e o terceiro interage com as hidroxilas da lamela<sup>[54, 75]</sup>.

Devido às características estruturais dos HDL e HSL, vários tipos de ânions podem ser intercalados entre as suas lamelas, desde íons simples até estruturas complexas como o DNA ou diferentes tipos de polímeros<sup>[76-78]</sup>. Uma busca rápida na literatura mostra inclusive que íons derivados de moléculas com atividade de proteção solar, podem ser facilmente intercalados entre lamelas de diferentes HDL e HSL, dando origem a uma nova classe de filtros solares<sup>[79-85]</sup>.

Um exemplo de interação entre os compostos inorgânicos (HDL) e moléculas orgânicas absorvedoras de radiação ultravioleta, ácido cinâmico e ácido p-metoxicinâmico, foi descrita por Sun e colaboradores. O método utilizado foi a síntese de co-precipitação com controle de pH<sup>[86]</sup>.

Os compostos lamelares podem ser sintetizados por diferentes métodos, podendo ser divididos em métodos diretos e indiretos. No método direto, o composto lamelar é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos do metal de interesse, sendo que os métodos mais difundidos são o método de co-precipitação, o método sol-gel, o método do sal-óxido e o método com tratamento hidrotérmico. No método indireto, um composto lamelar precursor, preparado por um dos métodos de síntese direta, tem seu ânion interlamelar substituído pelo ânion de interesse<sup>[87]</sup>.

Ambos os métodos, co-precipitação e troca-anionica, foram utilizados por He e colaboradores para a intercalação de diversas moléculas orgânicas absorvedoras de radiação ultravioleta em um HDL ( $Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot 2H_2O$ ). Os produtos obtidos foram

cobertos por sílica amorfa com a finalidade de aumentar a estabilidade e melhorar suas propriedades fotoquímicas [79].

Perioli e colaboradores utilizaram filtros orgânicos dentre eles, o Eusolex (ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfônico) e o ácido 5-benzil-4-hidroxi-2-metoxibenzenosulfonato, intercalados em hidróxidos duplos lamelares com metais, zinco, alumínio e magnésio. Posteriormente, os produtos da intercalação foram dispersos em um creme a prova de água, obtendo-se uma nova formulação de protetor solar [81-83].

Li e colaboradores intercalaram pelo método de co-precipitação o ânion 2,4-dihidroxibenzofenona-5-sulfonato entre as lamelas do hidróxido duplo lamelar e observaram melhorias na estabilidade térmica e melhor absorção na região do UV [88].

Também se encontra na literatura o uso de argilominerais intercalados com substâncias que absorvem radiação na região do UV. Hoyo e colaboradores descreveram a interação do cinamato de etila na montmorilonita por meio da adsorção em fase gasosa. Após um dia, foi observado que grande parte do cinamato de etila encontrava-se no espaço interlamelar do argilomineral substituindo as moléculas de água, e eram removidos somente a altas temperaturas [89].

Hwang e colaboradores intercalaram ânions derivados de moléculas orgânicas como o ácido retinóico, o ácido ascórbico e o ácido salicílico em HSL pelo método da coprecipitação [90], os quais apresentam propriedades farmacêuticas, cosmecêutica e nutracêutica.

Biswick e colaboradores utilizaram o hidroxinitrato de zinco como matriz e intercalaram moléculas de ácido caféico com a finalidade de proteger as moléculas orgânicas da degradação e também a fim de se conseguir uma liberação controlada. Observaram que o composto de intercalação absorve tanto a radiação UVA como a UVB mostrando que o mesmo pode ser utilizado em formulações de protetor solar [91].

Embora seja possível encontrar um amplo estudo de intercalação e adsorção de filtros solares em compostos lamelares, como argilominerais e HDL, até o momento nenhum artigo foi publicado utilizando a técnica de adsolubilização de filtros solares em compostos lamelares, sendo nosso grupo também, o primeiro a utilizar os HSL como matrizes para intercalação de filtros solares [92, 93].

A adsolubilização ou co-adsorção é um fenômeno caracterizado pela adsorção de surfactantes em interfaces sólido-líquido, por exemplo, podendo modificar a superfície do sólido e favorecer a absorção de moléculas da solução pela qual não seriam absorvidas pelo sólido na ausência do surfactante [94]. No caso dos HDL e HSL, a fase orgânica entre as lamelas (ex.: dodecilsulfato (DDS) ou dodecilbenzenosulfonato (DBS)), muda a natureza desses compostos e aumenta a afinidade com compostos não polares e não iônicos (FIGURA 6) [95, 96]. A adsolubilização é um processo importante, uma vez que

muitas moléculas orgânicas que absorvem radiação ultravioleta são neutras e não podem ser facilmente intercaladas, sendo esta, portanto, a motivação principal do presente trabalho.

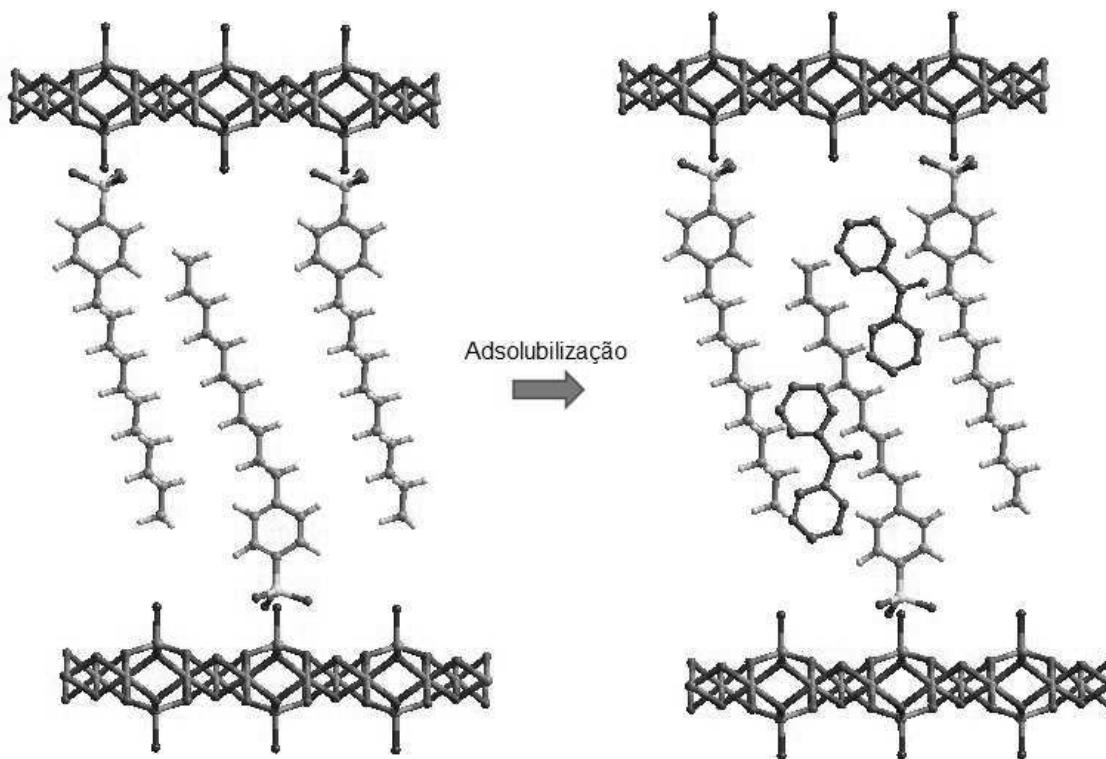


FIGURA 6 - ESQUEMA DE ADSOLUBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS NEUTRAS (BENZOFENONA – HIDROGÊNIOS FORAM RETIRADOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO) EM HSL INTERCALADOS COM DODECILBENZENOSULFONATO (ELABORADO COM AUXILIO DO SOFTWARE HYPERCHEM™ [97]).

Além disso, a necessidade do uso de protetores solares é uma realidade indiscutível e o mercado acompanha esta tendência. Segundo a Abihpec (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos), o Brasil é o terceiro maior mercado consumidor de produtos para higiene pessoal, perfumaria e cosméticos do mundo, sendo o segundo na categoria de produtos voltados aos cuidados da saúde, que engloba a proteção solar. Estima-se que em 2007 o mercado nacional de protetores solares tenha comercializado 1496 toneladas de produtos e faturado 19 milhões de reais. Em 2011, apresentou um crescimento de 4,6% atingindo uma produção de 1776 toneladas, e um faturamento de 29 milhões de reais<sup>[98]</sup>.

Além do aspecto mercadológico, o grande enfoque para este setor baseia-se, indiscutivelmente, na real necessidade da fotoproteção. Neste sentido, e com o objetivo de oferecer preparações com maior eficácia (produtos com melhor eficiência de proteção,

maior estabilidade química e mais acessíveis à população), o segmento tem exigido dos formuladores grande aperfeiçoamento técnico e dos fabricantes de matéria-prima, pesquisa e desenvolvimento de novos filtros solares. Em encontro a essa necessidade, adsolubilizar moléculas neutras que absorvem radiação ultravioleta em compostos lamelares representa uma nova e atraente alternativa para a preparação de novos sistemas de interesse cosmético. O uso dos compostos lamelares na formulação de filtros solares pode resultar em um menor grau de penetração na pele (diminuindo problemas de irritação), maior proteção (visto que os compostos lamelares podem atuar como filtros inorgânicos) e em uma maior estabilidade do filtro.

## 2– OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal estudar hidróxidos duplos lamelares (HDL) e hidroxissais lamelares (HSL) intercalados com ânions surfactantes, que atuam como ânions adsolubilizantes de moléculas neutras que absorvem radiação na região do ultravioleta. O objetivo foi desenvolvido nas seguintes etapas:

- Sintetizar e caracterizar os compostos lamelares: HDL de zinco e alumínio com distintas razões molares dos metais  $Zn^{+2}/Al^{+3}$  e HSL de zinco, intercalados com os ânions DDS e DBS.
- Utilizar os compostos lamelares como matriz hospedeira para a adsolubilização de moléculas orgânicas que não possuam carga formal, sendo estas, benzofenona (b), 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (b3), salicilato de 2-etyl-hexila (ehs), 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila (ehmc) e cinamato de etila (ec) (FIGURA 7).
- Caracterizar os materiais preparados por técnicas instrumentais de análise.

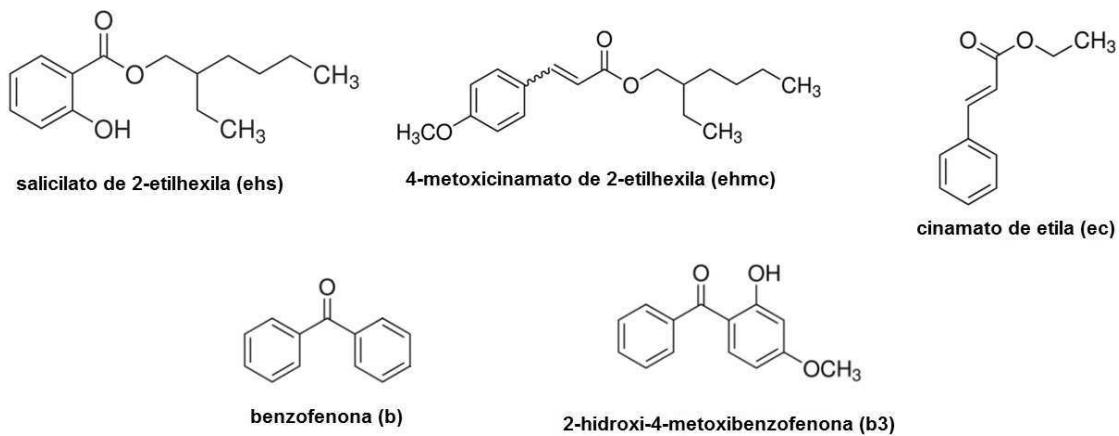


FIGURA 7 - MOLÉCULAS ORGÂNICAS NEUTRAS ABSORVEDORAS DE RADIÇÃO ULTRAVIOLETA USADAS NOS COMPOSTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO.

### 3 – METODOLOGIA

#### 3.1 - SÍNTESE DOS COMPOSTOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES ANIÔNICOS

HDL intercalados com os surfactantes DDS e DBS foram preparados utilizando-se o método de co-precipitação [99, 100]. Os HDL contendo Zn e Al foram sintetizados nas razões molares 2:1, 3:1 e 4:1, abreviados como  $Zn_xAl/SUR$  onde x é o índice correspondente a razão molar Zn:Al e SUR e o ânion proveniente dos surfactantes.

Foram preparados 250 mL de uma solução de NaOH (1 mol/L) e outra solução contendo os sais dos metais di e trivalentes em 200 mL de água purificada por um processo de destilação e borbulhada com N<sub>2</sub> para evitar a contaminação por CO<sub>2</sub>. As duas soluções foram adicionadas gota a gota a um reator contendo o ânion de interesse, em um excesso de 4 vezes em relação a capacidade de troca aniónica do sistema. Durante a síntese o sistema teve seu pH ajustado e o meio de reação foi mantido sob fluxo de N<sub>2</sub>. O tempo de adição dos sais durou em torno de 3 horas e o produto permaneceu sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. O sólido resultante foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e colocado para secar na estufa à vácuo a uma temperatura de 60 °C. As quantidades utilizadas nos experimentos encontram-se na TABELA 2.

TABELA 2: QUANTIDADE DOS SAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS HDL E pH DAS SÍNTESSES.

Amostra	ZnCl <sub>2</sub> (mmol)	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O(mmol)	Surfactantes (mmol)	pH
<b>Zn<sub>2</sub>Al/SUR</b>	47,21	23,21	94,43	7,5
<b>Zn<sub>3</sub>Al/SUR</b>	58,53	19,51	78,05	8,5
<b>Zn<sub>4</sub>Al/SUR</b>	66,35	16,59	66,36	9,0

Para a síntese dos HSL também, utilizou-se a técnica de co-precipitação, pela qual, dissolveu-se  $9,0 \times 10^{-2}$  mol dos respectivos ânions DDS e DBS em 20 mL de água destilada a temperatura ambiente. Em seguida, a mesma foi misturada a 30 mL de uma solução contendo  $7,5 \times 10^{-2}$  mol de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ou ZnCl<sub>2</sub>, corrigiu-se o pH para aproximadamente 7, adicionando uma solução de NaOH (1 mol/L). Com base na fórmula esperada para o hidroxissal (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(SUR)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O e para evitar qualquer contaminação, foi usado um excesso de surfactante (SUR:Zn razão molar esperada a partir da fórmula ideal = 0,4 e utilizada = 1.2) . O produto sólido foi separado por centrifugação, lavado 4

vezes com água destilada e colocado para secar na estufa a vácuo a temperatura de 60 °C. Os produtos foram denominados HSL/DDS e HSL/DBS, para os ânions intercalados DDS e DBS, respectivamente.

### 3.2 – ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NOS HDL E HSL

Adicionou-se 1,0 g dos HDL intercalados com surfactantes, aproximadamente 5 mmol (TABELA 3), a um excesso de absorvedores de radiação UV (benzofenona, salicilato de 2-etyl-hexila, 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila e cinamato de etila). Esse excesso é baseado em 2 vezes a quantidade de ânions passíveis de troca iônica da fórmula geral apresentada na TABELA 3.

TABELA 3 - QUANTIDADE EM mmol EQUIVALENTE A 1,0 g DOS HDL E AS RESPECTIVAS FÓRMULAS GERAIS PARA AS DISTINTAS PROPORÇÕES DE METAIS.

Amostra	Fórmula Geral	SUR = DDS	SUR = DBS
		(mmol)	(mmol)
Zn <sub>2</sub> Al/SUR	Zn <sub>0,6</sub> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (SUR <sup>-</sup> ) <sub>0,3</sub> .2H <sub>2</sub> O	5,1	4,7
Zn <sub>3</sub> Al/SUR	Zn <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (OH) <sub>2</sub> (SUR <sup>-</sup> ) <sub>0,25</sub> .2H <sub>2</sub> O	5,2	4,8
Zn <sub>4</sub> Al/SUR	Zn <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> (OH) <sub>2</sub> (SUR <sup>-</sup> ) <sub>0,2</sub> .2H <sub>2</sub> O	5,5	5,2

Para os hidroxissais, 2,0 g, aproximadamente 2 mmol, dos HSL/DDS ou HSL/DBS, foram misturados com um excesso de absorvedores de radiação UV (8 mmol). Baseado novamente na formulação ideal, esta quantidade de benzofenona representa um excesso de 2 vezes do teor teórico do surfactante intercalado.

A mistura foi colocada em um reator de Teflon a 80 °C durante 12 dias, uma vez que com 6 dias não se obteve resultado satisfatório. Posteriormente, o produto foi lavado 2 vezes com água destilada, 2 vezes com éter etílico, centrifugado e seco na estufa a uma temperatura de 60 °C.

Os produtos dessa reação foram denominados de HSL/SURy(r) para os HSL e Zn<sub>x</sub>Al/SURy para os HDL, onde x é o índice correspondente a razão molar Zn:Al, SUR é o ânion proveniente dos surfactantes, y é referente ao compostos adsolubilizado, “b” para a benzofenona, “b3” para a 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, “ec” para o cinamato de etila; “ehs” para o salicilato de 2-etyl-hexila e “ehmc” para o 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila. No caso da benzofenona, a mesma também foi solubilizada em éter etílico, onde ‘e’ refere-se à solubilização em éter. Em paralelo, outro procedimento foi utilizado. A mistura de compostos lamelares intercalados com surfactantes e compostos orgânicos absorvedores de radiação UV foi colocada no forno de micro-ondas por 4 minutos e 3

minutos, onde foi observada a formação do óxido. Posteriormente, foi determinado o tempo de 2 minutos e a potência fixada em 40%. O produto foi lavado 2 vezes com água destilada, 2 vezes com éter etílico, centrifugado a 4000 rpm durante 2 minutos e seco na estufa a 60 °C. Os produtos foram denominados HSL/SURy(**mc**) e Zn<sub>x</sub>Al/SURy(**mc**), onde *mc* refere-se a reação no forno de micro-ondas e *y* é referente ao composto adsolubilizado.

Para a adsolubilização do composto 2-hidroxi-4-metoxibenzenona, foi realizada uma síntese de co-precipitação, posteriormente, utilizando micro-ondas e tratamento hidrotérmico. Em 100 mL de uma solução contendo 0,02 mol de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O foram adicionados 0,008 mol de NaDDS ou NaDBS juntamente com um excesso (0,016 mol) de benzofenona-3 dissolvida em 30 mL de acetona. O pH foi corrigido para 7, com uma solução de NaOH (1 mol/L). A mistura foi colocada em um forno de micro-ondas (Milestone Ethos Plus) a uma temperatura aproximada de 80°C, potência de 200 W durante 60 minutos, sob agitação. As amostras foram colocadas em recipientes de teflon, fechados e colocados sobre uma plataforma giratória no forno de micro-ondas. A temperatura durante a irradiação foi monitorada continuamente com um termopar introduzido num recipiente de referência. O software EasyWave foi usado para controlar dinamicamente o perfil de temperatura que ajusta a potência fornecida a qualquer momento. A mistura foi lavada com água destilada e, posteriormente, com acetona e centrifugado, sendo esse processo repetido 5 vezes. A amostra seca a temperatura ambiente em um dessecador sob vácuo. Os produtos foram denominados HSL/DDSb3(mh) e HSL/DBSb3(mh).

### 3.4 – EQUIPAMENTOS

Para a análise de difratometria de raios X utilizou-se um difratômetro Shimadzu XDR-6000 com fonte de radiação de CuK<sub>α</sub> = 1,5418 Å, a 30 mA e 40 kV. As amostras foram alocadas sobre porta-amostras de vidro.

As medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no espectrofotômetro da marca Bomem Michelson MB100, configurado como padrão para trabalho na região de IR médio 4500-400 cm<sup>-1</sup>, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm<sup>-1</sup> e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros eletrônicos de UV-Vis das amostras sólidas foram registrados por reflectância difusa (DRUV-Vis), a temperatura ambiente, na região de 200-800 nm em intervalos de 0,5 nm em um Espectrofotômetro VARIAN Cary 100, equipado com acessório de esfera de integração. A amostra foi condicionada em porta-amostras de

teflon. Sabe-se que a aplicação da função Kubelka-Munk é utilizada no estudo de materiais opticamente espessos onde mais de 50% de luz é refletida e menos de 20% é transmitida [101]. Os espectros de reflectância foram convertidos para a função de remissão Kubelka-Munk definida por  $f(KM) = (1 - R)^2/2R = k/s$  em que R é a reflectância, k é o coeficiente de absorção e s é o coeficiente de dispersão [102]. Assumindo que o coeficiente de dispersão varia apenas ligeiramente em função do comprimento de onda, as regiões da função de remissão e as regiões de absorção do espectro devem ser significativamente próximas.

Na análise de cromatografia líquida de alta eficiência utilizou-se um equipamento HPLC Waters 600E com injetor automático e detector PDA. Sendo utilizada uma coluna de fase reversa C18, eluída com uma mistura de acetonitrila e água na proporção de 7:3 (v/v) em eluição isocrática a 1,0 mL/min. As injeções foram realizadas por amostragem automática e o volume de injeção correspondeu a 1 µL.

A quantificação de benzofenona nos compostos de adsolubilização foi realizada pelo método de padronização externa e a curva de calibração foi construída utilizando a benzofenona da marca Merck (pureza > 99%). Para o preparo da amostra foi realizado um ataque ácido, em 0,20 g dos produtos, utilizando 1,5 mL de ácido clorídrico concentrado (35%), a fim de que a matriz lamelar fosse destruída, em seguida adicionase 20 mL de água destilada. Posteriormente, foi realizada uma extração líquido-líquido, com sucessivas lavagens de éter etílico. A fração orgânica coletada foi colocada em um rota-evaporador à temperatura ambiente e ao composto extraído foi adicionado 1 mL de acetonitrila. O mesmo procedimento foi seguido para a benzofenona pura. A solução foi filtrada e colocada em um “vial”, sendo posteriormente realizada a análise cromatográfica.

Todos os equipamentos acima citados se encontram no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná – Curitiba, Paraná, Brasil.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas em um microscópio eletrônico Jeol (JSM- 6360LV), que se encontra no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná – Curitiba, Paraná, Brasil, com uma tensão de 15 kV. As amostras foram depositadas em um porta-amostras com fita adesiva. Além das imagens, composições químicas foram obtidas pela técnica de espectroscopia por dispersão em energia (EDS), utilizando-se um equipamento ThermoNoran e um software Noran System Six. Depois de submetidas às análises de EDS, as amostras foram metalizadas para a obtenção das imagens. O registro das imagens ocorreu por meio da utilização do software específico acoplado ao equipamento, The SEM control users interface.

As medidas de área superficial e porosidade das amostras foram determinadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C em um equipamento

Micromeritics, PAEA 2000, que se encontra no Departamento de Química da Universidade de Salamanca, Salamanca - Espanha. Cerca de 100 mg de amostra foram utilizados, sendo tratadas à 110 °C durante 4 horas. A equação BET foi usada para determinar a área superficial específica; a presença de microporos e a superfície externa por *t-plots* e a porosidade usando o método e Cranston Inkley.

As medidas de análise térmica (TGA – análise termogravimétrica e DTA – análise térmica diferencial) foram realizadas em um equipamento TA Universal Analysis, que se encontra no Departamento de Química da Universidade de Salamanca, Salamanca – Espanha, sendo o modelo SDT Q600, utilizando cadinhos de alumina. As análises foram conduzidas sob fluxo de oxigênio (50 mL·min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento 10 °C·min<sup>-1</sup>.

Para a obtenção dos espectros de excitação e emissão no estado sólido, foi utilizado o espectrômetro Perkin Elmer modelo LS 55, que se encontra no Departamento de Química da Universidade de Salamanca, Salamanca - Espanha. A leitura dos espectros de emissão e excitação fez-se fixando o comprimento de onda de excitação e emissão, respectivamente, em seu pico de máxima intensidade.

Os espectros de emissão para o estudo de fotodegradação foram registrados em um equipamento Fluorolog-3, Horiba Scientific, com duplo monocromador de emissão TRIAX 320 acoplado a um fotomultiplicador R928 Hamamatsu, que se encontra no Departamento de Física da Universidade de Aveiro - Portugal. Uma lâmpada de arco de Xe de 450 W foi utilizada como fonte de excitação. Os comprimentos de onda de irradiação foram selecionados de acordo com o  $\lambda_{\text{máx}}$  para cada composto por um tempo máximo de exposição de 4 h.

## 4 – RESULTADO E DISCUSSÃO

### 4.1 – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES UTILIZADO PARA ADSOLUBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ABSORVEDORAS DE UV.

A fim de verificar se alterações no ambiente hidrofóbico entre as lamelas podem alterar a adsolubilização de compostos orgânicos absorvedores de radiação UV, sintetizou-se uma série de HDL de zinco e alumínio nas proporções 2:1, 3:1 e 4:1 intercalados com ânions DDS ou DBS. Espera-se que as várias razões molares possam influenciar o processo de adsolubilização, uma vez que o menor teor de alumínio nos compostos resulta em uma menor quantidade de surfactante intercalado e mais espaços vazios passíveis de serem ocupados pelos compostos orgânicos absorvedores de radiação ultravioleta.

A FIGURA 8 mostra os difratogramas de raios X de uma série de HDL compostos de zinco/alumínio com composições variadas intercalados com os ânions dodecilbenzenosulfonato (FIGURA 8-[A]) e dodecilsulfato (FIGURA 8-[B]). Devido à presença de picos de difração indexados como [110] e [012], os HDL obtidos foram indexados baseados em um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m) <sup>[103, 104]</sup>, uma vez que é frequente na literatura o uso deste grupo espacial para os sistemas de hidróxidos duplos lamelares.

Observa-se que os compostos obtidos apresentam uma estrutura lamelar devido à presença de picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (00l). Os picos basais apresentam uma distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 30° de 2θ (graus), onde é possível identificar uma grande série que chega até o pico (0024).

Devido à intercalação dos surfactantes DDS e DBS, observa-se maiores valores da distância basal, uma vez que ocorre um deslocamento das reflexões basais na direção de menores ângulos em 2θ. A distância basal média destas fases, calculada utilizando-se a Equação de Bragg, a partir da reflexão de maior ordem possível, neste caso (003), é de aproximadamente 30 Å <sup>[105]</sup> e 26 Å <sup>[106]</sup>, o que condiz com a intercalação dos ânions DBS e DDS, respectivamente, entre as lamelas do HDL. Calculando-se teoricamente a distância ocupada pelo ânion DDS intercalado, o valor esperado seria de 22,1 Å correspondendo ao tamanho do ânion DDS que é de aproximadamente 17,3 Å <sup>[85]</sup> mais a espessura da lamela que é de aproximadamente 4,8 Å <sup>[52, 107]</sup>. A pequena variação de tamanho de 3,3 Å pode ser uma consequência do modo com que o ânion encontra-se no espaço interlamelar (FIGURA 9-A) e/ou presença de águas de hidratação na cabeça polar do surfactante.

Sobre a interação entre o grupo benzenossulfonato e a lamela, trabalhos sugerem que a orientação nesses casos, é constituída por duas monocamadas semi-interpenetrantes, similar à suposição de HDL intercalados com ânions DDS <sup>[58, 108-110]</sup>. A altura ocupada do grupo benzenossulfonato envolvendo uma interação de três pontos do grupo SO<sub>3</sub><sup>-</sup> na lamela, resultando numa posição perpendicular do anel benzênico, é de 5,1 Å, entretanto, à distância van der Waals, entre o DBS e os hidróxidos da lamela, é de aproximadamente 1,4 Å resultando em 6,5 Å. Somando-se com a altura da cadeia alquílica que é aproximadamente 15,3 Å, o espaço interlamelar médio ocupado por um ânion é de 21,8 Å. Como a distância basal média dos compostos HDL/DBS é de 30 Å (FIGURA 9-B), uma disposição possível dos ânions é na forma anti-paralela interdigitalizada, ou seja com o grupamento sulfonato posicionado de forma alternada na direção superior e inferior da lamela, conforme demonstrado na FIGURA 9-B e os ânions DBS se encontram-se perpendiculares, como verificado por Gao e colaboradores <sup>[111]</sup>.

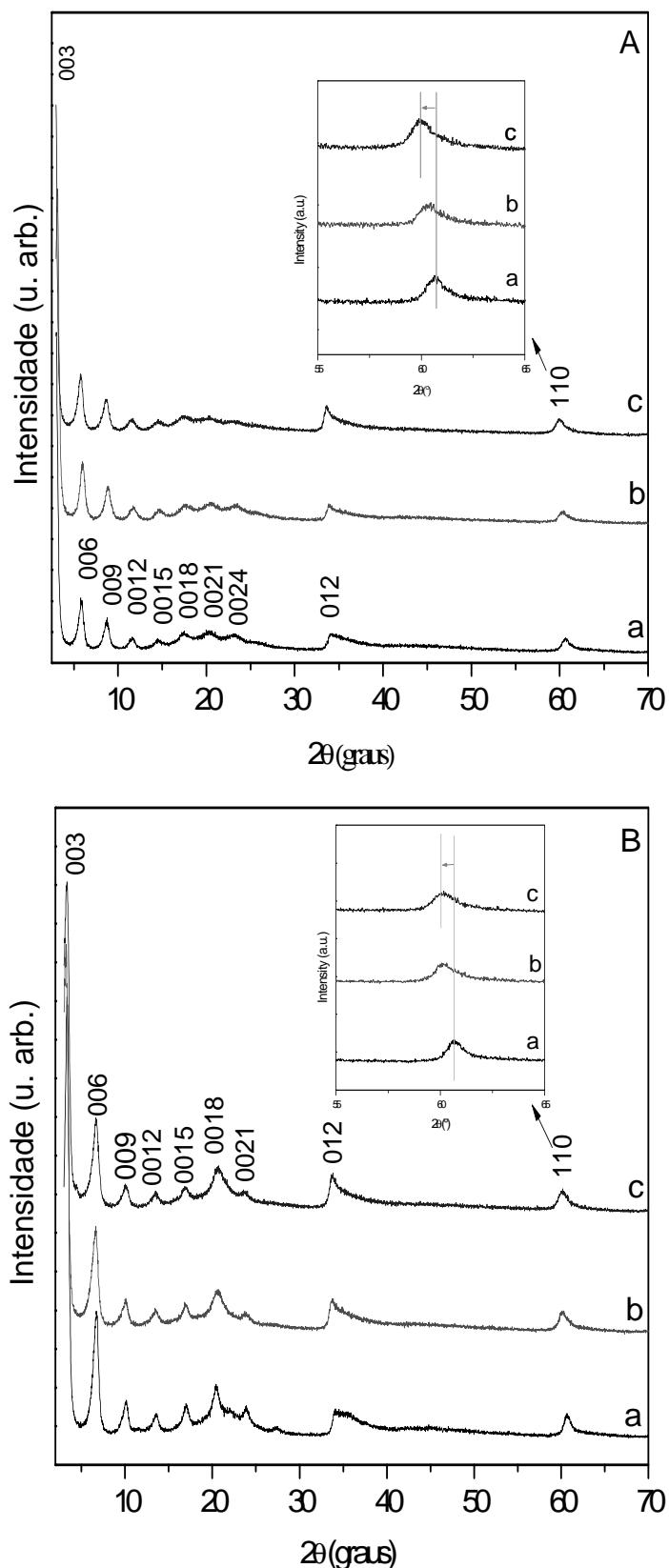


FIGURA 8 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS: [A] Zn<sub>2</sub>Al/DBS (a), Zn<sub>3</sub>Al/DBS (b) e Zn<sub>4</sub>Al/DBS (c) e [B] Zn<sub>2</sub>Al/DDS (a), Zn<sub>3</sub>Al/DDS (b) e Zn<sub>4</sub>Al/DDS (c). Inserido tem-se a ampliação da região entre 56 e 65° para visualização dos picos (110).

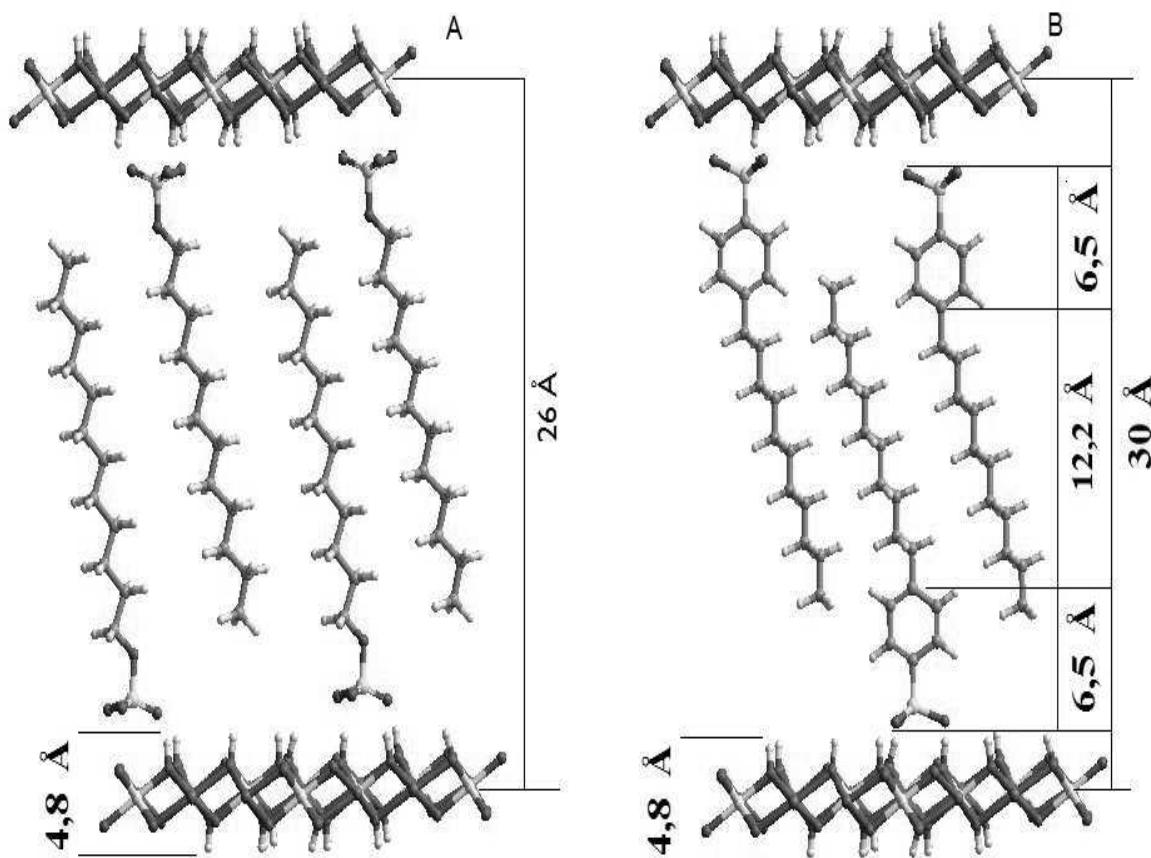


FIGURA 9 - ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION DODECILSULFATO (A) E DO DODECILBENZENOSULFONATO (B) ENTRE AS LAMELAS DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (ELABORADO COM AUXILIO DO SOFTWARE HYPERCHEM<sup>TM</sup> [97]).

Para uma análise estrutural mais precisa, os parâmetros cristalográficos da cela *a* e *c* foram calculados utilizando os dados de DRX e foram obtidos segundo as Equações propostas por Debye-Scherrer. O parâmetro basal “*c*” foi calculado pela multiplicação de  $d(003)$  em Å pelo índice 3, ou seja,  $c = 3d_{003}$ . O parâmetro “*a*” foi calculado por meio da multiplicação de  $d(110)$  em Å por 2, isto é,  $a = 2d_{110}$ .

O parâmetro de rede “*a*” é relativo à distância entre os metais na lamela. O composto  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{DBS}$  (FIGURA 8-[A]a) apresenta um valor de  $3,055 \text{ \AA}$ , sendo esse valor aumentado para  $3,068 \text{ \AA}$  e  $3,085 \text{ \AA}$  para os compostos  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{DBS}$  (FIGURA 8-[A]b) e  $\text{Zn}_4\text{Al}/\text{DBS}$  (FIGURA 8-[A]c), respectivamente. Isto mostra que houve um aumento da distância entre esses metais, uma vez que foi reduzida a quantidade de alumínio que possui um raio iônico de  $0,535 \text{ \AA}$  e, consequentemente, aumentada a proporção de zinco, que possui um raio iônico maior, de  $0,74 \text{ \AA}$ . Assim, com a diminuição do teor de alumínio nas matrizes, o valor do parâmetro de rede *a* passa a ser ligeiramente maior, esse método pode ser utilizado para comprovar que foi produzida uma série de HDL com

razões molares diferentes entre os metais Zn:Al<sup>[104]</sup>. Entretanto, deve-se levar em consideração um alargamento do pico 110 devido à sobreposição com o pico 113.

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), dentro das limitações da técnica (semi-quantitativa limitada a superfícies e baixa sensibilidade a alguns elementos), corrobora o observado por DRX. As proporções entre os metais di e trivalentes para os compostos intercalados com o ânion dodecilsulfato e dodecilbenzenosulfonato são de 2,03; 3,47 e 3,88 (FIGURA 10) e 1,90; 3,44 e 4,28 (FIGURA 11), respectivamente, confirmando a obtenção dos HDL com distintas proporções de metais.

A fim de confirmar a presença dos ânions DBS e DDS intercalados na matriz utilizou-se a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FIGURA 12). Os espectros dos HDL intercalados com DBS (FIGURA 12-[A]a,b,c), independente da proporção de metal, apresentam uma banda em 580 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída às vibrações das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH da lamela, em 3463 cm<sup>-1</sup> e em 1636 cm<sup>-1</sup> característica das hidroxilas das lamelas e de moléculas de água interlamelar<sup>[105]</sup>.

Observa-se, também, bandas típicas de estiramento C-H em 2957 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}(CH_3)$ ), 2922 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}(CH_2)$ ) e 2856 em cm<sup>-1</sup> ( $\nu_s(CH_2)$ ). Em 1132 e 1010 cm<sup>-1</sup> têm-se bandas características de deformação no plano de C-H aromático e fora do plano em 833 cm<sup>-1</sup>. Em 1383 cm<sup>-1</sup> e 1455 cm<sup>-1</sup> têm-se bandas relativas à deformação simétrica de CH<sub>3</sub> e flexão (tesoura) de CH<sub>2</sub>. As bandas associadas aos ânions sulfonatos encontram-se em 1182 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}(S=O)$ ) e em 1036 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_s(S=O)$ ). Essas bandas são características do ânion DBS e podem ser verificadas no espectro de seu sal de sódio (FIGURA 12-[A]d)<sup>[105]</sup>.

No espectro do dodecilsulfato de sódio (FIGURA 12-[B]d) é possível observar bandas em 2956, 2921 e 2848 cm<sup>-1</sup>, referentes à deformação axial dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> e em 1469 cm<sup>-1</sup> referente à vibração de deformação angular assimétrica de metila proveniente de seu esqueleto orgânico<sup>[112, 113]</sup>. Em 1223, 1083, 997 e 830 cm<sup>-1</sup> encontram-se bandas característica dos modos vibracionais do grupo sulfato<sup>[112]</sup>. Todos os espectros dos HDL (FIGURA 12-[B]a,b,c), independente da proporção de metal, apresentam um perfil correspondente ao do ânion dodecilsulfato intercalado. Observa-se, também, na região entre 2000 e 1250 cm<sup>-1</sup>, diversos picos atribuídos à rotação de moléculas de água e uma banda larga na região de 3500 cm<sup>-1</sup> característica de vibrações de grupamentos hidroxila provenientes da matriz lamelar. Comprovando assim, a intercalação dos surfactantes.

O comportamento térmico dos compostos foi estudado por meio das medidas de análise térmica (TGA/DTA). O perfil de decomposição térmica dos HDL intercalados com DDS é apresentado na FIGURA 13-[B].

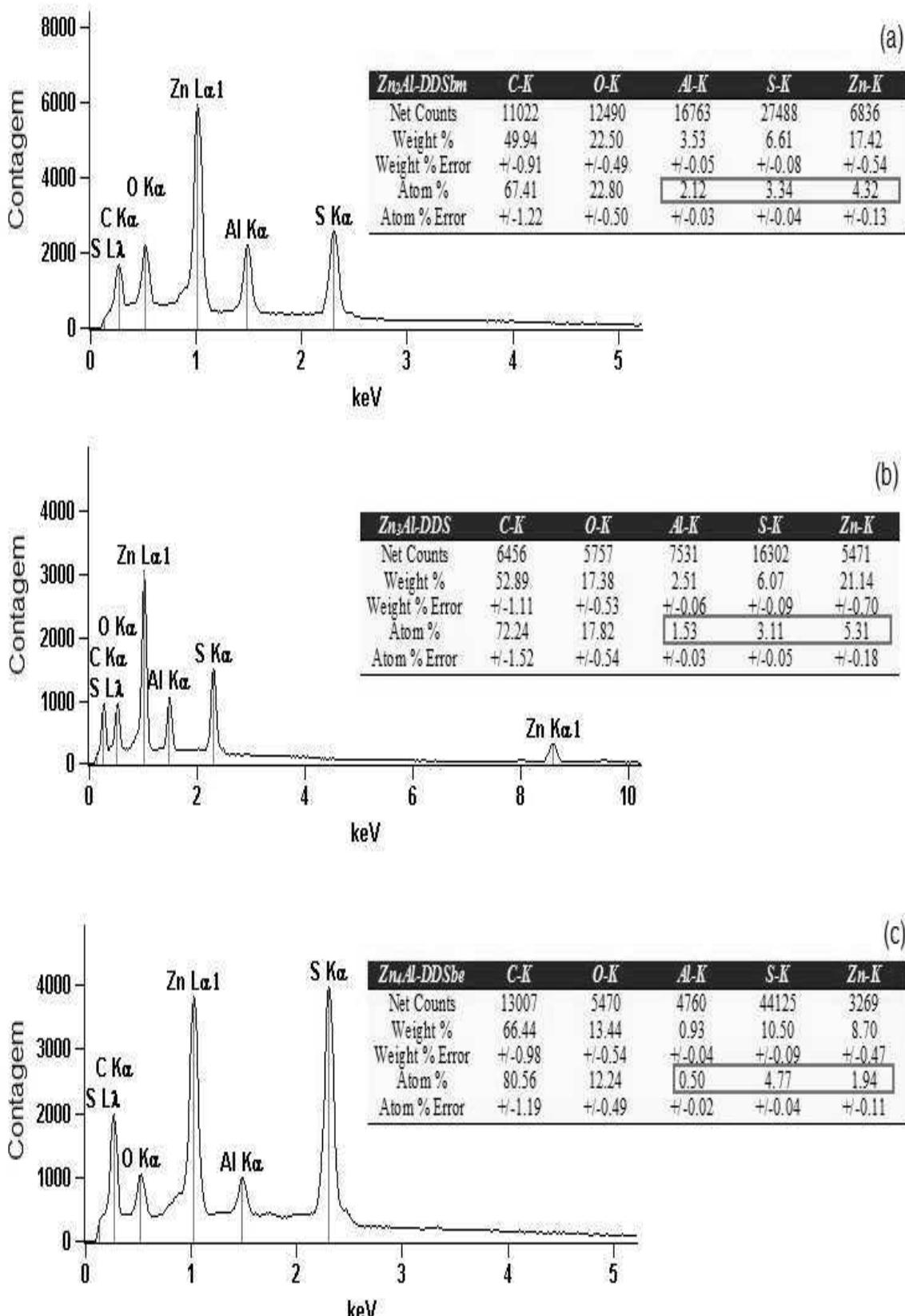


FIGURA 10 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS:  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{DDS}$  (a),  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{DDS}$  (b) e  $\text{Zn}_4\text{Al}/\text{DDS}$  (c). TEORES DOS ELEMENTOS INDICADOS NA TABELA.

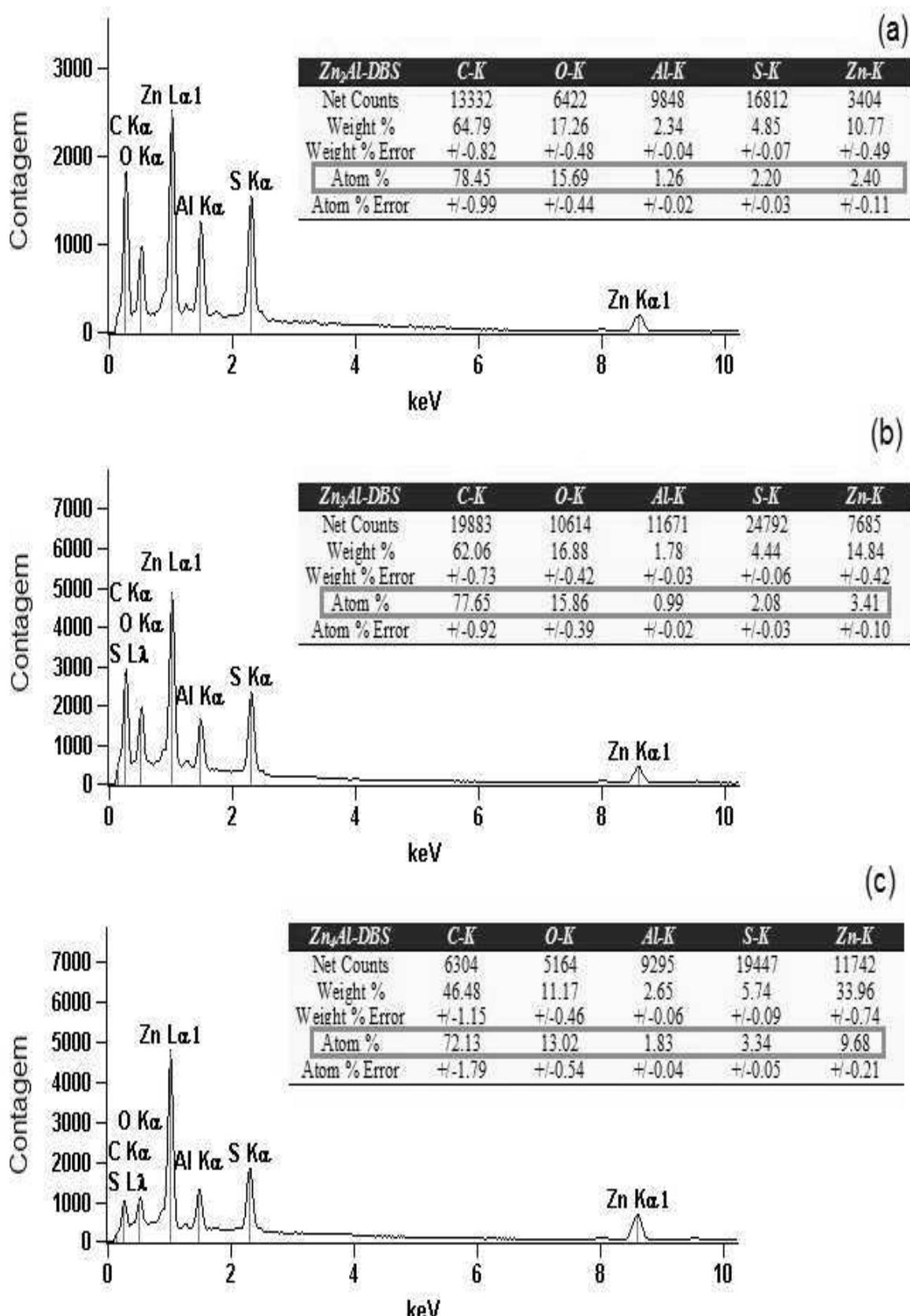


FIGURA 11 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS: Zn<sub>2</sub>Al/DBS (a), Zn<sub>3</sub>Al/DBS (b) e Zn<sub>4</sub>Al/DBS (c). TEORES DOS ELEMENTOS INDICADOS NA TABELA.

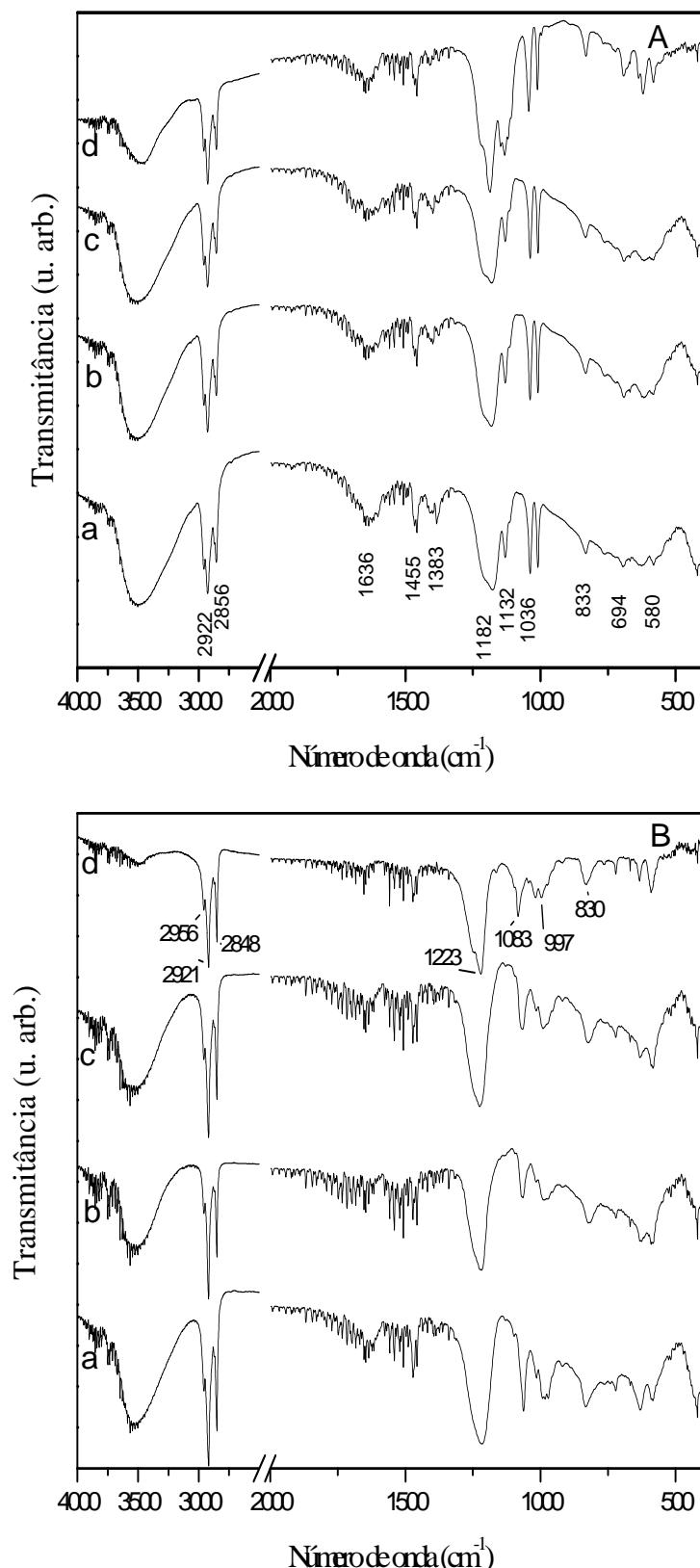


FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNION DODECILBENZENOSULFONATO [A] E DODECILSULFATO [B], COM DISTINTAS PROPORÇÕES DE METAIS Zn<sub>2</sub>Al (a), Zn<sub>3</sub>Al (b) E Zn<sub>4</sub>Al (c) e OS RESPECTIVOS SAIS DE SÓDIO (d).

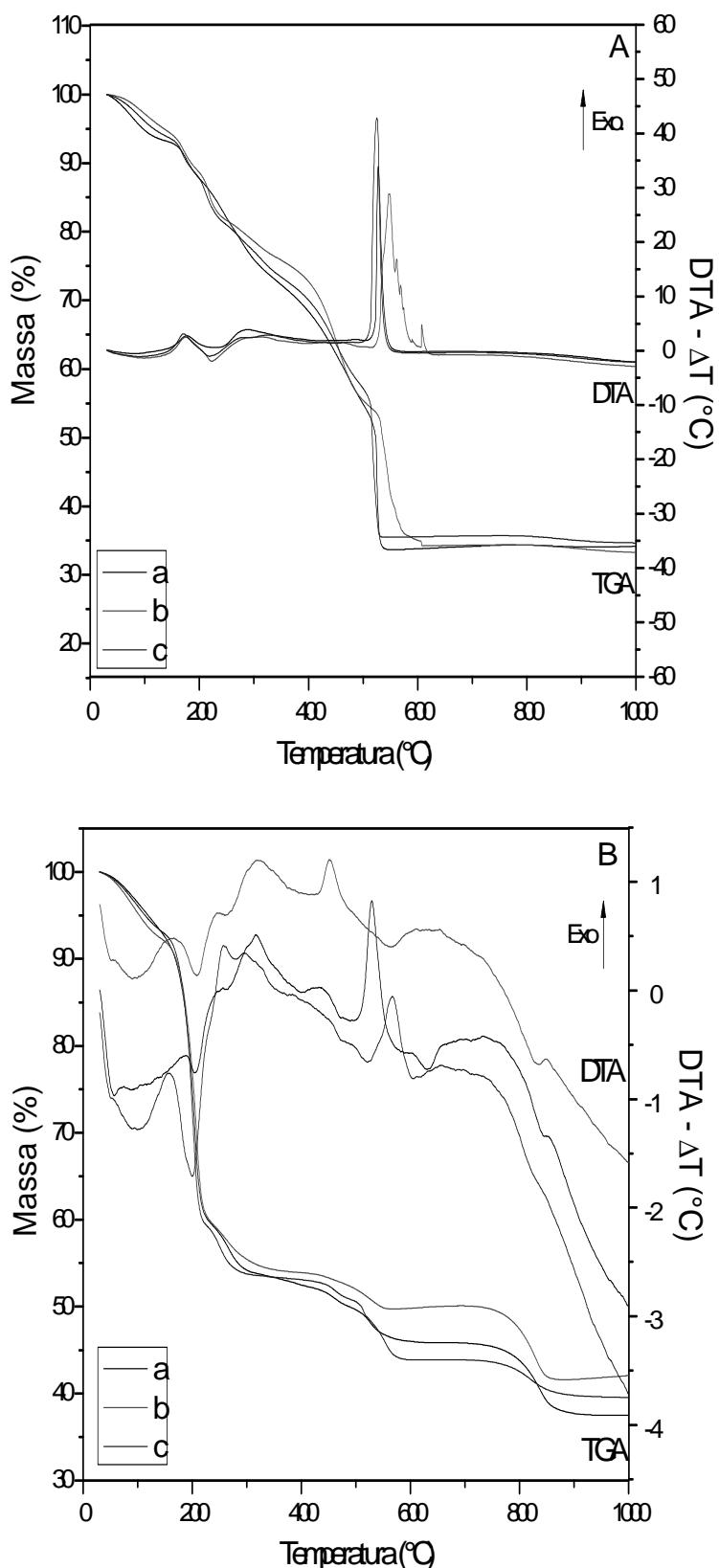


FIGURA 13 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA) DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNION DODECILBENZENOSULFONATO [A] E DODECILSULFATO [B], COM DISTINTAS PROPORÇÕES DE METAIS:  $Zn_2Al$  (a),  $Zn_3Al$  (b) e  $Zn_4Al$  (c).

Entre a temperatura ambiente e 220 °C é possível verificar, nas curvas de DTA, dois picos endotérmicos relacionados à perda de água fisissorvida e intercalada, seguidos do processo de desidroxilação da matriz. Entre 400 e 600 °C são observados picos exotérmicos referentes à combustão de matéria orgânica.

O perfil de decomposição térmica dos HDL-DBS (FIGURA 13-[A]) mostra dois eventos de perda de massa entre 25 e 235 °C, associados a um pico endotérmico (DTA) em 220 °C atribuído à remoção de água adsorvida e intercalada, seguidos por um evento entre 250 e 600 °C, correspondente a desidroxilação e a combustão dos ânions DBS, sendo o último associado um pico exotérmico na região de 500 °C (DTA).

Por meio das curvas de TGA e considerando-se a amostra seca a 150 °C, o teor de cinzas final (1000 °C) sobre a base seca obtida para os compostos Zn<sub>2</sub>Al/DDS (FIGURA 13-[B]a) e Zn<sub>2</sub>Al/DBS (FIGURA 13-[A]a) é próximo dos valores esperados (calculado = 40,69% e experimental = 40,54% para Zn<sub>2</sub>Al/DDS; calculado = 36,51% e experimental = 36,75% para Zn<sub>2</sub>Al/DBS).

Para as demais proporções de Zn:Al, o teor de cinzas foi menor do que o previsto pela fórmula nominal. Isto é devido, provavelmente, a uma maior estabilidade do empacotamento das cadeias dos surfactantes no espaço interlamelar e a provável co-intercalação do surfactante na forma de sal de sódio, especialmente nos compostos com maior razão M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>, visto que a forte interação entre as cadeias alquilicas, muitas vezes induz a uma inclusão que excede a capacidade de troca iônica [114-116].

Após a obtenção dos compostos precursores foram realizadas as reações de adsolubilização.

Para promover a interação da benzofenona com os HDL foi estipulada uma temperatura suficiente para fundir a benzofenona (temperatura de fusão de 48,5 °C) e que fornecesse energia suficiente para o sistema sem, no entanto, provocar a decomposição térmica dos compostos lamelares (temperatura de degradação da ordem de 90°C).

Após a interação dos compostos Zn<sub>2</sub>Al/DDS e Zn<sub>4</sub>Al/DDS com a benzofenona, a distância basal média dos produtos de adsolubilização não é alterada significativamente apresentando valores de 26,2 Å (FIGURA 14-[A]) e 26,5 Å (FIGURA 14-[C]). O mesmo também é observado para os produtos de adsolubilização relativo aos precursores Zn<sub>2</sub>Al/DBS, Zn<sub>3</sub>Al/DBS e Zn<sub>4</sub>Al/DBS (FIGURA 15-[A]) cuja distância basal média varia cerca de 0,47 Å, 0,71 Å e 0,44 Å, respectivamente.

Para a matriz Zn<sub>3</sub>Al/DDS observa-se uma alteração da distância basal de 2,92 Å quando é utilizado éter na reação (FIGURA 14-[B]c). Lee e colaboradores [112] realizaram um estudo pelo qual utilizaram diferentes tipos de álcoois para a síntese de HSL

intercalados com DDS. Os mesmos puderam observar que independentemente do tipo de álcoois, os espaçamentos basais calculados foram idênticos.

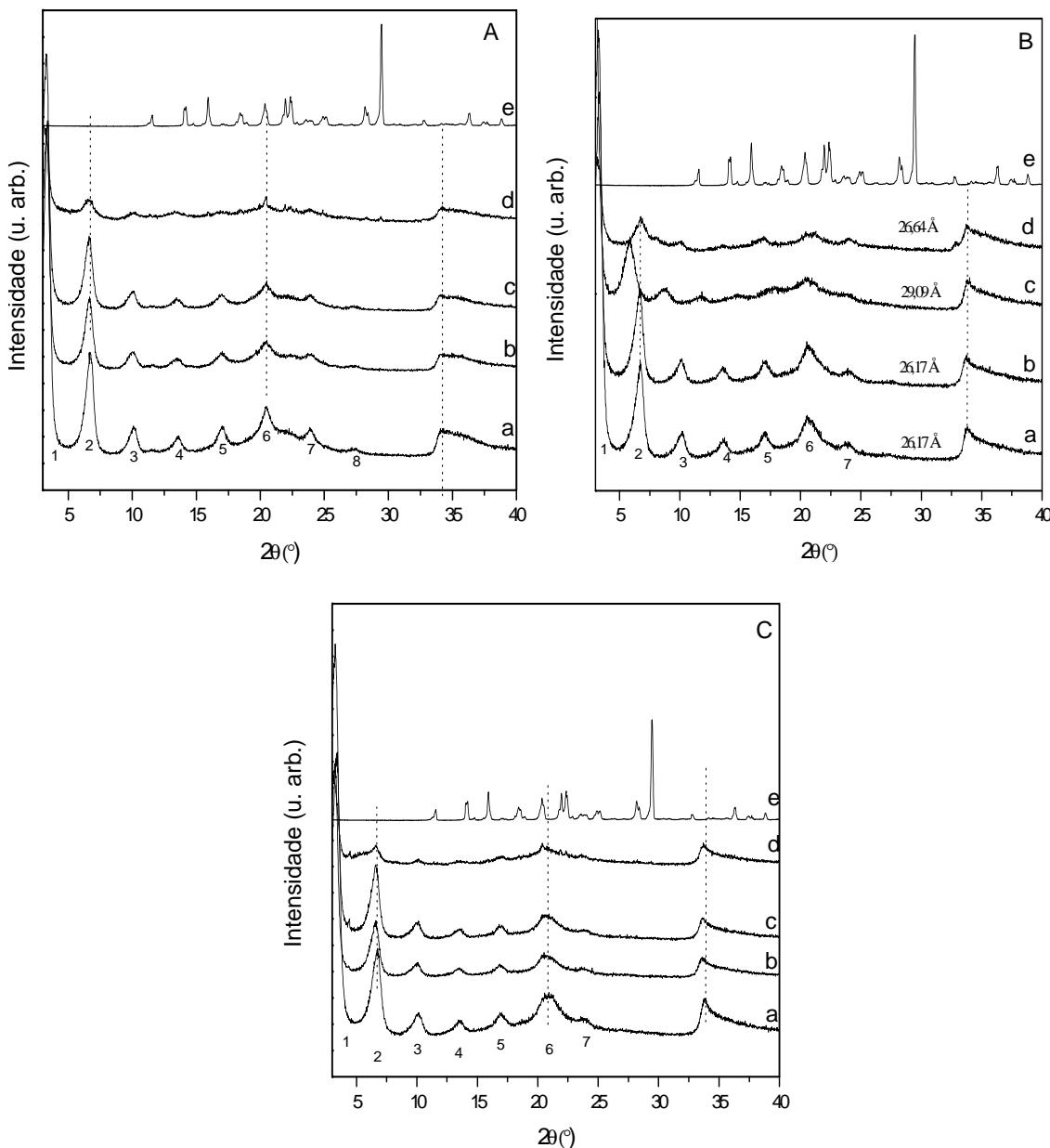


FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DA BENZOFENONA, UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS:  $Zn_xAl/DDS$  (a);  $Zn_xAl/DDSb(r)$  (B);  $Zn_xAl/DDSb(e)$  (c);  $Zn_xAl/DDSb(mc)$  (d) e BENZOFENONA (e); SENDO  $x=2$  [A];  $x=3$  [B] e  $x=4$  [C].

Ou seja, o solvente não alterou a acomodação das moléculas do surfactante. Consequentemente, nesse caso o éter pode ter auxiliado a permeação da benzofenona no ambiente hidrofóbico, entretanto, embora a co-intercalação não necessariamente altere o espaçamento basal, a variação de 2,92 Å da distância basal é atribuída a benzofenona adsolubilizada.

Este fato é confirmado uma vez que se quantificou a benzofenona por cromatografia líquida de alta eficiência (TABELA 4), onde é possível verificar que o composto Zn<sub>3</sub>Al/DDSB(e) possui maior quantidade de benzofenona adsolubilizada que os compostos de adsolubilização Zn<sub>3</sub>Al/DDSB(r) (FIGURA 14-[B]b) e Zn<sub>3</sub>Al/DDSB(mc) (FIGURA 14-[B]d).

**TABELA 4 - TEOR DE BENZOFENONA NOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO:**

Amostras/método	Éter Zn <sub>x</sub> Al-SURb( <b>e</b> ) % (m/m)	Fundida Zn <sub>x</sub> Al-SURb( <b>r</b> ) % (m/m)	Micro ondas Zn <sub>x</sub> Al-SURb( <b>mc</b> ) % (m/m)
Zn <sub>2</sub> Al-DDS	0,17	1,77	18,183
Zn <sub>3</sub> Al-DDS	7,78	0,49	13,465
Zn <sub>4</sub> Al-DDS	0,09	0,11	16,466
Zn <sub>2</sub> Al-DBS	0,01	0,50	0,680
Zn <sub>3</sub> Al-DBS	0,05	0,09	10,106
Zn <sub>4</sub> Al-DBS	0,01	0,04	0,526

É possível verificar que a maior quantidade de benzofenona adsolubilizada é encontrada nos produtos cuja reação foi realizada no forno de micro-ondas (TABELA 4), exceto para o composto Zn<sub>3</sub>Al/DDSB(e).

A maior concentração de benzofenona foi de 18,18 mg/mL, encontrada no composto Zn<sub>2</sub>Al/DDSB(mc), ou seja, 9,09% da amostra total, já quando utilizou-se como surfactante o DBS, a maior concentração (10,11 mg/mL) foi encontrada no produto Zn<sub>3</sub>Al/DDSB(mc) correspondente a 5,06% da amostra total.

Além disso, nos compostos de adsolubilização cujo precursor é o Zn<sub>2</sub>Al, nota-se uma maior quantidade de benzofenona adsolubilizada (exceto para o composto Zn<sub>3</sub>Al/DDSB(e)) mostrando que a maior razão molar de alumínio, consequentemente, a maior quantidade de ânion intercalado favorece a adsolubilização da benzofenona, juntamente com o método utilizado.

Quando o surfactante utilizado é o DBS, a razão molar de 3:1 de zinco/alumínio é favorecida, provavelmente, pelo DBS ser mais volumoso ocorrendo maior impedimento estérico à adsolubilização da benzofenona.

As medidas de FTIR corroboram o evidenciado por HPLC, visto que os compostos Zn<sub>2</sub>Al/DDSB(mc) (FIGURA 16-[A]d), Zn<sub>3</sub>Al/DDSB(e) (FIGURA 16-[B]c), Zn<sub>3</sub>Al/DDSB(mc) (FIGURA 16-[B]d), Zn<sub>4</sub>Al/DDSB(mc) (FIGURA 16-[C]d) e Zn<sub>3</sub>Al/DBSb(mc) (FIGURA 15-[B]i), os quais apresentam maiores quantidades de benzofenona, apresentam bandas características da mesma.

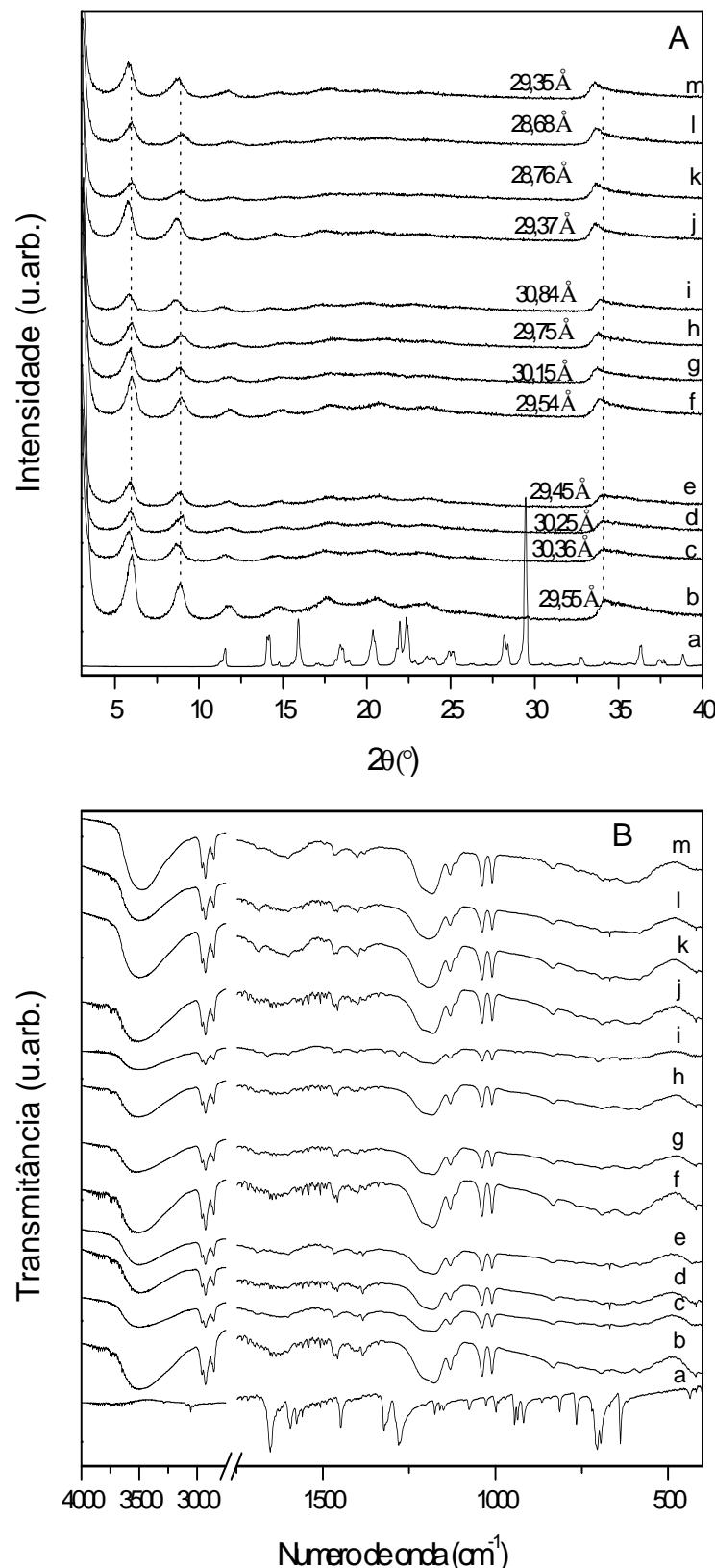


FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS SÓLIDOS: BENZOFENONA (a),  $Zn_2Al/DBS$  (b),  $Zn_2Al/DBSb(r)$  (c),  $Zn_2Al/DBSb(e)$  (d),  $Zn_2Al/DBSb(mc)$  (e),  $Zn_3Al/DBS$  (f)  $Zn_3Al/DBSb(r)$  (g),  $Zn_3Al/DBSb(e)$  (h),  $Zn_3Al/DBSb(mc)$  (i),  $Zn_4Al/DBS$  (j),  $Zn_4Al/DBSb(r)$  (k),  $Zn_4Al/DBSb(e)$  (l) e  $Zn_4Al/DBSb(mc)$  (m).

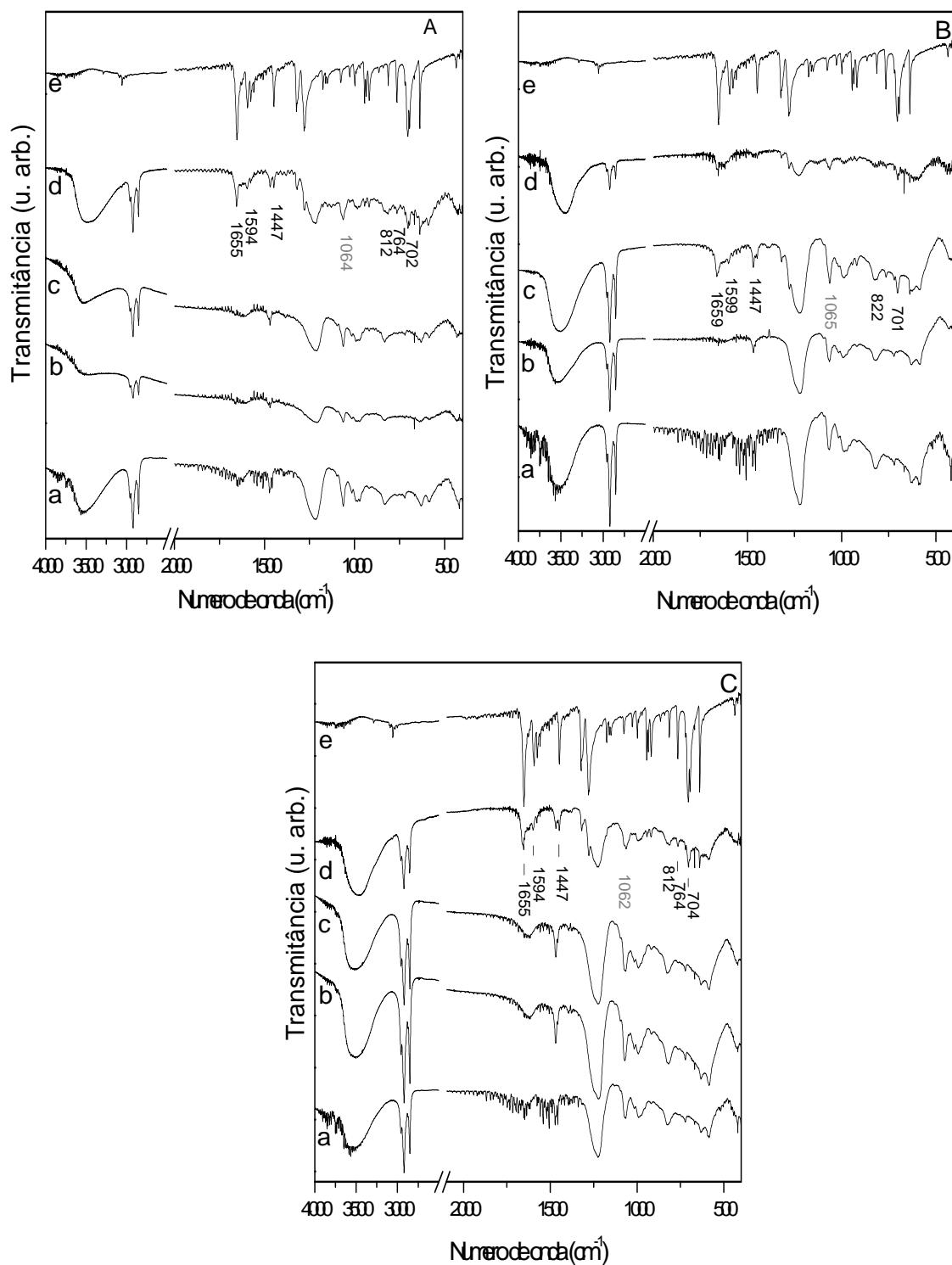


FIGURA 16 - ESPECTROS DE FTIR DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DA BENZOFENONA, UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS:  $Zn_xAl/DDS$  (a);  $Zn_xAl/DDSB(r)$  (b);  $Zn_xAl/DDSB(e)$  (c);  $Zn_xAl/DDSB(mc)$  (d) E BENZOFENONA (e); SENDO  $X=2$  [A];  $X=3$  [B] E  $X=4$  [C].

No espectro de FTIR da benzofenona (FIGURA 16-e) observa-se bandas de absorção em  $705\text{ cm}^{-1}$ ,  $765\text{ cm}^{-1}$  e  $813\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático. Em  $1594\text{ cm}^{-1}$  e  $1448\text{ cm}^{-1}$ , bandas referentes à deformação axial das ligações C=C do anel aromático, em  $1654\text{ cm}^{-1}$  à deformação axial de carbonila e em  $3087\text{-}2998\text{ cm}^{-1}$  à deformação axial de C-H aromático<sup>[113, 117]</sup>.

Nos outros produtos de adsolubilização não se pode observar as bandas características da benzofenona, isso se deve provavelmente a sua baixa concentração ou até mesmo, à grande intensidade das bandas dos ânions surfactantes. Entretanto, quando se compara os espectros de FTIR dos produtos de adsolubilização, por exemplo, Zn<sub>x</sub>Al/DDSB(e) (FIGURA 16-[B]c) em relação aos precursores Zn<sub>x</sub>Al/DDS (FIGURA 16-[B]a), observa-se uma diminuição das bandas na região entre  $2000$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos à rotação de moléculas de água.

A adsolubilização da benzofenona nos compostos Zn<sub>x</sub>Al/DDS e Zn<sub>x</sub>Al/DBS (FIGURA 17), é evidenciada pela absorção mais significativa na região do ultravioleta, visto que a absorção dos precursores em todo o espectro é muito pequena. É possível verificar nos espectros de DRUV-Vis dos compostos após a interação com a benzofenona duas bandas principais que compreendem as regiões de  $240\text{ - }300\text{ nm}$  e  $320\text{ - }370\text{ nm}$ . Georg e colaboradores estudaram os deslocamentos da benzofenona em solução aquosa, constatando duas bandas principais que compreendem as regiões de  $240\text{ - }300\text{ nm}$  e  $320\text{ - }370\text{ nm}$ , referentes às transições n-π\* e π-π\*, respectivamente<sup>[118]</sup>. Estudos mostram que a banda referente à transição π-π\* é mais sensível aos efeitos causados pelos solventes. O estado excitado é mais polar que o fundamental, consequentemente, é mais estabilizado por forças de dipolo-dipolo e dipolo-induzido. Portanto, a banda desloca-se para energias mais baixas (maior comprimento de onda) quando a polaridade do solvente aumenta, como resultado das interações de hidrogênio possíveis no meio mais polar<sup>[118, 119]</sup>.

No espectro dos produtos de adsolubilização (FIGURA 17-b,c,d), observa-se que a banda de absorção se desloca para menor comprimento de onda em relação a banda da benzofenona (FIGURA 17-e). Esses deslocamentos são distintos dos observados em solução, sugerindo que as moléculas de benzofenona estão interagindo no ambiente hidrofóbico interlamelar, não interagindo diretamente com as hidroxilas das lamelas. Os efeitos sobre as interações sofridas pela benzofenona, também, podem ser observados por meio da espectroscopia na região do infravermelho, uma vez que a banda característica de estiramento da carbonila é muito intensa e sensível a qualquer interação. Para a molécula planar (fase cristalina), o sistema π-conjugado é estendido para toda a molécula e número de onda do estiramento da carbonila é baixo ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ).

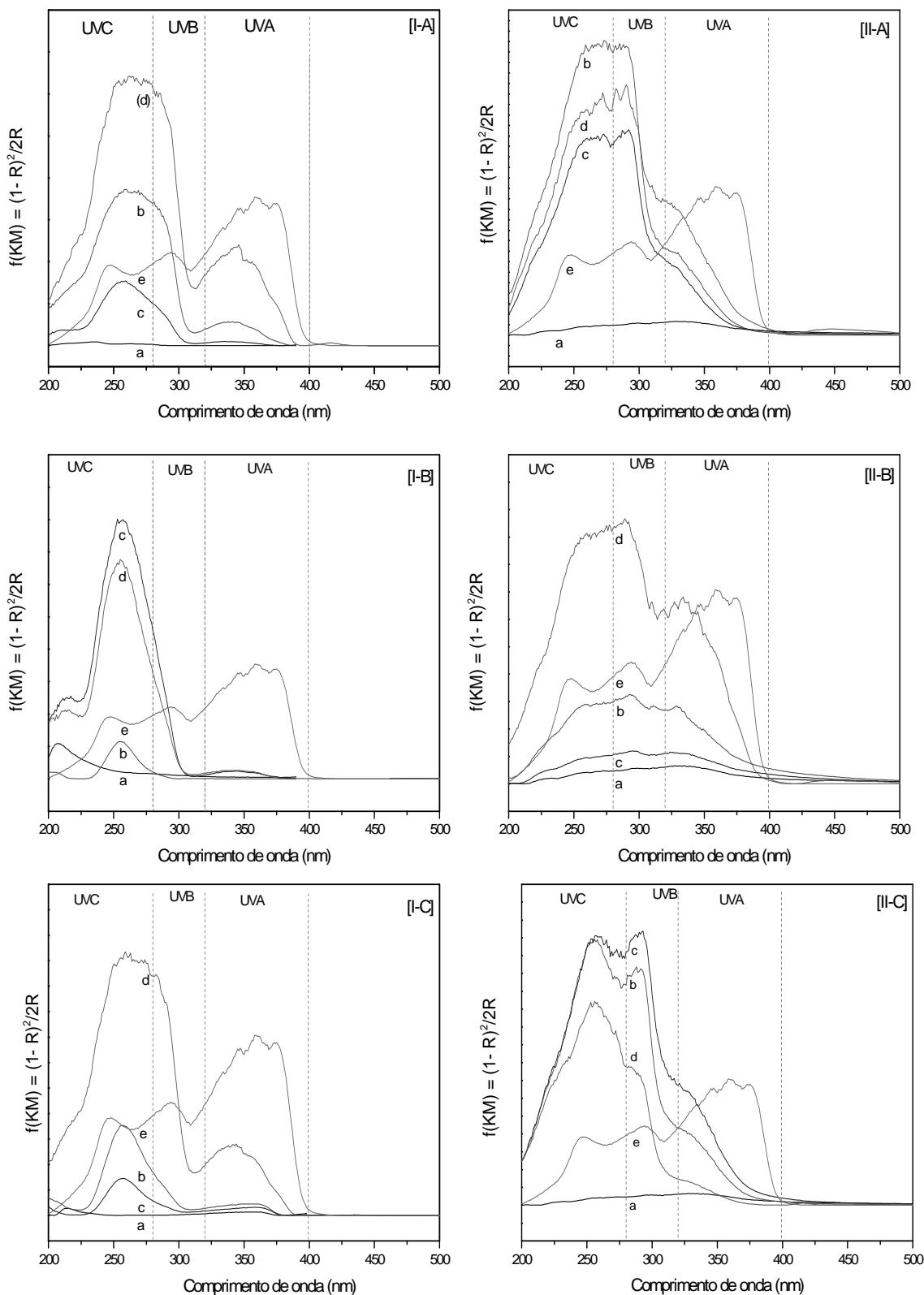


FIGURA 17 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DA BENZOFENONA, UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS:  $Zn_xAl/SUR$  (a);  $Zn_xAl/SURb(r)$  (b);  $Zn_xAl/SURb(e)$  (c);  $Zn_xAl/SURb(mc)$  (d) e BENZOFENONA (e); SENDO  $x=2$  [A];  $x=3$  [B] e  $x=4$  [C], SENDO SUR = DDS [I] E DBS [II].

Se o grupo carbonila está envolvido em interações fortes, como ligações hidrogênio, este efeito é parcialmente compensado, e a banda praticamente não altera sua posição no espectro<sup>[120]</sup>.

No entanto, quando a rotação é livre em torno da ligação C-(C=O) (quando a mesma está fundida, por exemplo), a molécula perde co-planaridade, o caráter de dupla ligação da carbonila é reforçado, e o deslocamento para maior número de onda é observado<sup>[120]</sup>.

Nos produtos de adsolubilização (FIGURA 16), não se observa alteração significativa na posição das bandas de C=O, no espectro de FTIR, confirmando a hipótese de que a benzofenona esteja interagindo com os surfactantes no espaço interlamelar do HDL.

Observando os espectros de DRUV-Vis dos compostos Zn<sub>2</sub>Al/DDSB(mc) (FIGURA 17-[I-A]d) e Zn<sub>2</sub>Al/DDSB(r) (FIGURA 17-[I-A]b), por exemplo, cuja quantidade de benzofenona corresponde a 9,09% e 1,77% da amostra total, observa-se que ambos compreendem grande parte da radiação UVA, UVB e UVC, independente da quantidade de benzofenona adsolubilizada, sendo esse resultado muito significativo, pois, embora a quantidade de absorvedor UV seja pequena, nota-se significativa absorção na região do ultravioleta, mostrando que a interação da benzofenona no ambiente hidrofóbico do HDL potencializa esse efeito.

Conforme observado ao longo deste trabalho, as diferenças entre os produtos Zn<sub>x</sub>Al/SURb(e) e Zn<sub>x</sub>Al/SURb(r), que tiveram sua reação realizada sob aquecimento convencional (mufla), para o produto Zn<sub>x</sub>Al/SURb(mc), cuja reação foi realizada no forno de micro-ondas, são significativas.

Essas diferenças vêm sendo muito discutidas, principalmente devido aos efeitos da radiação de micro-ondas que podem diminuir significativamente o tempo de reação e, até mesmo, reduzir os sub-produtos, muito relatados no caso das sínteses orgânicas. Esses são atribuídos aos efeitos térmicos, não-térmicos e específicos das radiações de micro-ondas<sup>[87, 121, 122]</sup>.

Os equipamentos de micro-ondas comerciais são geralmente projetados para operar sob freqüência constante no valor de 2,45 GHz, portanto, para esta frequência, o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas é a temperatura do sistema, que aumenta durante o aquecimento do material<sup>[122]</sup>.

Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o interior do material até sua superfície. Este tipo de transferência causa o aquecimento do material como um todo em um curto espaço de tempo. Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da

condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas. Uma característica marcante do aquecimento dielétrico é sua seletividade a certos tipos de materiais. No caso particular de misturas, o aquecimento preferencial de certos componentes pode resultar na formação de pontos quentes no interior da amostra, ou seja, regiões cuja temperatura é nitidamente superior à temperatura média da amostra [122, 123].

Portanto, esta forma peculiar de aquecimento pode ter sido responsável pelas diferenças observadas nos produtos  $Zn_xAl/SURb(mc)$ , sintetizados no forno de micro-ondas e utilizando outros métodos ( $Zn_xAl/SURb(r)$  e  $Zn_xAl/SURb(e)$ ). Além disso, confirma-se que os compostos das reações realizadas no forno de micro-ondas, independente do surfactante ou da proporção de metal, são os que apresentam maior quantidade de benzofenona retida, com absorções significativas na região do ultravioleta.

A fim de verificar a estabilidade dos hidróxidos duplos lamelares adsolubilizados com benzofenona irradiou-se as amostras por 2 horas, sendo coletados espectros de DRUV-Vis (FIGURA 18) com intervalos de 30 minutos. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), onde foram posicionados, a 10 cm de distância da mesma, o radiômetro e a amostra depositada sobre uma lâmina de vidro (FIGURA 19). A intensidade média observada foi de 1,2 mV/cm<sup>2</sup>.

O produto  $Zn_3Al/DDSb(r)$  mesmo após duas horas exposto a radiação permanece com a banda de absorção em 254 nm, ou seja, com um comportamento próximo ao de seu precursor. Entretanto, após irradiação observa-se que o mesmo apresenta absorção na região de 300 a 375 nm (região identificada com uma seta), fato também observado para os compostos  $Zn_2Al/DDSb(r)$  e  $Zn_2Al/DBSb(mc)$ .

Quando a benzofenona é analisada isoladamente, observa-se que após quinze minutos, a mesma apresenta-se incolor e no estado fundido e após 1h, o líquido apresenta-se amarelado. Após duas horas de irradiação, o líquido foi deixado à temperatura ambiente por 24h em um recipiente hermeticamente fechado e escuro até solidificar, coletou-se o espectro onde é possível verificar que o composto passa a absorver na região de 400 a 500 nm.

Não é observada mudança significativa no espectro de FTIR dos compostos após irradiação.

Por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que as partículas dos compostos  $Zn_xAl/DBS$  (FIGURA 20-a) formam aglomerados compactos devido às interações hidrofóbicas dos surfactantes e morfologia de empilhamento pouco porosa [105, 106]. Observa-se que após as reações de adsolubilização realizadas no forno de micro-ondas (FIGURA 20-b,c), os produtos apresentam uma

superfície mais homogênea e não porosa, já quando a reação é realizada na presença de éter etílico, observa-se que os produtos apresentam uma superfície mais irregular com a presença de poros (FIGURA 20-d,e).

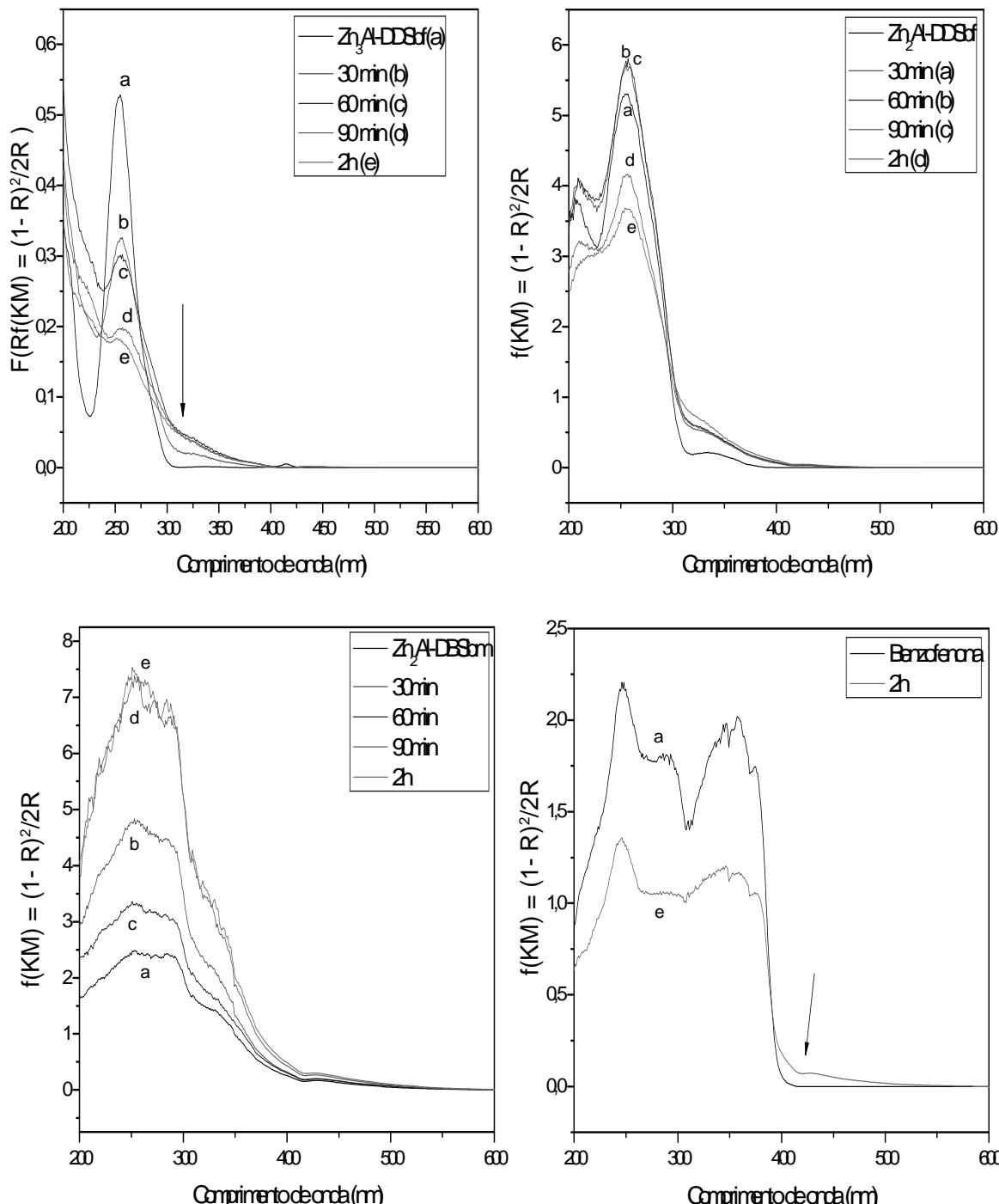


FIGURA 18 – ESPECTRO DE DRUV-Vis DOS SÓLIDOS:  $Zn_3Al/DDSb(r)$ ,  $Zn_2Al/DDSb(r)$ ,  $Zn_2Al/DDSb(mc)$  e BENZOFENONA (a), APÓS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA DURANTE 30 min (b); 60min (c); 90 min (d); 2h (e).

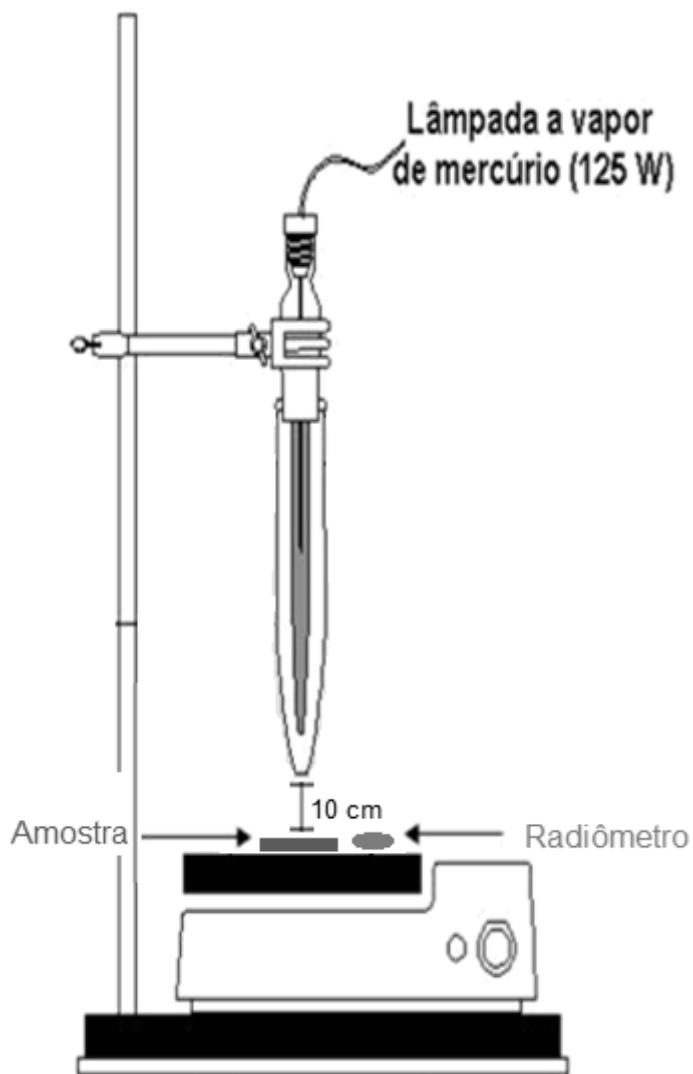


FIGURA 19 - ESQUEMA PARA ENSAIO DE DEGRADAÇÃO USANDO LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO DE 125 W (SEM O BULBO PROTETOR), RADIÔMETRO E AMOSTRA POSICIONADA A 10 CM DE DISTÂNCIA.

No composto Zn<sub>4</sub>Al/DDSB(e), também é possível verificar estruturas como se fossem lenços, “band-like”, ancorados à superfície do HDL, conforme verificado por Pavan [124].

Os mapas químicos (FIGURA 21) permitem verificar que na região pela qual predominam os “lenços” não se observa significativa quantidade dos elementos zinco e alumínio, em contrapartida, verifica-se a presença de enxofre, concluindo-se que os lenços são formados pelo surfactante dodecilsulfato. A formação de estruturas na forma de lenços se deve, provavelmente, à presença de solvente que favorece a solubilização e, posteriormente, à cristalização do surfactante. Em suma, os compostos adsolubilizados com benzofenona apresentaram significativa absorção na região do ultravioleta e não se mostraram irritantes e alergênicos.

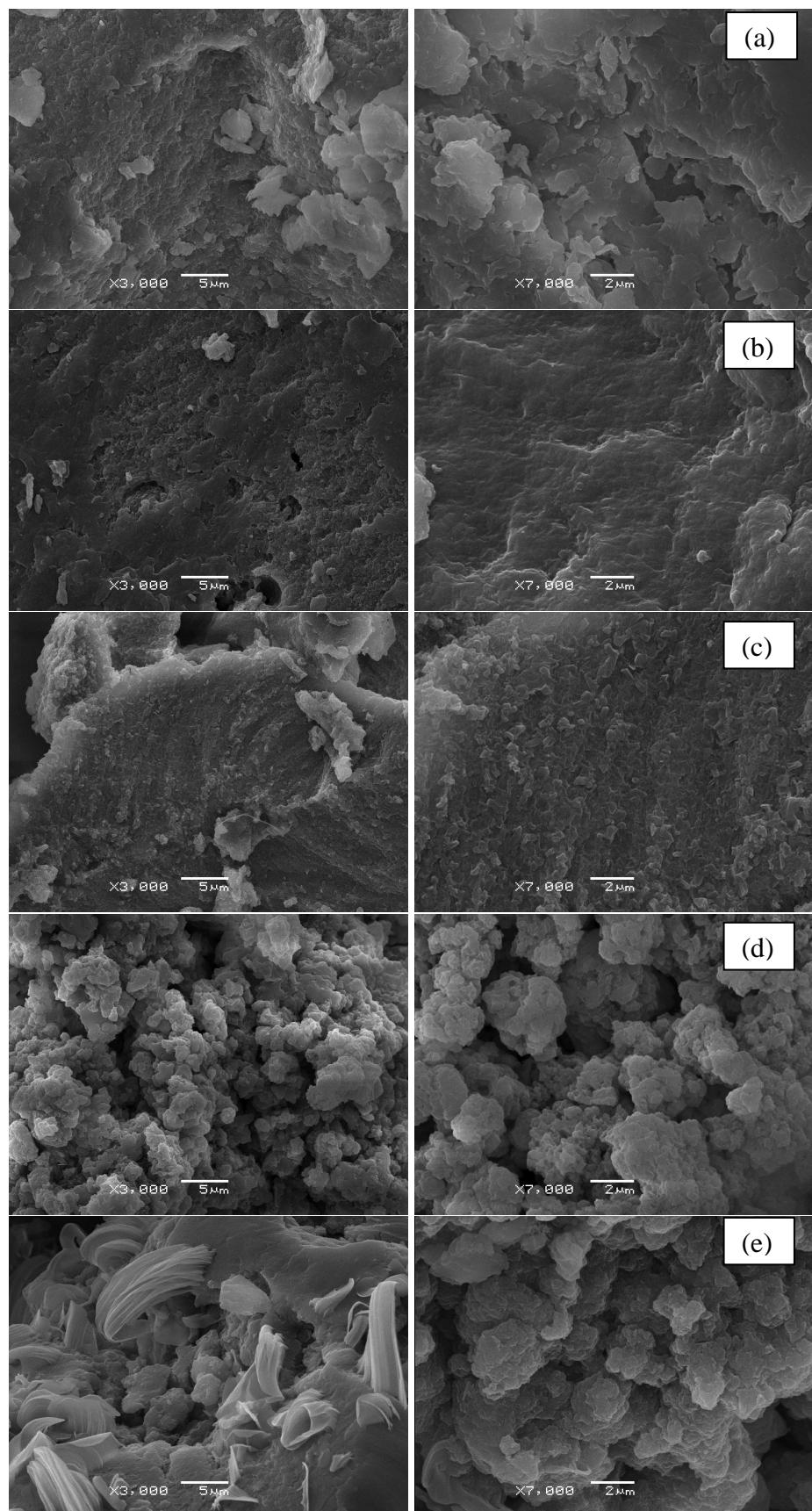


FIGURA 20 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS: Zn<sub>2</sub>Al/DBS (a); Zn<sub>3</sub>Al/DBSb(mc) (b); Zn<sub>2</sub>Al/DDSb(mc) (c); Zn<sub>3</sub>Al/DDSb(e) (d) e Zn<sub>4</sub>Al/DDSb(e) (e).

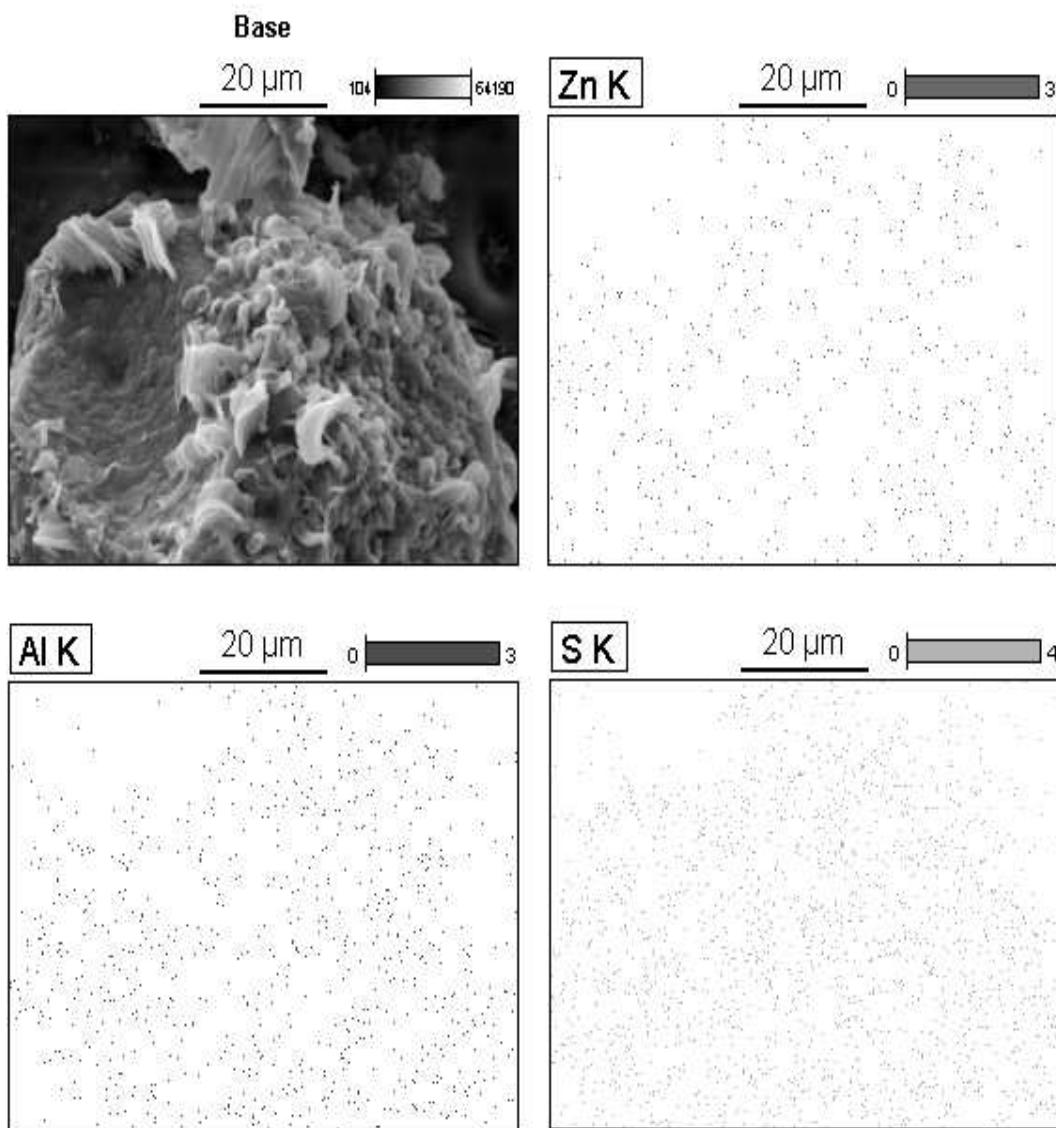


FIGURA 21 - MAPAS QUÍMICOS PARA Zn, Al E S, MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DE DIFERENTES ELEMENTOS.

Com isso, os compostos de adsolubilização revelaram-se interessantes alternativas para a obtenção de produtos voltados para a proteção solar.

Foram feitos testes com mais três compostos orgânicos; salicilato de 2-etyl-hexila (ehs), 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila (ehmc) e cinamato de etila (ec).

Pode-se observar, por meio da técnica de difratometria de raios X, que após a adsolubilização dos compostos salicilato de 2-etyl-hexila, 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila e cinamato de etila, tanto com aquecimento convencional quanto com micro-ondas, a maioria dos produtos apresentou boa cristalinidade com picos de difração bem definidos.

Os compostos  $Zn_3Al/DDSehmc(mc)$  (FIGURA 22-[II-B]c),  $Zn_3Al/DDSec(mc)$  (FIGURA 22-[II-B]e) e  $Zn_3Al/DDSehs(mc)$  (FIGURA 22-[II-B]g) apresentaram uma diminuição significativa em sua cristalinidade, entretanto o composto  $Zn_4Al/DDSehmc(mc)$  (FIGURA 22-[II-C]c) apresentou aumento da sua cristalinidade.

A distância basal média dos produtos de adsolubilização, referente aos precursores  $Zn_2Al/DDS$ ,  $Zn_3Al/DDS$  e  $Zn_4Al/DDS$  não é alterada significativamente (TABELA 5) sendo de aproximadamente 26 Å, exceto para o composto  $Zn_4Al/DDSec(r)$  cuja distância basal é de 32 Å (FIGURA 22-[II-C]d).

O mesmo apresenta uma fase contaminante (\*), também observada nos compostos  $Zn_4Al/DDSehmc(r)$ ,  $Zn_4Al/DDSehs(r)$  e  $Zn_4Al/DDSehs(mc)$ .

Nos produtos da interação com os  $Zn_xAl/DBS$ , a distância basal média não é alterada significativamente, exceto para os compostos  $Zn_2Al/DBSehmc(mc)$  (FIGURA 22),  $Zn_3Al/DBSehmc$  (FIGURA 22-[I-B]b),  $Zn_3Al/DBSehmc(mc)$  (FIGURA 22-[I-B]c),  $Zn_3Al/DBSec(r)$  (FIGURA 22-[I-B]d) e  $Zn_3Al/DBSehs(r)$  (FIGURA 22-[I-B]f), que apresentam um aumento superior a 1 Å. Esse aumento pode ser atribuído à presença dos compostos orgânicos adsolubilizados no espaço interlamelar, conforme verificado por FTIR e DRUV-Vis.

TABELA 5 - DISTÂNCIA BASAL (Å) DOS COMPOSTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO:

	2:1	3:1	4:1		2:1	3:1	4:1
$Zn_xAl/DDS$	26,2	26,5	26,4	$Zn_xAl/DBS$	30,4	30,0	30,6
$Zn_xAl/DDSehmc(r)$	25,8	25,6	26,3	$Zn_xAl/DBSehmc(r)$	30,4	31,1	30,6
$Zn_xAl/DDSehmc(mc)$	26,5	26,5	26,2	$Zn_xAl/DBSehmc(mc)$	31,5	31,4	31,2
$Zn_xAl/DDSec(r)$	26,0	26,0	32,1	$Zn_xAl/DBSec(r)$	30,5	31,2	31,1
$Zn_xAl/DDSec(mc)$	26,3	25,0	27,1	$Zn_xAl/DBSec(mc)$	31,1	30,5	30,8
$Zn_xAl/DDSehs(r)$	25,8	25,7	26,5	$Zn_xAl/DBSehs(r)$	30,5	31,8	31,0
$Zn_xAl/DDSehs(mc)$	26,0	26,1	26,3	$Zn_xAl/DBSehs(mc)$	30,7	30,4	31,1

No espectro de FTIR do cinamato de etila (FIGURA 23-g) é possível verificar bandas características dos modos vibracionais de éster; em 1713 cm<sup>-1</sup> atribuído a carbonila  $\nu(C=O)$  de éster  $\alpha,\beta$ -insaturado; e uma banda em 1176 cm<sup>-1</sup> característica de  $\nu(C-O)$ . Em 1203 cm<sup>-1</sup> têm-se uma banda referente à conjugação de aromáticos com a dupla ligação da molécula.

Observam-se também modos vibracionais de metila  $\nu(C-H)$  em 2983 e 2873 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(C-H)$  em 1477 cm<sup>-1</sup>, de metíleno  $\nu(C-H)$  em 2937,  $\delta(C-H)$  em 1463 cm<sup>-1</sup>, de aromáticos  $\nu(C-H)$  em 3085 e 3062 cm<sup>-1</sup> e  $\delta(C-H)$  fora do plano em 768 e 712 cm<sup>-1</sup>.

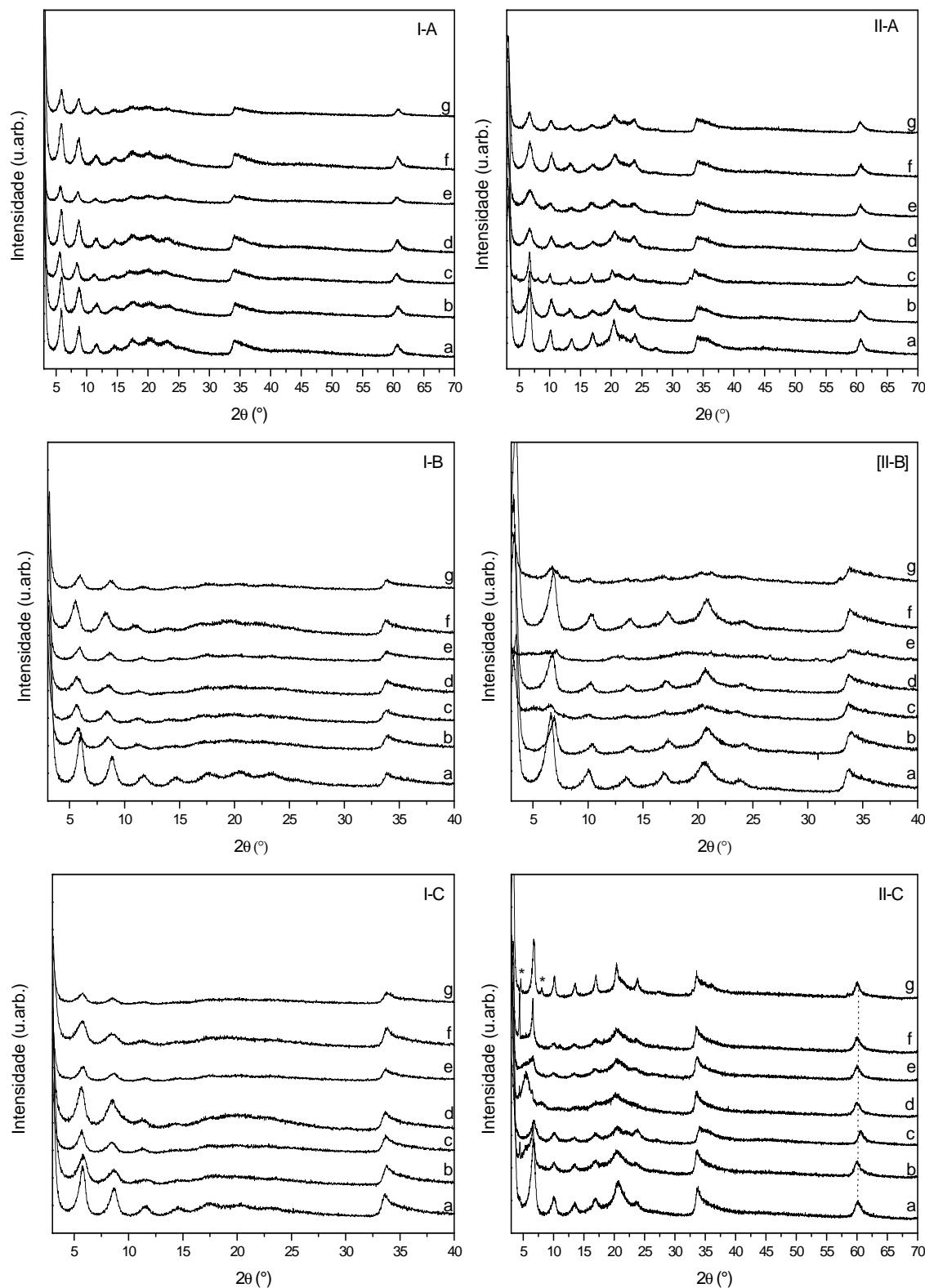
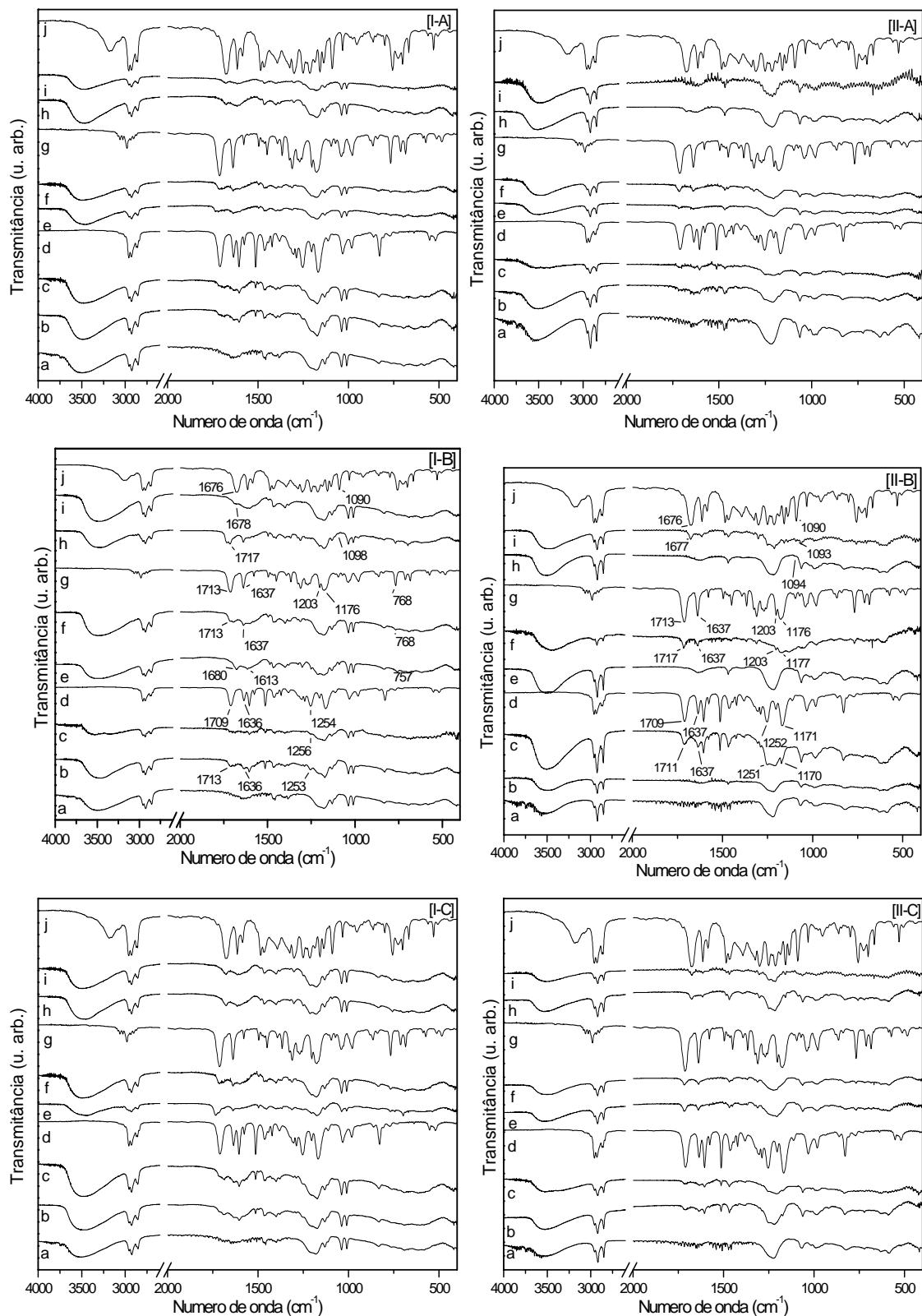


FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO UV.  $Zn_xAl/SUR$  (a),  $Zn_xAl/SURehmc(r)$  (b),  $Zn_xAl/SURehmc(mc)$  (c),  $Zn_xAl/SURec(r)$  (d),  $Zn_xAl/SURec(mc)$  (e),  $Zn_xAl/SURehs(r)$  (f) e  $Zn_xAl/SURehs(mc)$  (g), onde, SUR: [I] = DBS e [II] = DDS e a razão molar (x): A = 2; B = 3 e C = 4.



**FIGURA 23 - ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS.**  
 $Zn_xAl/SUR$  (a),  $Zn_xAl/SUREhmc(r)$  (b),  $Zn_xAl/SUREhmc(mc)$  (c), ehmc (d),  $Zn_xAl/SURec(r)$  (e),  $Zn_xAl/SURec(mc)$  (f), ec (g),  $Zn_xAl/SUREhs(r)$  (h),  $Zn_xAl/SUREhs(mc)$  (i) e ehs (j), onde, SUR: [I] = DBS e [II] = DDS e a razão molar (x): A = 2; B = 3 e C = 4.

Também foram verificados modos vibracionais de grupos olefínicos  $\nu(\text{C-H})$  em  $3029 \text{ cm}^{-1}$ , deformação angular fora do plano de C-H em  $981 \text{ cm}^{-1}$ , no plano em  $1313 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{C=C})$  em  $1637 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[89, 113]</sup>. Para o 4-metoxicinamato de 2-etil-hexila, FIGURA 23-d, foram observadas bandas similares às do EC, entretanto, as mesmas apresentam pequenos deslocamentos: em  $1709 \text{ cm}^{-1}$  têm-se uma banda característica de carbonila de éster, em  $1251 \text{ cm}^{-1}$  de C=C do anel aromático, em  $1637 \text{ cm}^{-1}$  a banda correspondente aos grupamentos  $\nu(\text{C=C})$  de ésteres  $\alpha, \beta$  insaturados e em  $1170 \text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(\text{C-O})$ , indicando os principais grupamentos cromóforos do ehmc responsáveis pela absorção na região do UV<sup>[113, 117]</sup>.

Nos produtos de adsolubilização cujo composto orgânico utilizado foi o ehmc, pode-se observar bandas características do mesmo, por exemplo, na região de  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , têm-se uma banda característica de carbonila de éster em todos os compostos  $\text{Zn}_x\text{Al}/\text{DBSehmc(r)}$  (FIGURA 23-[I]b,c). Já para os compostos pela qual o surfactante é o DDS, só são observadas bandas nos compostos  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{DDSehmc(mc)}$  (FIGURA 23-[II-B]c),  $\text{Zn}_4\text{Al}/\text{DDSehmc(r)}$  (FIGURA 23-[II-C]b) e  $\text{Zn}_4\text{Al}/\text{DDSehmc(mc)}$  (FIGURA 23-[II-C]c), entretanto, a técnica de DRUV-Vis evidencia a presença do composto orgânico neutro em todos os compostos, como mostrado a seguir.

O mesmo foi observado quando se utilizou para a adsolubilização o cinamato de etila, não sendo possível verificar bandas do ec apenas no produto de adsolubilização  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{DDSec(r)}$  (FIGURA 23-[II-B]-e).

O composto  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{DBSec(r)}$  (FIGURA 23-[I-B]e) apresentou deslocamento significativo de suas bandas. A banda de carbonila de éster, por exemplo, encontra-se em  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , e em  $1613 \text{ cm}^{-1}$  a de  $\nu(\text{C=C})$  de cadeia alifática. Como as bandas características dos surfactantes encontram-se inalteradas e as bandas do cinamato de etila sofreram deslocamento para menor número de onda, acredita-se que o processo de adsolubilização do ec seja favorável resultando em uma menor energia do sistema.

Por outro lado, observa-se que as bandas referentes ao salicilato de 2-etil-hexila no composto  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{DBSehs(r)}$  (FIGURA 23-[I-B]h) apresentam deslocamento significativo para maior número de onda, sendo possível verificar uma banda intensa referente ao estiramento do grupo carbonila (C=O) em  $1717 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto no espectro do salicilato de 2-etil-hexila puro (FIGURA 23-j) a mesma é verificada em  $1636 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro do composto orgânico ehs, também é caracterizado por uma banda em  $3180 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo OH fenólico, por estiramentos da ligação C-H dando origem a uma série de absorções na região entre  $2800$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e pela banda em  $1090 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à ligação C-O<sup>[125, 126]</sup>.

Os deslocamentos observados nos espectros vibracionais na região do infravermelho são ratificados pelas medidas de DRUV-Vis (FIGURA 24). O composto Zn<sub>3</sub>Al/DBSehs(r) (FIGURA 24-[I-C]d) pelo qual teve suas bandas de FTIR deslocadas para maior número de onda; no espectro de DRUV-Vis, sua banda compreende uma região de menor comprimento de onda (maior energia) em relação ao ehs puro (FIGURA 24-[I-C]h).

O composto Zn<sub>3</sub>Al/DBSec(r), cujas bandas de FTIR foram deslocadas para menor número de onda, apresentou sua banda de DRUV-Vis (FIGURA 24-[I-B]) compreendendo maior comprimento de onda em relação ao cinamato de etila puro (FIGURA 24-[I-B]h)<sup>[89]</sup>. Este comportamento foi observado também para os outros produtos de adsolubilização cujo surfactante é o DBS, exceto o Zn<sub>4</sub>Al/DBSec(r) (FIGURA 24-[I-B]f).

Entretanto, a absorção dos compostos adsolubilizados com cinamato de etila cujo precursor é o Zn<sub>x</sub>Al/DDS (FIGURA 24-[II-B]) compreende somente a região do ultravioleta C e B, com máximos a absorção em 220 nm e 265 nm, sendo este fato verificado por Del Hoyo e colaboradores, que adsorveram cinamato de etila em montmorilonita e também verificaram deslocamentos para menores comprimentos de onda<sup>[89]</sup>.

Os Zn<sub>x</sub>Al/SUR após a interação com o 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila (ehmc) apresentaram significativa absorção na região do ultravioleta compreendendo as regiões de 200 a 360 nm, características do ehmc (FIGURA 24-[I-A]h)<sup>[127, 128]</sup>.

O espectro do salicilato de 2-etyl-hexila (ehs), compreende toda a região do UVC, UVB e parte do UVA (FIGURA 24-[II-C]h). Verifica-se que após a adsolubilização, as bandas dos compostos Zn<sub>4</sub>Al/DDSehs(mc) (FIGURA 24-[II-C]g), Zn<sub>4</sub>Al/DDSehs(r) (FIGURA 24-[II-C]f), Zn<sub>2</sub>Al/DDSehs(r) (FIGURA 24-[II-C]b) e Zn<sub>2</sub>Al/DDSehs(mc) (FIGURA 24-[II-C]c), compreendem regiões de maiores comprimentos de onda em relação ao ehs puro (FIGURA 24-[II-C]h), como observado, também, para os compostos Zn<sub>2</sub>Al/DBSec(r) e Zn<sub>3</sub>Al/DBSec(r).

Estes efeitos podem ser interpretados com base no confinamento espacial das espécies aniônicas no espaço interlamelar dos hidroxissais, pela qual se deve considerar interações intramoleculares (atração eletrostática, ligações hidrogênio e forças de van der Waals)<sup>[93, 129]</sup>.

Com a finalidade de verificar a interação do surfactante com o composto orgânico neutro (ec, ehmc e ehs), coletaram-se os espectros de excitação e emissão dos compostos de adsolubilização (FIGURA 25). Nos espectros de excitação dos compostos adsolubilizados com salicilato de 2-etyl-hexila, verificam-se bandas intensas com máximo de absorção em 345 nm, para os produtos Zn<sub>2</sub>Al/DDSehs(mc), Zn<sub>3</sub>Al/DDSehs(mc) e Zn<sub>4</sub>Al/DDSehs(mc) (FIGURA 25-[I]a,b,c), respectivamente.

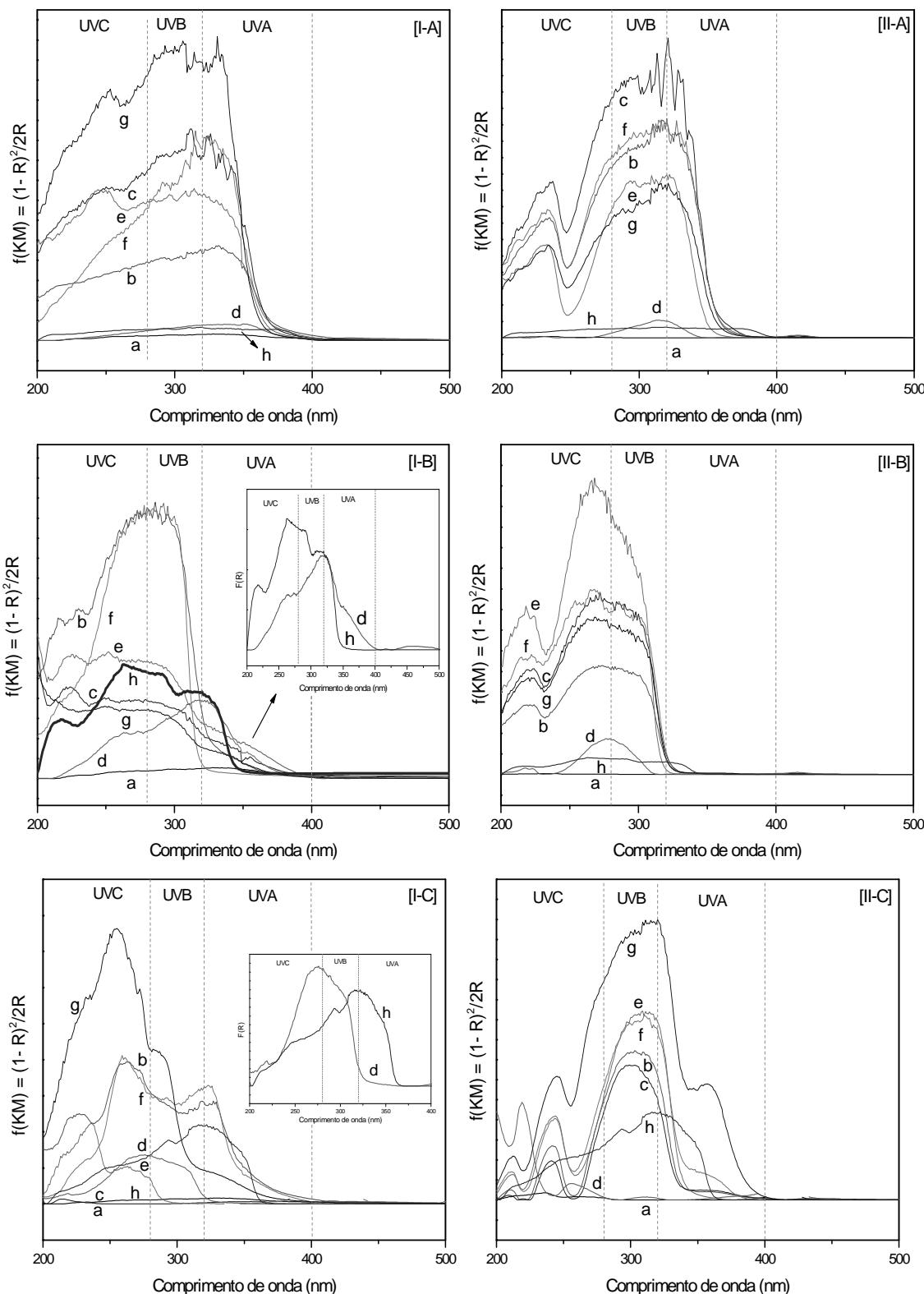


FIGURA 24 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS  $Zn_xAl/SUR$  (a),  $Zn_2Al/SURy(r)$  (b),  $Zn_2Al/SURy(mc)$  (c),  $Zn_3Al/SURy(r)$  (d),  $Zn_3Al/SURy(mc)$  (e),  $Zn_4Al/SURy(r)$  (f) e  $Zn_4Al/SURy(mc)$  (g), ONDE, SUR: [I] = DBS E [II] = DDS e Y (h) É O COMPOSTO ORGÂNICO ADSOLUBILIZADO: A = ehmc; B = ec e C = ehs.

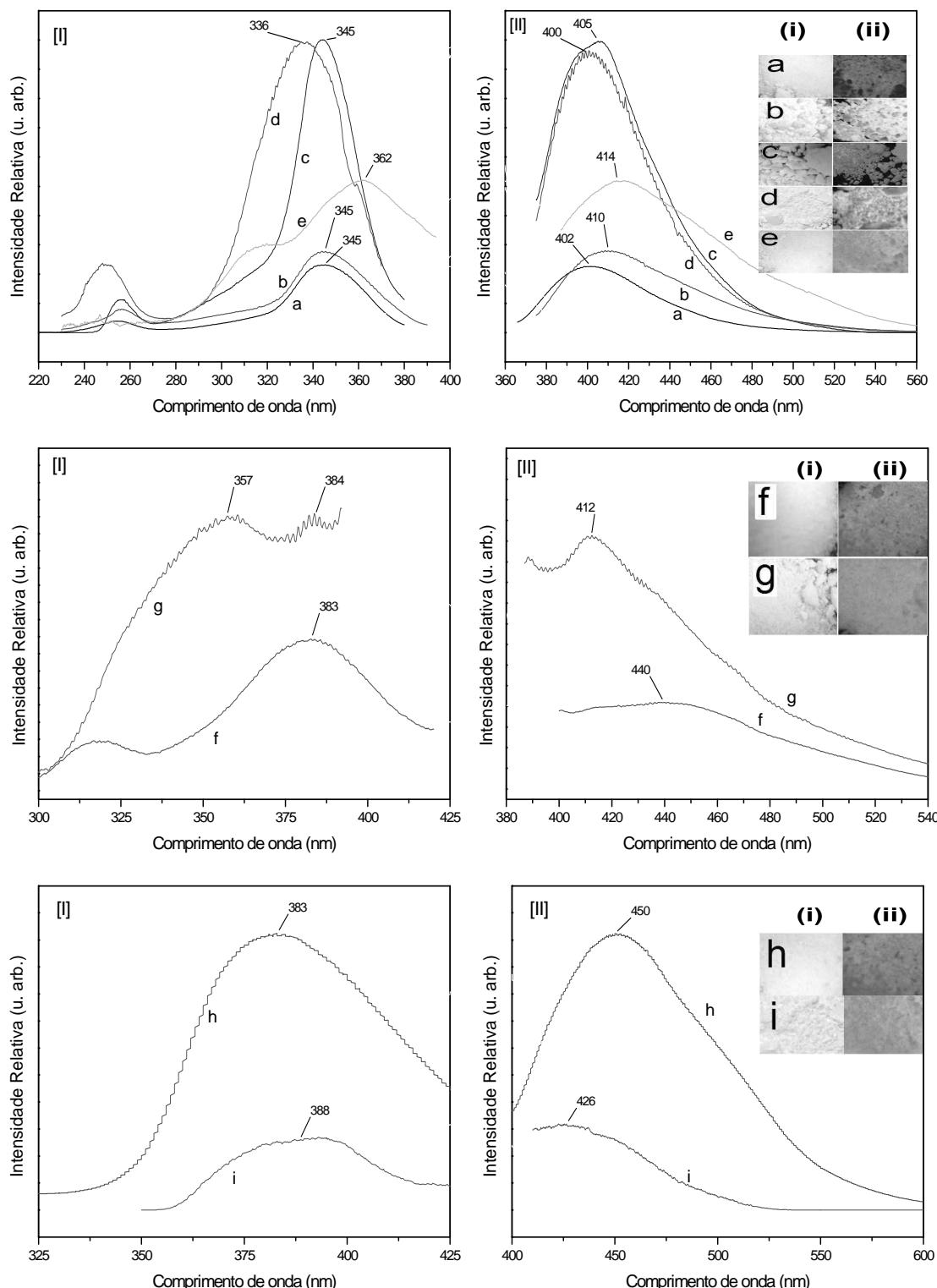


FIGURA 25 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO [I] E EMISSÃO [II] DOS SÓLIDOS;  $Zn_2Al/DDSehs(mc)$  (a);  $Zn_3Al/DDSehs(mc)$  (b);  $Zn_4Al/DDSehs(mc)$  (c);  $Zn_3Al/DDSehs(r)$  (d);  $Zn_4Al/DBSehs(mc)$  (e);  $Zn_3Al/DBSec(mc)$  (f);  $Zn_3Al/DDSec(mc)$  (g);  $Zn_4Al/DBSehm(m)$  (h);  $Zn_4Al/DDSehm(m)$  (i). INSERIDO TÊM-SE AS FOTOGRAFIAS DOS COMPOSTOS; SEM (i), E SOB (ii) EXPOSIÇÃO À LUZ UV (365 nm).

Quando comparados as matrizes com o surfactante DDS em relação à matriz com o DBS ou, até mesmo, o tipo de aquecimento (micro-ondas para forno convencional) deslocamentos de 17 e 9 nm são observados. As bandas são observadas com máximos de absorção em 362 e 336 nm (FIGURA 25-[I]e,f) para os compostos Zn<sub>4</sub>Al/DBSehs(mc) e Zn<sub>3</sub>Al/DDSehs(r), respectivamente.

A banda com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 345 nm corresponde à transição do estado fundamental para o estado excitado S<sub>1</sub>n,π\* do grupo –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH e a banda de emissão com  $\lambda_{\text{máximo}}$  em 403 nm é referente à transição do T<sub>1</sub>n,π\* para o estado fundamental [130]. No espectro de emissão verificam-se bandas intensas com máximos em 402, 410, 405, 400 e 414 nm para os compostos Zn<sub>2</sub>Al/DDSehs(mc), Zn<sub>3</sub>Al/DDSehs(mc), Zn<sub>4</sub>Al/DDSehs(mc), Zn<sub>3</sub>Al/DDSehs(r) e Zn<sub>4</sub>Al/DBSehs(mc) (FIGURA 25-[II]a,b,c,d,e), respectivamente.

Para os compostos adsolubilizados com cinamato de etila (Zn<sub>3</sub>Al/DBSec(mc) e Zn<sub>3</sub>Al/DDSec(mc)) e 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila (Zn<sub>4</sub>Al/DBSehm(m) e Zn<sub>4</sub>Al/DDSehm(m)) os espectros de excitação apresentam bandas com máximo de absorção em 383, 357, 383 e 388 nm (FIGURA 25-[II]f,g,h,i), respectivamente.

As bandas de emissão apresentam seus máximos em 440, 412, 450 e 426 nm (FIGURA 25-[II]f,g,h,i). Esses deslocamentos sugerem a interação entre o composto orgânico e o surfactante, confirmando a adsolubilização no ambiente interlamelar. As alterações no espectro de fluorescência destas amostras foram adicionalmente demonstradas por suas fotografias com irradiação de luz UV (FIGURA 25).

Observando os resultados obtidos e outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo [75, 78, 99, 131], foi possível verificar que o confinamento das moléculas ou, até mesmo, interações com a matriz lamelar podem alterar显著mente as propriedades ópticas dos compostos, com absorções compreendendo maior comprimento de onda, sendo esse fato importante devido à busca incessante por absorções abrangendo toda a região do ultravioleta.

Com a finalidade de verificar a influência da matriz lamelar, resolveu-se estudar a adsolubilização das moléculas neutras absorvedoras de radiação ultravioleta nos hidroxissais de zinco. O metal utilizado foi o zinco uma vez que já se emprega óxido de zinco como filtro inorgânico em cremes de proteção solar.

#### 4.2 – HIDROXISSIONAIS LAMELARES INTERCALADOS COM SURFACTANTES UTILIZADO PARA ADSOLUBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ABSORVEDORAS DE UV.

Foram sintetizados os HSL intercalados com surfactantes para posterior utilização nas reações de adsolubilização.

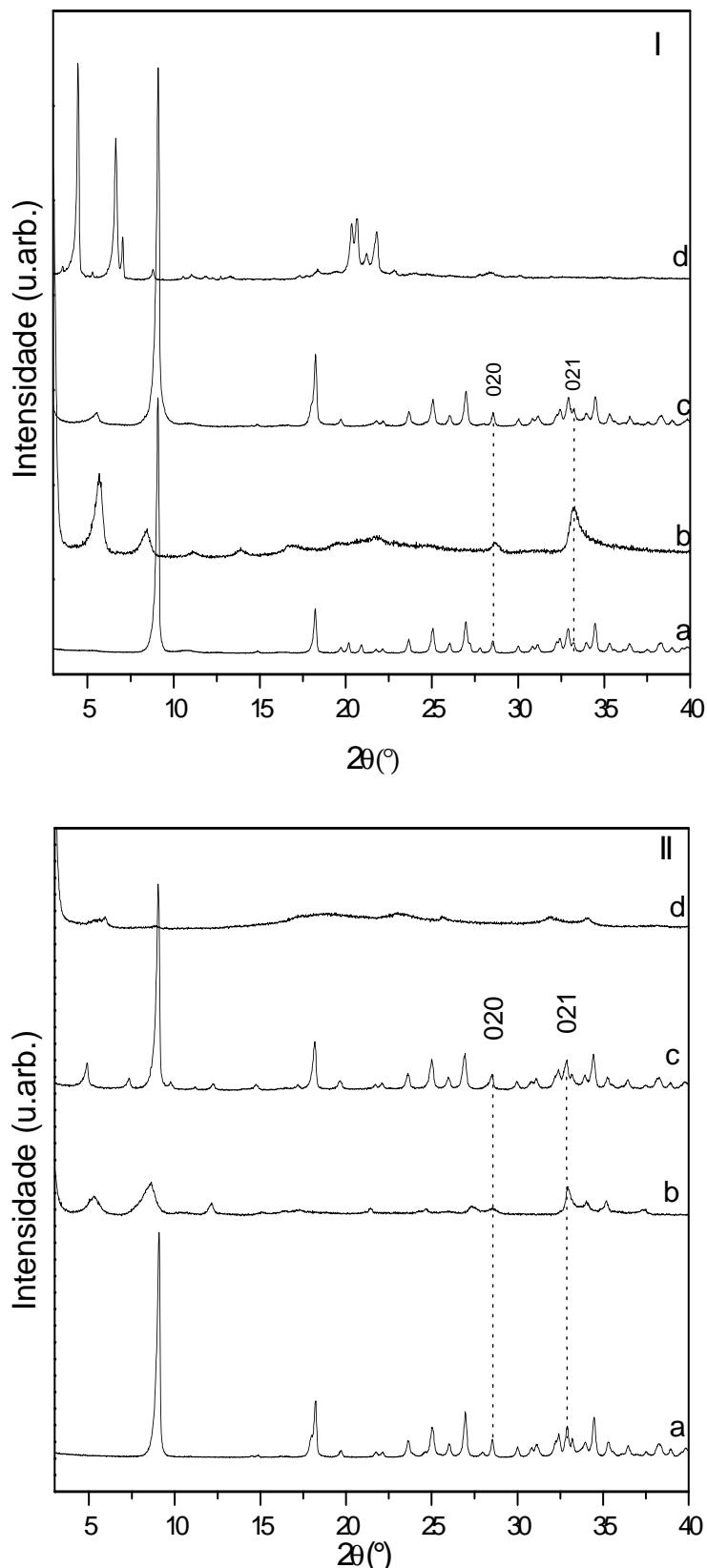


FIGURA 26 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS, HIDROXINITRATO DE ZINCO (HNZ) (a), HSL-DDS(CO-PRECIPITAÇÃO) (b), HSL-DDS (TROCA IÔNICA) (c), DODECILSULFATO DE SÓDIO (d) [I] e HNZ (a), HSL-DBS (CO-PRECIPITAÇÃO) (b), HSL-DBS (TROCA IÔNICA) (c) E DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO (d) [II].

O padrão de difração de raios X (FIGURA 26-a) do composto proveniente da precipitação alcalina confirma a formação da fase cristalina do hidroxinitrato de zinco,  $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , identificada pela ficha 24-1460 do JCPDS.

O difratograma de raios X apresenta um pico intenso, referente ao plano (200) da estrutura monoclinica, cujo espaçamento basal é de 9,77 Å e o espaço interlamelar corresponde à presença das duas camadas de tetraedros de zinco em lamelas adjacentes.

A altura do tetraedro, de 2,6 Å, foi calculada a partir dos dados cristalográficos da literatura<sup>[54]</sup>, sendo 1,95 Å o comprimento da ligação Zn-O e a média dos ângulos é de 108° (FIGURA 27-A), pela lei dos cossenos chega-se ao valor de 3,16 Å. Sabendo-se que a altura H do tetraedro é o cateto do triângulo retângulo mostrado na FIGURA 27-B, tem-se que a altura do tetraedro é igual a 2,6 Å.

A reação de troca iônica do nitrato, proveniente do hidroxinitrato de zinco, com o ânion dodecilsulfato e dodecilbenzenosulfonato foi confirmada pelo aumento da distância basal de 9,77 Å do HNZ (FIGURA 26-a) para 31,9 Å (FIGURA 26-[I]c) e para 36,1 Å (FIGURA 26-[II]d), respectivamente. Nota-se que nos produtos de intercalação ocorre uma mistura de duas fases, entre o HNZ puro e o mesmo intercalado com os surfactantes. Devido a essa observação utilizou-se também para a síntese, o método de co-precipitação, no qual o hidroxissal é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos. Ao contrário da troca iônica (método indireto), pela qual um hidroxissal precursor é preparado por um dos métodos de síntese direta e, posteriormente, tem se ânion interlamelar substituído pelo ânion de interesse<sup>[87]</sup>.

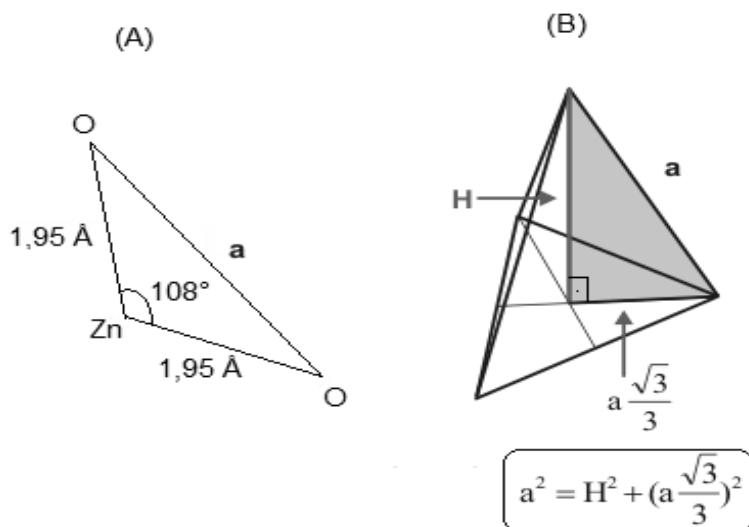


FIGURA 27 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO TETRAEDRO DE ZINCO: DOS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (A) E DO TRIÂNGULO RETÂNGULO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA ALTURA (B).

Por meio dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos, HSL/DDS (FIGURA 26-[I]) e HSL/DBS (FIGURA 26-[II]), foi possível observar que os mesmos apresentam apenas uma fase e as respectivas distâncias basais são de 31 e 33 Å. Esses valores condizem com o esperado, visto que o tamanho do ânion DDS é de 17,3 Å<sup>[85]</sup>, somado à espessura da lamela (4,8 Å) e aos dois tetraedros (2,6 Å x 2)<sup>[78]</sup>, chega-se ao valor de 27,3 Å, mostrando que tem-se uma camada do ânion DDS e que esses íons encontram-se sobre os tetraedros, fato observado também para o composto HSL/DBS. Sendo o espaço interlamelar médio ocupado pelo DBS de 21,8 Å, conforme discutido anteriormente, e considerando que o ânion se encontra sobre o tetraedro, o valor estimado é de 31,8 Å. A diferença observada entre o valor obtido e o valor estimado para esses compostos pode ser atribuída à presença de moléculas de água, inclinação da molécula do surfactante ou, até mesmo, a forma com que os ânions acomodam-se no espaço interlamelar, uma vez que a orientação dos surfactantes, nesses casos, é constituída por duas monocamadas semi-interpenetrantes, conforme esquema mostrado na FIGURA 28.

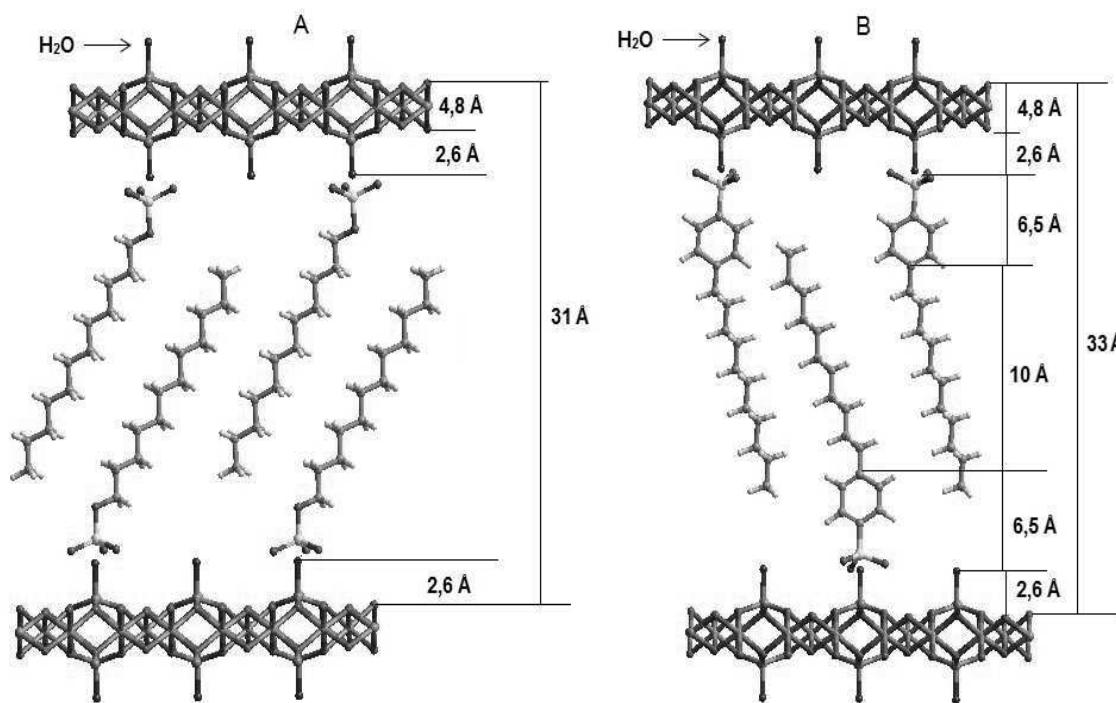


FIGURA 28 - ESQUEMA DE INTERCALAÇÃO DO ÂNION DODECILSULFATO (A) E DODECILBENZENOSULFONATO (B) ENTRE AS LAMELAS DE UM HIDROXISSAL LAMELAR (ELABORADO COM AUXILIO DO SOFTWARE HYPERCHEM<sup>TM</sup><sup>[97]</sup>).

Embora os produtos da síntese de co-precipitação apresentem uma distância basal significativamente maior do que o hidroxinitrato de zinco, por exemplo, observa-se que houve a manutenção da estrutura do mesmo, visto que estão presentes os picos

não-basais (020) e (021), característico da estrutura da lamela do hidroxinitrato de zinco ( $Zn_5(OH)_8^{+2}$ ) [78, 112]. Além disso, observa-se que o produto permanece com uma estrutura lamelar devido à presença dos picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (h00). Os picos basais apresentam uma distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 15° (em 2θ).

Para as reações de adsolubilização foram utilizados apenas os produtos de coprecipitação. Nos produtos da interação com a benzofenona, observam-se que os valores da distância basal como o de 32,12 Å, 32,60 Å, 31,33 Å, (FIGURA 29-[I]b,c,d) e 34,37 Å, 34,11 Å, 34,39 Å (FIGURA 29-[II]b,c,d), nos produtos HSL/SURb(r), HSL/SURb(e) e HSL/SURb(mc) são superiores aos de seus precursores HSL/DDS (FIGURA 29-[II]a) e HSL/DBS (FIGURA 29-[II]a), respectivamente.

Os resultados da adsolubilização em forno de micro-ondas para as matrizes dos hidróxidos duplos lamelares apresentaram bons resultados. Devido a isso, os materiais preparados com matrizes de hidroxissais de zinco, foram sujeitados a um maior tempo sob radiação micro-ondas, uma vez que poderia melhorar as propriedades dos mesmos. Entretanto, verificou-se que os produtos HSL/DDSb(mc), após 3 minutos e 4 minutos, apresentam sinais característicos de óxido de zinco na região entre 30 e 40°, oriundos da decomposição do hidroxissal.

Por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FIGURA 30), não foi possível comprovar a adsolubilização, uma vez que os espectros de FTIR dos produtos não apresentam bandas características da benzofenona, sendo, portanto, similares aos dos sólidos precursores, HSL/DDS e HSL/DBS.

Caracterizam o espectro do composto HSL/DDS (FIGURA 30-[I]a), bandas referentes à vibração do ânion DDS em 2957, 2922 e 2852 cm<sup>-1</sup> referentes à deformação axial dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> e em 1226, 1063, 969 e 824 cm<sup>-1</sup> característica dos modos vibracionais do grupo sulfato [112].

Verifica-se também uma banda larga na região de 3500 cm<sup>-1</sup>, atribuída às vibrações de grupamentos hidroxila provenientes da matriz lamelar, que também é observada no espectro vibracional do composto HSL/DBS (FIGURA 30-[II]a), juntamente com as bandas características dos ânions sulfonatos encontradas em 1129 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(S=O)) e em 1039 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>(S=O)), bandas típicas de estiramento C-H em 2958 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>)), 2925 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(CH<sub>2</sub>)) e 2853 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>)), bandas características de deformação no plano de C-H aromático em 1132 e 1009 cm<sup>-1</sup>, fora do plano em 833 cm<sup>-1</sup>, bandas relativas à deformação simétrica de CH<sub>3</sub> em 1378 cm<sup>-1</sup> e flexão (tesoura) de CH<sub>2</sub> em 1457 cm<sup>-1</sup>.

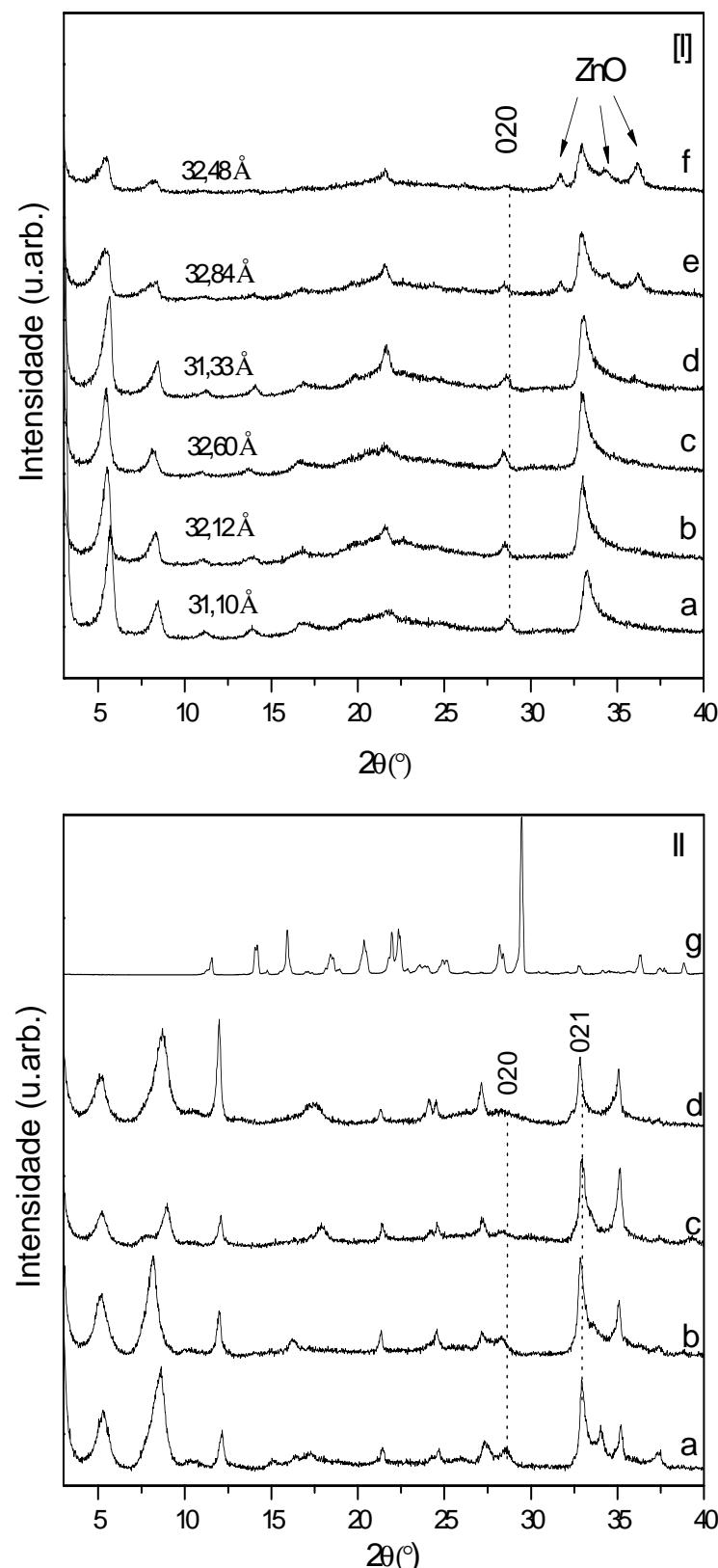


FIGURA 29 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS: HSL/SUR (a), HSL/SURb(r) (b), HSL/SURb(e) (c), HSL/SURb(mc)-2min, (d) HSL/SURb(mc)-3min (e), HSL/SURb(mc)-4min (f) e BENZOFENONA (g), ONDE, SUR: [I] = DDS E [II] = DBS.

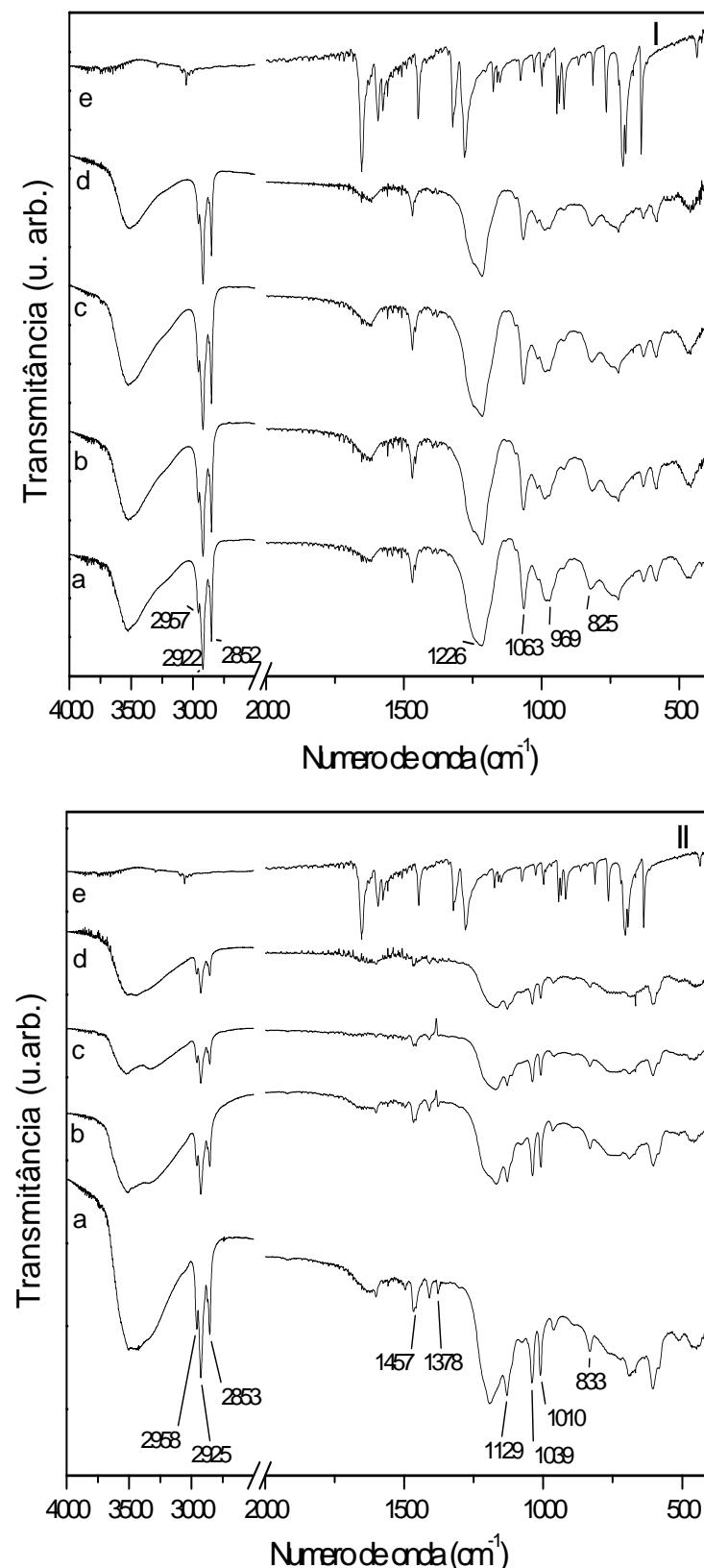


FIGURA 30 – MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS: HSL-SUR (a), HNZ-SURb(r) (b), HSL-SURb(e) (c), HSL-SURb(mc)-2min (d) e BENZOFENONA (e), SENDO SUR = DODECILSULFATO [I] e DODECILBENZENOSULFONATO [II].

Como já observado para os HDL intercalados com surfactantes, o hidroxissal intercalado com DDS não apresenta significativa absorção na região do ultravioleta, apresentando uma banda com máximo de absorção em 214 nm (FIGURA 31-[I]a).

Entretanto, a absorção dos compostos após a interação com benzofenona é significantemente maior para comprimentos de onda inferiores a 400 nm, compreendendo as regiões do UVC, parte do UVB e UVA (FIGURA 31-[I]b,c,d), apresentando bandas nas regiões entre 220 a 310 nm e 320 a 390 nm.

Nos compostos de adsolubilização provenientes dos HSL intercalados com os ânions DBS (FIGURA 31-[II]), observa-se uma absorção compreendendo somente a região do ultravioleta C e B, tendo um comportamento semelhante ao da matriz, HSL/DBS, não parecendo haver contribuição efetiva da benzofenona. Esse deslocamento para região de maior energia (menor comprimento de onda) pode ser devido ao maior volume do dodecilbenzenosulfonato em relação ao dodecilsulfato, consequentemente a benzofenona sofre maior impedimento estérico.

A concentração de benzofenona foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência e os valores estão apresentados na TABELA 6.

TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DE BENZOFENONA NOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO.

Amostra	[ ] (mg/mL)	% (m/m)	Amostra	[ ] (mg/mL)	% (m/m)
HSL/DBSb(r)	0,063	0,032	HSL/DDSb(r)	0,530	0,265
HSL/DBSb(e)	0,037	0,019	HSL/DDSb(e)	0,147	0,074
HSL/DBSb(mc)	0,108	0,054	HSL/DDSb(mc)	0,168	0,084

Pode-se verificar que a quantidade de benzofenona na amostra, cujo precursor foi o HSL/DDS, representa 0,265 %, 0,074 % e 0,084 % da amostra total, mostrando que a interação da mesma no ambiente hidrofóbico dos HSL lamelares, assim como nos HDL, mesmo que em pequena quantidade, apresenta uma boa absorção na região do ultravioleta.

Observou-se que os HDL apresentam maiores quantidades de benzofenona adsolubilizada que os HSL. Esse fato é esperado visto que os HDL têm maior espaço para alocar seus ânions, por exemplo, nos compostos 2:1 têm-se a proporção de 1 ânion para cada três átomos (Zn-Zn-Al), para os compostos 3:1, para cada ânion são quatro átomos (Zn-Zn-Zn-Al), entretanto, nos hidroxissais têm-se para cada ânion 2,5 átomos, consequentemente, um menor espaço para acomodação dos surfactantes, refletido na adsolubilização. Com isso, verificou-se que os compostos cuja reação foi realizada em forno de micro-ondas continuaram (como verificado para os produtos de adsolubilização, nas matrizes de HDL) apresentando maior teor de benzofenona e deslocamentos mais significativos no espectro de DRUV-Vis.

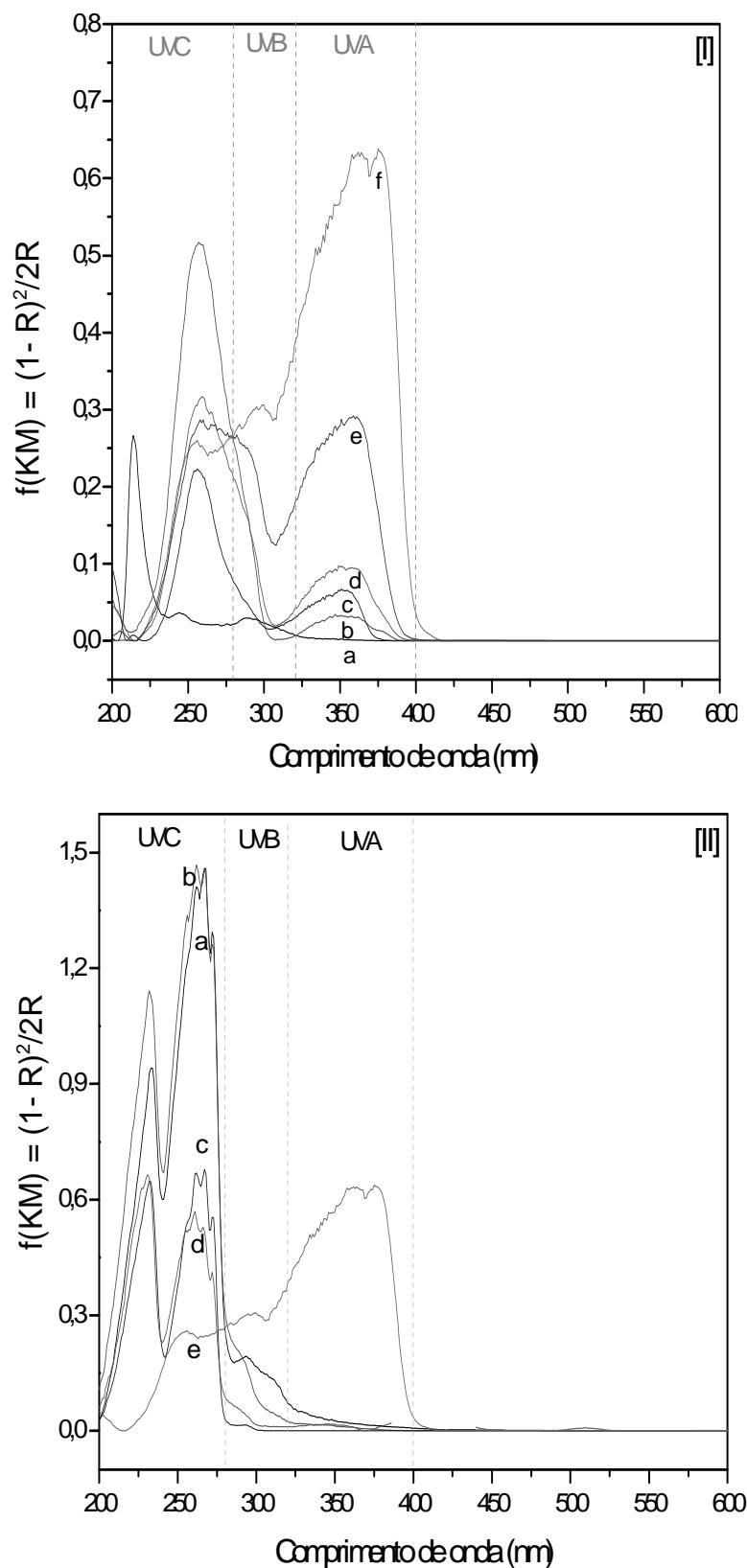


FIGURA 31 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS: HSL/DDS (a), HSL/DDSB(r) (b), HSL/DDSB(e) (c), HSL/DDSB(mc)-2min (d), HSL/DDSB(mc)-3min (e) e BENZOFENONA (f), SENDO SUR = DODECILSULFATO [I] e DODECILBENZENOSULFONATO [II].

Embora não se tenha notado diferença significativa na absorção dos HDL adsolubilizados com ehms, ehs e ec, que tiveram sua reação realizada sob aquecimento convencional (mufla) ou em forno de micro-ondas, permaneceu-se utilizando os dois métodos.

Nos produtos da adsolubilização quando o precursor utilizado é o HSL/DBS (FIGURA 32-[I]), os valores das distâncias basais não variam significativamente, entretanto, quando se utiliza o HSL/DDS observa-se, nos difratogramas de raios X, uma segregação de fases. Entretanto, ambas apresentam expansão em relação ao precursor (FIGURA 32-[II]) e manutenção da estrutura lamelar. Essa estrutura lamelar pode ser verificada devido à presença dos picos referentes aos planos de reflexão basal sendo observados na região entre 3 e 10° (em 2θ). Além disso, é possível verificar que a estrutura da lamela é mantida devido à presença dos picos característicos do plano cristalográfico da lamela (020) e (021).

Os valores das distâncias basais dessas fases são de 40,2 Å (\*) e 36,8 Å (#), a variação de 3,35 Å é compatível com a adição do diâmetro de van der Waals da molécula de água sendo este, aproximadamente, 3 Å [132]. Sugerindo a presença de fases com distintos graus de hidratação, conforme esquema apresentado na FIGURA 33. Entretanto, a banda de referente à vibração de moléculas de água situada na região de 1625 cm<sup>-1</sup> [112], é sobreposta por bandas características dos compostos ehmc, ec e ehs (FIGURA 35-[II]). Para comprovar a presença das fases hidratadas as amostras foram colocadas na estufa a 100 °C durante 24 horas e os difratogramas de raios X registrados.

Observando os difratograma de raios x que a mistura de fases agora convergiu para somente uma fase lamelar. Verificou-se para o composto HSL/DDSec(r) (FIGURA 34) uma contração da distância basal para 33,5 Å, diferença de 3,3 Å em relação à fase cuja distância basal é de 36,8 Å (#), confirmando que as fases apresentam distintos graus de hidratação.

Em relação ao precursor HSL/DDS (31 Å) o aumento da distância basal é de 2,5 Å, sendo este aumento atribuído à presença dos compostos orgânicos neutros adsolubilizados no ambiente interlamelar.

Todos os compostos deixados por 24 horas na estufa a 100 °C apresentaram contração na distância basal, atribuídos à remoção de águas de hidratação, provavelmente ligadas à cabeça hidrofóbica do surfactante.

A fim de verificar se o composto poderia se expandir novamente, adicionou-se agua na amostra e a mesma foi seca a temperatura ambiente. Entretanto, não foi observado nenhum aumento da distância basal. Para os produtos HSL/DDSehm(m) (FIGURA 32-[II].c) HSL/DDSehs(m) (FIGURA 32-[II].g) observam-se picos de difração característicos de óxido de zinco na região entre 30 e 40° (em 2θ).

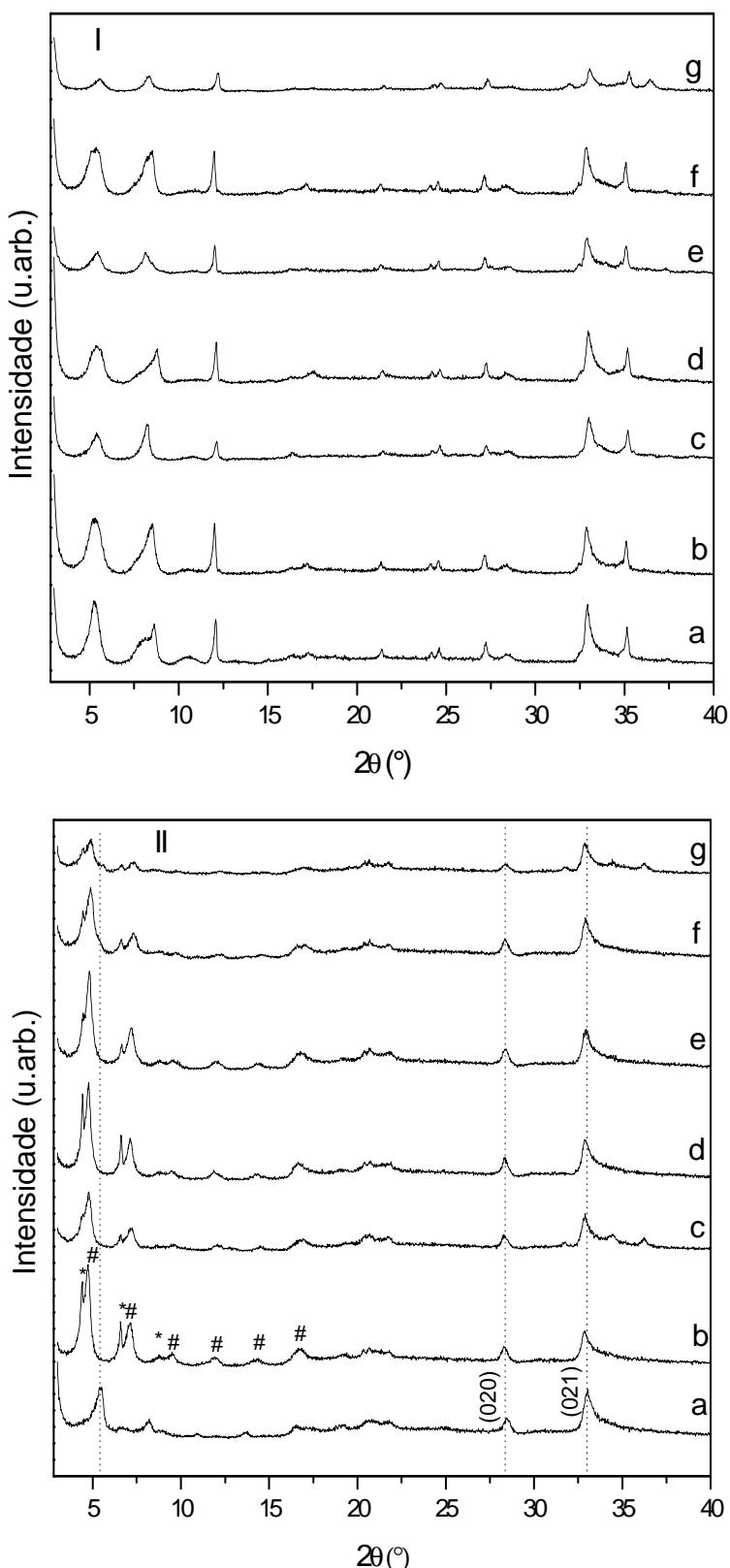


FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO UV. HSL/SUR (a), HSL/SUREhmc(r) (b), HSL/SUREhmc(mc) (c), HSL/SURec(r) (d), HSL/SURec(mc) (e), HSL/SUREhs(r) (f) e HSL/SUREhs(mc) (g), onde, SUR: [I] = DBS E [II] = DDS.

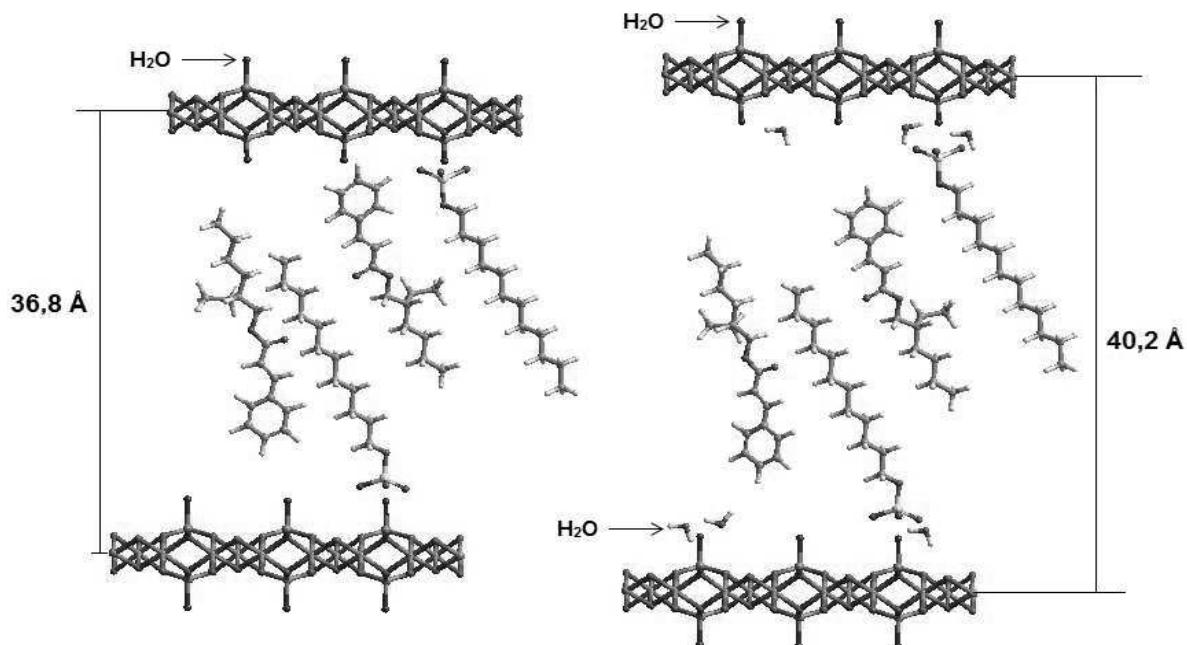


FIGURA 33 - ESQUEMA DE ADSOLUBILIZAÇÃO DO 4-METOXICINAMATO DE 2-ETILHEXILA NO HSL/DDS COM DISTINTOS GRAUS DE HIDRATAÇÃO (ELABORADO COM AUXILIO DO SOFTWARE HYPERCHEM™ [97]).

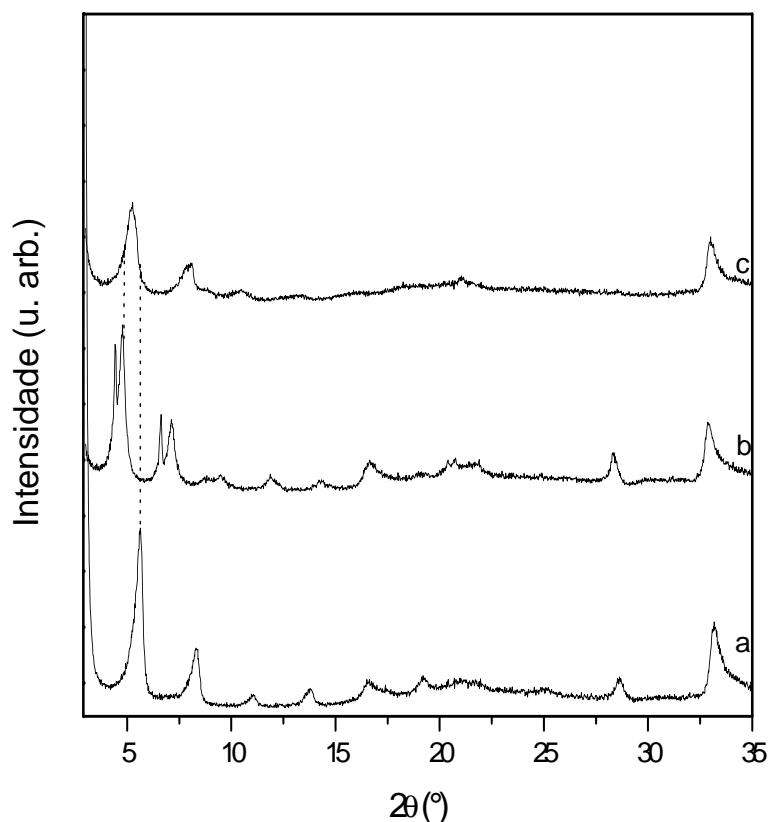


FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS COMPOSTOS HSL/DDS (a), HSL/DDSec(r) (b) E HSL/DDSec(r) a 100 °C por 24 h (c).

Com exceção dos compostos HSL/DBSehmc(r), HSL/DBSehmc(mc) e HSL/DBSehs(r) pode-se, por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FIGURA 35-[II]), verificar as bandas características dos compostos orgânicos ehmc, ehs, ec, nos produtos de adsolubilização.

Nos sólidos adsolubilizados com o salicilato de 2-etil-hexila e 4-metoxicinamato de 2-etil-hexila, as bandas não apresentam deslocamentos significativos. Entretanto, para os sólidos HSL/DBSec(mc), HSL/DDSec(r) (FIGURA 35-[II]e), e HSL/DDSec(mc) (FIGURA 35-[II]f), adsolubilizados com cinamato de etila, a banda intensa em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), apresenta pequenos deslocamentos na ordem de  $5\text{ cm}^{-1}$  e no sólido HSL/DBSec a mesma pode ser verificada em  $1732\text{ cm}^{-1}$ . Esse deslocamento para regiões de maior energia é observado também nos espectros de DRUV-vis (FIGURA 36-[B]), pelo qual se verifica deslocamentos das bandas para menor comprimento de onda (maior energia). Observou-se que tanto para os HSL quanto para os HDL, o cinamato de etila foi o composto que apresentou maior constância nos deslocamentos das bandas.

Nos compostos adsolubilizados com o 4-metoxicinamato de 2-etil-hexila deslocamentos para menores comprimentos de onda também foram observados, sendo o composto HSL/DDSehmc(mc) (FIGURA 36-[A]), o único que absorve na mesma região do ehmc puro, compreendendo as regiões de 200 a 380 nm.

Os compostos HSL/DDSehs(r) e HSL/DDSehs(mc) apresentaram deslocamentos para maiores comprimentos de onda em relação ao ehs puro (FIGURA 36-[C]), sendo esse comportamento observado também para alguns compostos de adsolubilização cujas matrizes utilizadas foram os HDL intercalados com os surfactantes.

Com isso pode-se averiguar que os compostos que possuem o grupo cinamato (ec e ehmc), geralmente apresentam deslocamentos para região de maior energia, enquanto os salicilatos para região de menor energia. Isso pode ser devido ao fato dos cinamatos quando absorvem radiação sofrerem a fotoisomerização cis-trans [128] (FIGURA 37), visto que os compostos ehmc e ec encontram-se confinados no ambiente interlamelar hidrofóbico dos compostos lamelares e essa rotação fica comprometida devido ao impedimento estéreo causado pelos surfactantes.

As medidas das propriedades luminescentes dos compostos de adsolubilização foram realizadas e os espectros são mostrados na (FIGURA 38).

No espectro de emissão dos produtos HSL/SURec(r) (FIGURA 38-[II-A]) verificam-se bandas intensas com máximos em 458, 457, 432 e 435 nm para os compostos HSL/DBSec(r), HSL/DBSec(mc), HSL/DDSec(r) e HSL/DDSec(mc), respectivamente.

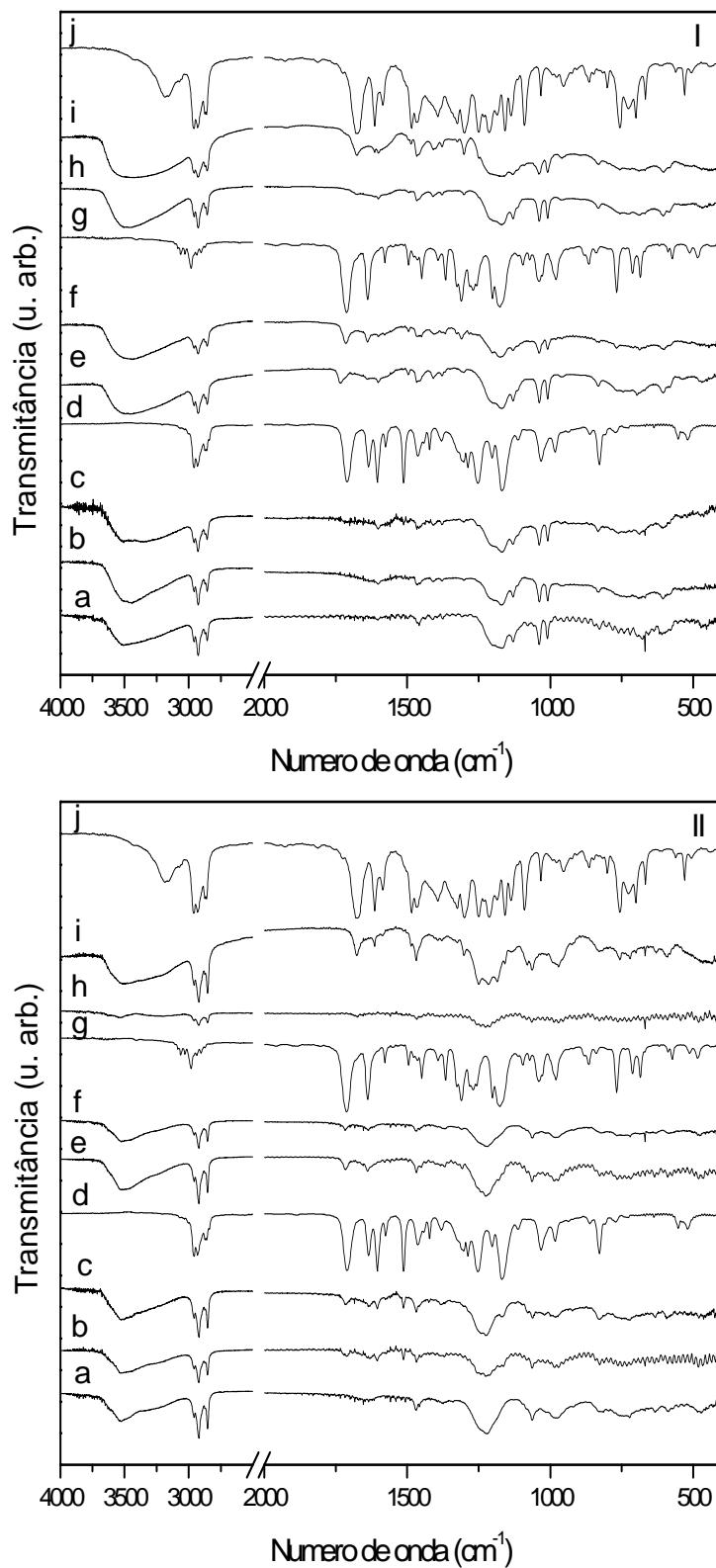


FIGURA 35 - ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS HSL/SUR (a) ANTES E APÓS A ADSOLUBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS. HSL/SURehmc(r) (b), HSL/SURehmc(mc) (c), ehmc (d), HSL/SURec(r) (e), HSL/SURec(mc) (f), ec (g), HSL/SUREhs(r) (h), HSL/SUREhs(mc) (i) e EHS (j), onde, SUR: [I] = DBS e [II] = DDS.

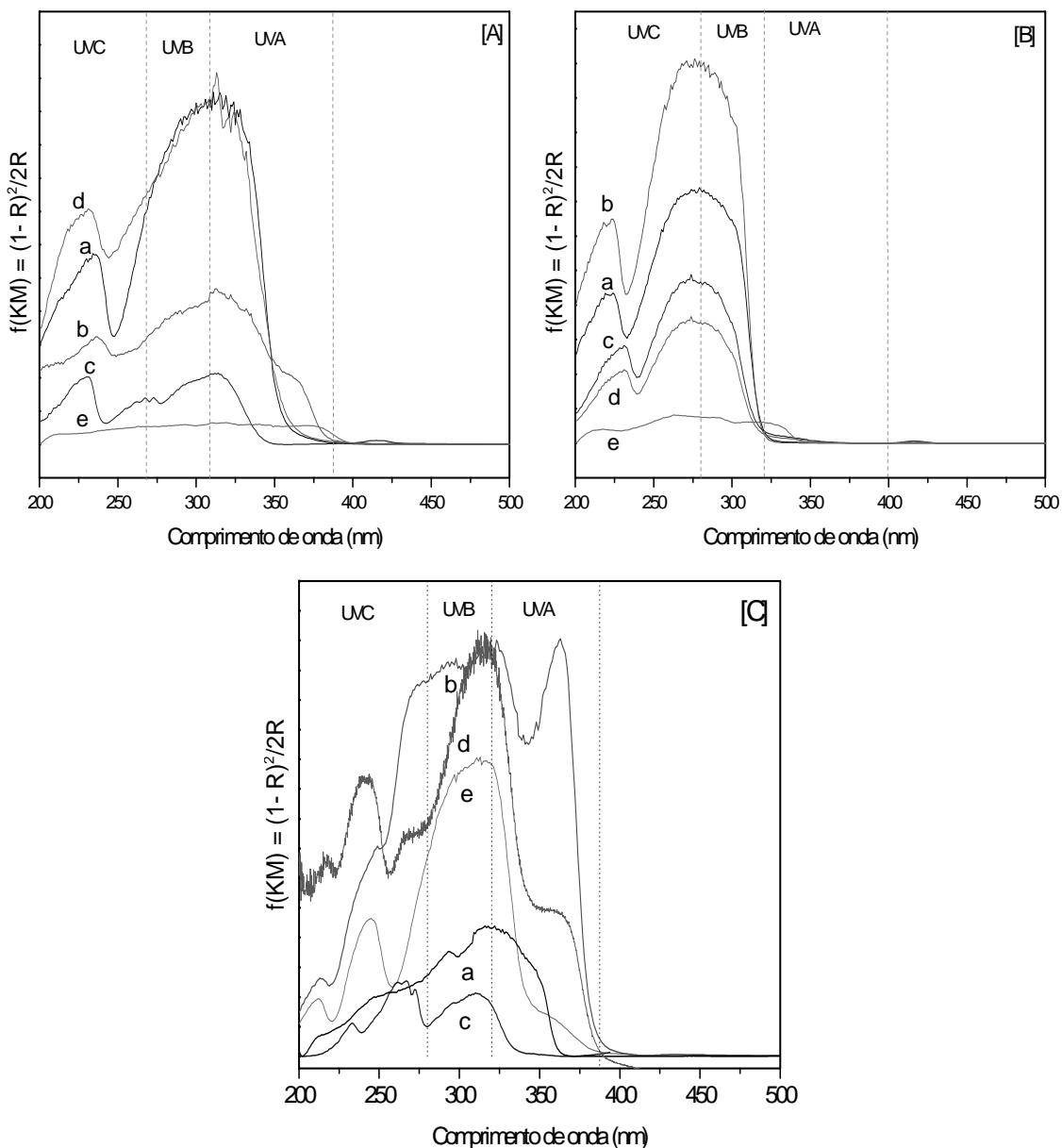


FIGURA 36 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS HSL/DDSx(r) (a), HSL/DDSx(mc) (b), HSL/DBSx(r) (c), HSL/DBSx(mc) (d), x puro (e), ONDE, x = ehmc [A], ec [B] e ehs [C].

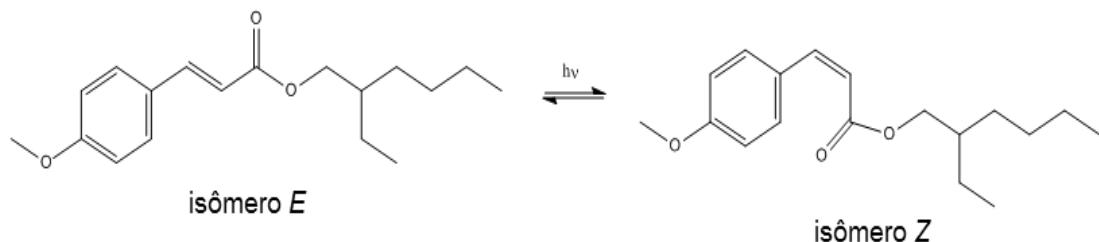


FIGURA 37 - ESQUEMA DE FOTOISOMERIZAÇÃO DO 4-METOXICINAMATO DE 2-ETIL-HEXILA.

Observam-se significativos deslocamentos nos máximos de absorção para os compostos com distintos surfactantes e, uma pequena alteração quando utilizado aquecimento convencional (mufla) ou micro-ondas.

O mesmo comportamento é observado nos produtos cujo composto adsolubilizado é o 4-metoxicinamato de 2-etyl-hexila (FIGURA 38-[II-B]) e o salicilato de 2-etyl-hexila (FIGURA 38-[II-C]).

No espectro do composto HSL/DBSehs(r) (FIGURA 38-[I-C]a) observa-se a presença de uma segunda banda com um máximo de absorção em 360 nm. Portanto fixou-se o comprimento de onda de excitação em 360 nm e coletou-se o espectro de emissão, onde foi possível verificar uma inversão nos máximos de intensidade (FIGURA 39), pela qual se observa que o espectro apresenta um perfil similar aos dos compostos HSL/DDSehs(r).

No espectro de excitação verifica-se a banda com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 312 nm corresponde ao estado excitado  $S_1\pi,\pi^*$  do grupo  $-C_6H_4OH$  e o ombro em 345 nm ao estado excitado  $S_1n,\pi^*$ . A banda de emissão com  $\lambda_{\text{máximo}}$  em 444 nm pode ser atribuída à emissão de transição do  $T_1\pi,\pi^*$ , para o estado fundamental e a banda em 403 nm referente à emissão de transição de  $T_1n,\pi^*$ , para o estado fundamental <sup>[130]</sup>.

A forte luminescência azul destes compostos foi adicionalmente demonstrada por suas fotografias quando excitados por luz ultravioleta (FIGURA 39-[II]C). Esse comportamento não foi observado nos espectros dos compostos cujo surfactante é o DDS. A fotodegradação dos compostos HSL/DDSehmc(mc), HSL/DDSec(r), HSL/DDSehs(r) e HSL/DBSehs(r) foi monitorada com os espectros de emissão de fluorescência (FIGURA 40), pela qual o comprimento de onda de excitação foi fixado em 403, 377, 347 e 346 nm, respectivamente, sendo coletados espectros com intervalos de tempo de 5 minutos durante 2 horas, posteriormente, são coletados espectros a cada 10 minutos até completar 4 horas.

O sinal de fluorescência decresceu gradativamente, após duas horas os compostos HSL/DDSehmc(mc), HSL/DDSec(r), HSL/DDSehs(r) e HSL/DBSehs(r), apresentaram perdas em sua absorção de 48 %, 39 % 58 % e 85 %, respectivamente. Após 4 horas de exposição, observa-se que se mantém apenas 40 %, 48 % 33 % e 9 % das respectivas absorções. A degradação após 4h para o HSL/DDSehmc(mc) é de 60 %, resultado muito significativo, visto que Serpone e colaboradores <sup>[133]</sup> fizeram um estudo sistemático e observaram que a degradação do ehmc foi de 90 % em água, 40 % em metanol, 45 % em acetonitrila e 40 % em n-hexano, com apenas 30 minutos de exposição à radiação ultravioleta e apresentando degradação quase completa (95 %) em hexano, após 2 horas de exposição <sup>[133]</sup>.

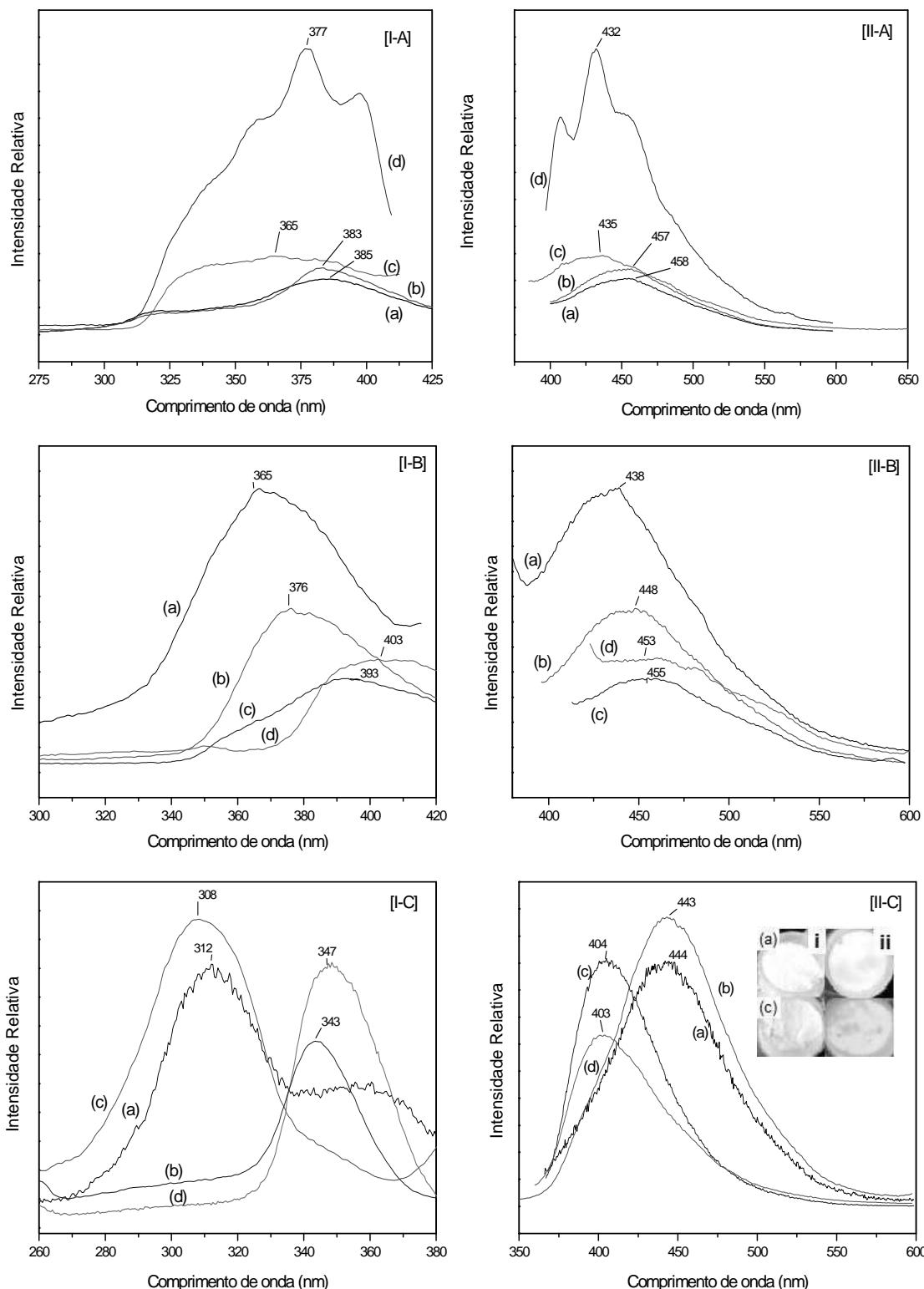


FIGURA 38 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO [I] E EMISSÃO [II] DOS SÓLIDOS; HSL/DBSy(r) (a), HSL/DBSy(mc) (b), HSL/DDSy(r) (c) E HSL/DDSy(mc) (d), SENDO Y O COMPOSTO ORGÂNICO ADSOLUBILIZADO [A] = CINAMATO DE ETILA, [B] = 4-METOXICINAMATO DE 2-ETIL-HEXILA E [C] = SALICILATO DE 2-ETIL-HEXILA. INSERIDO TÊM-SE UMA FOTOGRAFIA DOS COMPOSTOS HSL/DBSehs(r) (A) e HSL/DDSehs(r) (C) SEM (i), E SOB (ii) EXPOSIÇÃO À LUZ UV (365 nm).

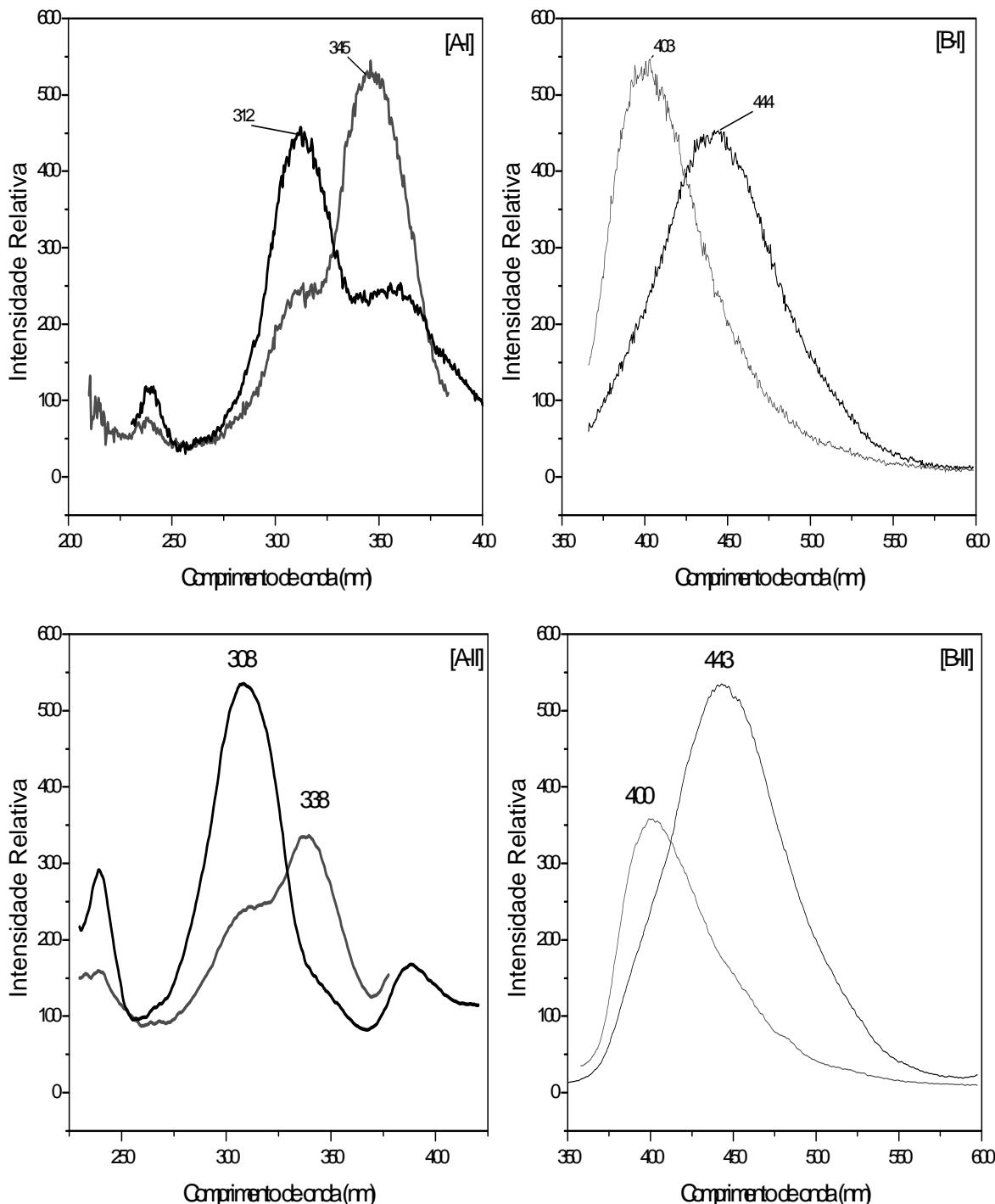


FIGURA 39 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO (A) E EMISSÃO (B) DOS SÓLIDOS; HSL/DBSehs(r) [I] E HSL/DBSehs(mc) [II].

A perda de absorção pode ser atribuída à fotoisomerização cis-trans e pela formação de vários produtos de fotodegradação<sup>[128, 133]</sup>.

Quando comparados os compostos HSL/DDSehs(r) e HSL/DBSehs(r) verifica-se que o produto cujo surfactante é o DDS é mais estável em relação ao DBS.

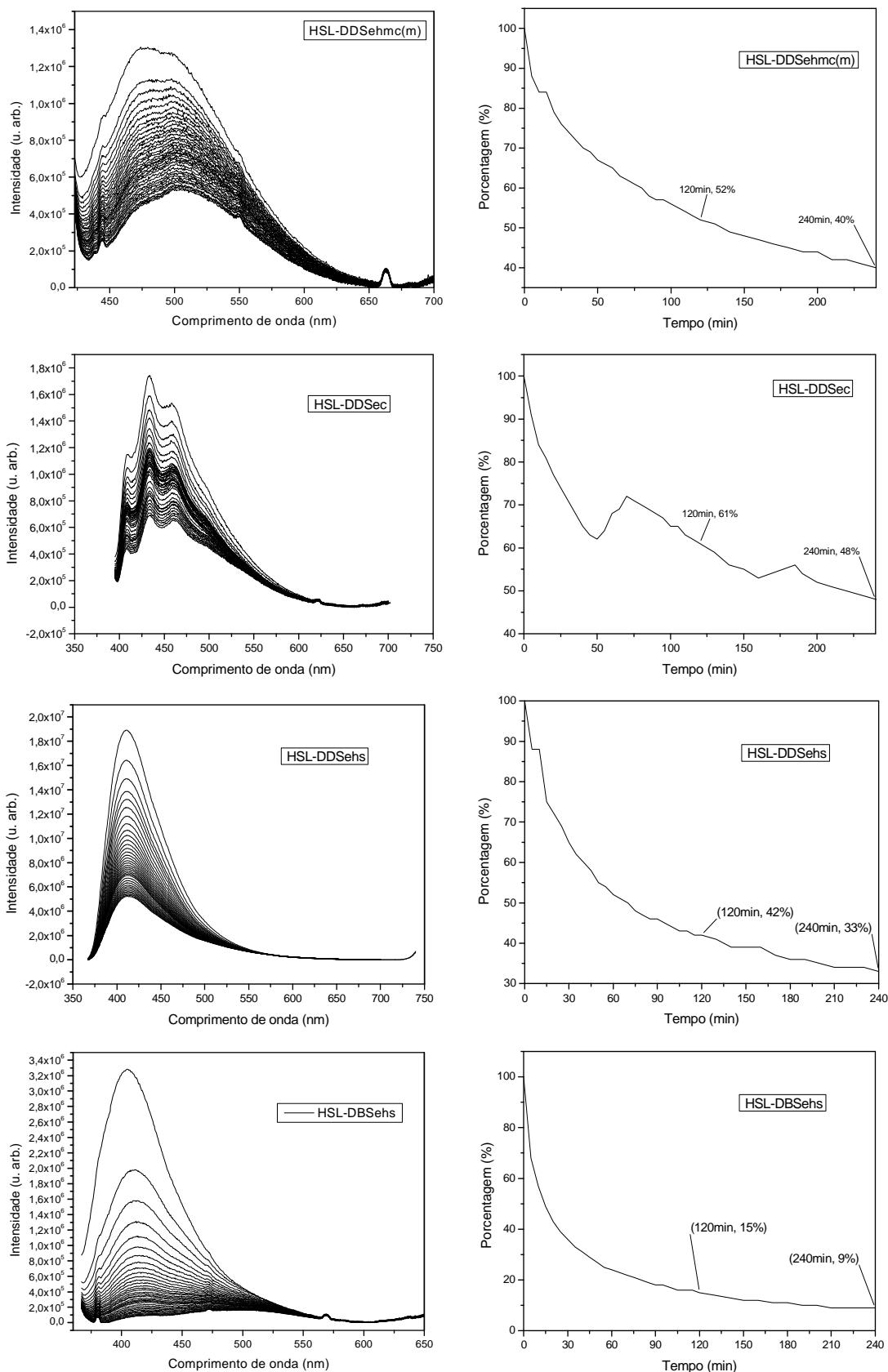


FIGURA 40 - ESPECTRO DE EMISSÃO DOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO [I] E GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE INTENSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO [II].

Na tentativa de obter compostos mais estáveis à fotodegradação, utilizou-se a síntese de co-precipitação com posterior tratamento hidrotermal utilizando micro-ondas com temperatura controlada. Para fins comparativos, manteve-se a reação com o forno micro-ondas convencional.

Por meio da técnica de difratometria de raios X (FIGURA 41) é possível verificar que os produtos da interação com benzofenona-3 possuem boa cristalinidade, com picos de difração bem definidos. Além disso, apresentam valores de distâncias basais distintos em relação aos HSL intercalados com os surfactantes (TABELA 7). O composto HSL/DDSb3(mh) (FIGURA 41-[I]b), com distância basal de 33,5 Å, apresenta um aumento de 2,4 Å em relação ao HSL/DDS.

Quando o surfactante utilizado é o DBS, o aumento é de 0,6 Å e 2,3 Å para os compostos HSL/DBSb3(mh) e HSL/DBSb3(mc) (FIGURA 41-[II]b,c), respectivamente, em relação ao composto HSL/DBS. Observa-se também que o composto HSL/DBSb3(mc) apresenta uma fase contaminante com uma distância basal de 10,3 Å atribuída à formação de hidroxisulfato de zinco (FIGURA 41-[II]b) [134].

TABELA 7 - DISTÂNCIA BASAL ( $d_{100}$ ), COR,  $\lambda_{\text{exc}}$  E  $\lambda_{\text{emi}}$  DOS COMPOSTOS HSL/SUR E PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO.

Amostras	$d_{100}$ (Å)	Cor	$\lambda_{\text{máx}}(\text{exc})$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}}(\text{emi})$ (nm)
<b>HSL/DDS</b>	31,1	branco	-	-
<b>HSL/DDSb3(mh)</b>	33,5	Amarelo pálido	389	486
<b>HSL/DDSb3(mc)</b>	30,5	branco	367	517
<b>HSL/DBS</b>	32,7	amarelo	-	-
<b>HSL/DBSb3(mh)</b>	33,3	Amarelo pálido	373	486
<b>HSL/DBSb3(mc)</b>	35,0	Amarelo escuro	388	503

Os espectros vibracionais na região do infravermelho desses produtos de adsolubilização apresentam bandas características da benzofenona-3 ou 2-hidroxi-4-metoxibenzenona (FIGURA 42-e), confirmando a adsolubilização da mesma.

No espectro de FTIR da benzofenona-3 é possível observar bandas fracas características de estiramento de  $\text{CH}_3$  fora do plano em  $2911 \text{ cm}^{-1}$  e no plano em  $2946$  e  $2841 \text{ cm}^{-1}$ . Verificam-se em  $3065$  e  $3013 \text{ cm}^{-1}$ , bandas características dos modos vibracionais de C-H, em  $1635 \text{ cm}^{-1}$  um pico intenso atribuído à carbonila (C=O) e, também, uma banda larga característica de O-H em  $3471 \text{ cm}^{-1}$  [135, 136].

A presença do hidroxisulfato de zinco pode ser confirmada pela presença de bandas em  $1165$  e  $603 \text{ cm}^{-1}$  características dos modos vibracionais do grupo sulfato (FIGURA 42-[II]b).

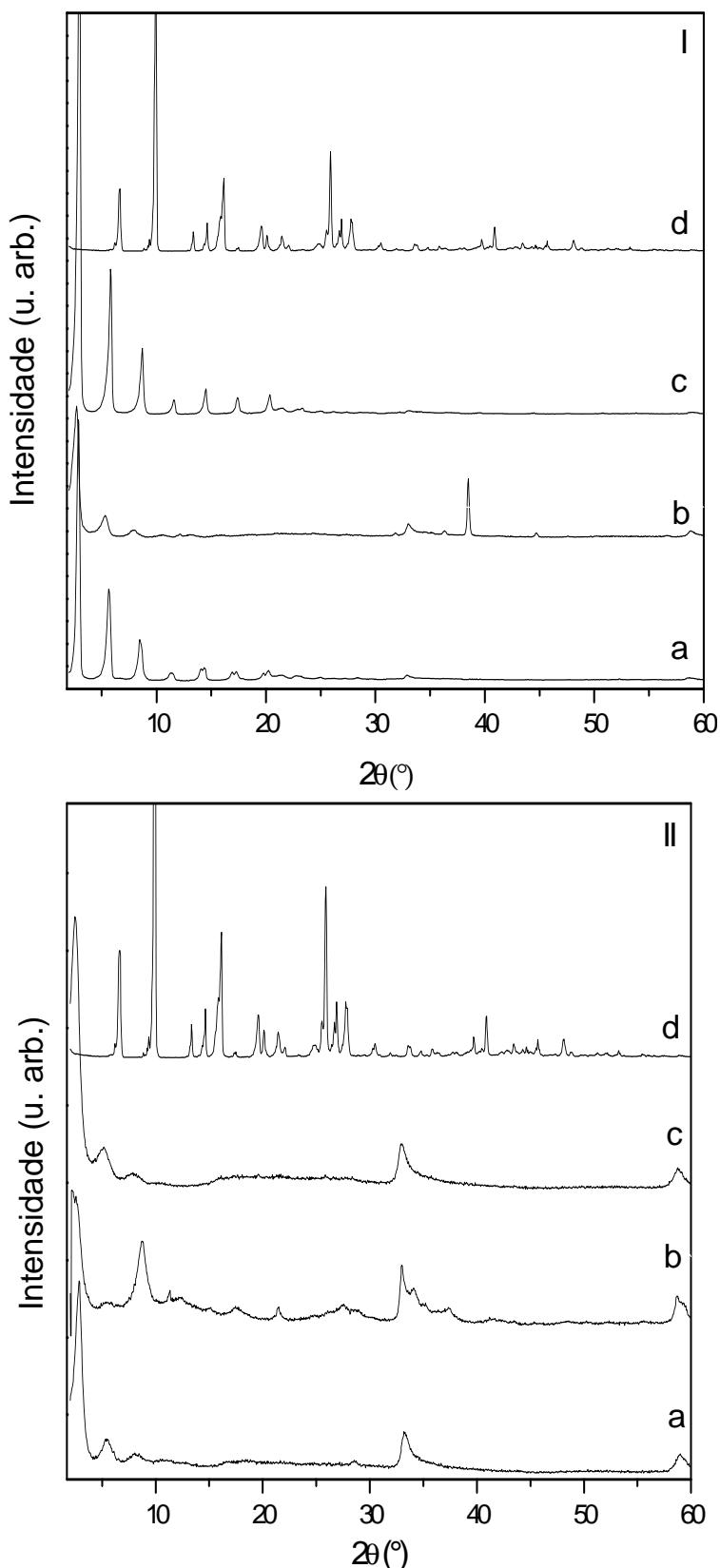


FIGURA 41 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HSL INTERCALADOS COM SURFACTANTES HSL/SUR (a) E DOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO, HSL/SURb3(mh) (b), HSL/SURb3(mc) (c) e BENZOFENONA-3 (d); SENDO SUR = DDS [I] e DBS [II].

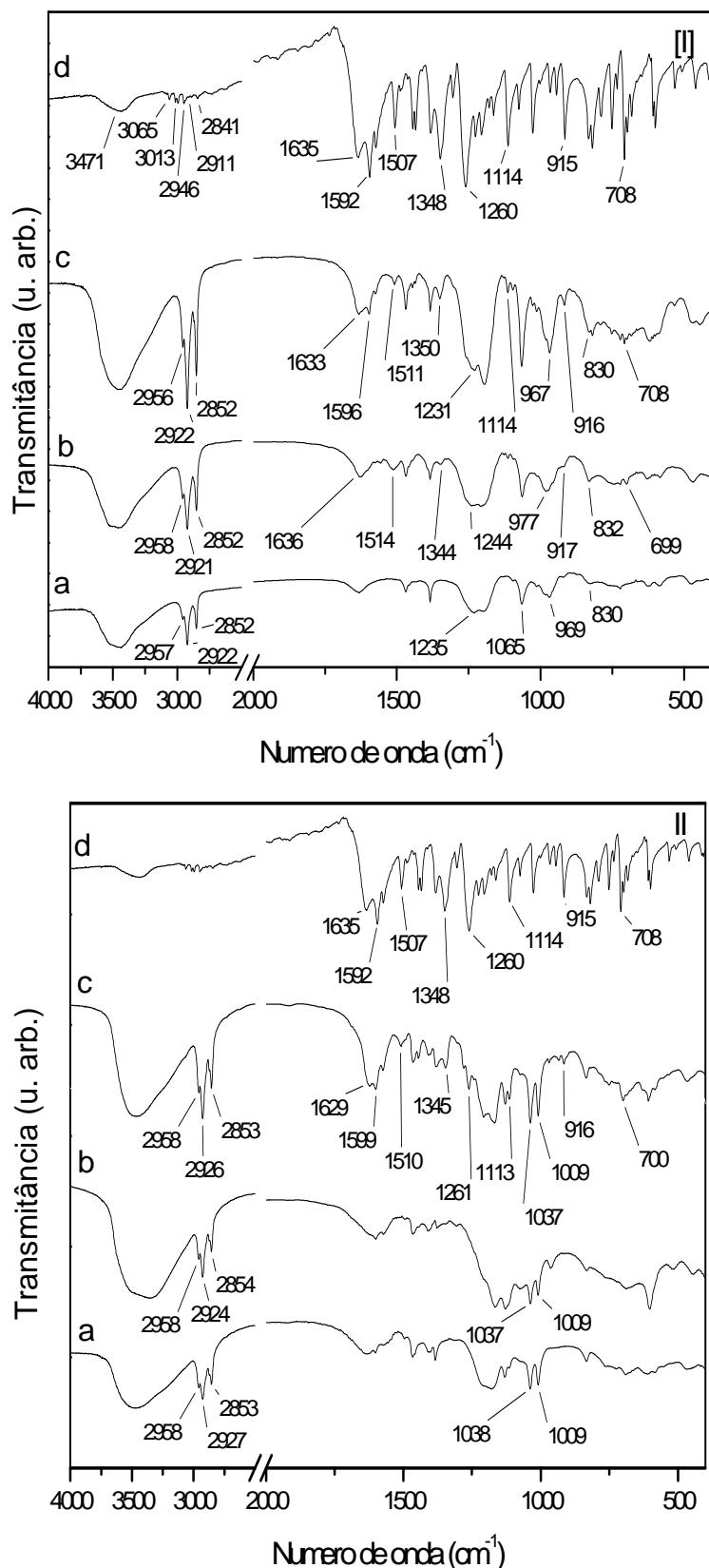


FIGURA 42 – MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS HSL INTERCALADOS COM SURFACTANTES HSL/SUR (a) E DOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO, HSL/SURb3(mh) (b), HSL/SURb3(mc) (c) e BENZOFENONA-3 (d); SENDO SUR = DDS [I] e DBS [II].

Nos produtos de adsolubilização, cujo surfactante utilizado é o DDS, verificam-se bandas características da benzofenona-3 (b3) em todos os compostos, por exemplo, na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , têm-se uma banda característica de carbonila de cetona (FIGURA 42-[I]b,c,d), sendo observados pequenos deslocamentos provenientes da possível interação com as moléculas do surfactante (TABELA 8), visto que as bandas características dos modos vibracionais do grupo sulfato do surfactante, apresentam deslocamentos em relação ao composto HSL/DDS ( $1235, 969$  e  $830\text{ cm}^{-1}$ ). No composto HSL/DBSb3(mh) e HSL/DBSb3(mc) as mesmas são observadas em  $1244, 977$  e  $832\text{ cm}^{-1}$  e  $1231, 967$  e  $830\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Bandas referentes à b3 na região de  $3500$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ , não são observadas para nenhum composto, provavelmente, devido à sobreposição das intensas bandas do surfactante, sendo essa a possível causa de somente o composto HSL/DBSb3(mc) (FIGURA 42-[II]d), dos produtos cujo surfactante utilizado é o DBS, apresentar bandas características da benzofenona-3.

TABELA 8 - NÚMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ ) E ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL DAS BANDAS NO INFRAVERMELHO DA BENZOFENONA-3 (b3) E DOS COMPOSTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO.

	<b>b3</b>	<b>HSL/SURb3(mh)</b>		<b>HSL/SURb3(mc)</b>	
		<b>DDS</b>	<b>DBS</b>	<b>DDS</b>	<b>DBS</b>
vC=O	1635	1636	-	1633	1629
vCC βCH	1592	-	-	1596	1599
vCC βCH	1507	1514	-	1511	1510
vCC βCH βCC	1348	1344	-	1350	1345
vCCβCH βCC	1260	-	-	-	1261
vCC βCH vCC <sub>sim</sub> vC-O	1114	1114	-	1114	1113
τR2 <sub>sim</sub> τR2 <sub>tri</sub>	915	917	-	916	916
τR2 <sub>tri</sub> τR2 <sub>sim</sub> γCH	708	699	-	708	700

v: estiramento; β:deformação no plano; γ:deformação fora do plano; τ:torção; R2: grupofenil, referente ao anel 2; tri: deformação trigonal; sim: simétrica <sup>[135]</sup>.

Entretanto, por meio da técnica de DRUV-Vis e análise de luminescência, evidencia-se a presença da benzofenona-3 em todos os compostos de adsolubilização, conforme será discutido a seguir.

As isotermas de adsorção/dessorção dos produtos de adsolubilização estão representadas na FIGURA 43. É possível observar que as isotermas são do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, correspondendo a materiais não porosos ou mesoporosos que apresentam uma adsorção em monocamada-multicamada, semelhantes às encontradas para outros compostos com estrutura do tipo hidrotalcita, verificado também por Martunus e colaboradores <sup>[137]</sup>.

Somente o composto HSL/DBSb3(mh) apresenta um ciclo de histerese do tipo H3, segundo classificação da IUPAC, compreendendo o intervalo de pressão relativa de 0,45 à 0,9. Os valores de superfície específica, verificados na TABELA 9, foram determinados empregando o método BET. Observa-se que os valores de área superficial não apresentam uma tendência clara em função da variação de surfactante ou, até mesmo, da forma de aquecimento utilizado (em micro-ondas com temperatura controlada e tratamento hidrotermal ou micro-ondas caseiro).

Inoue e colaboradores sintetizaram HSL de zinco intercalando diversos ânions carboxilato obtendo-se, posteriormente, filmes que eram submetidos a um tratamento térmico e convertidos em óxido de zinco. Esses compostos, também apresentaram baixa área superficial com valores de 1,64; 9,52; e 7,36 m<sup>2</sup>/g para os compostos com benzoato, decanoato e dodecanoato, respectivamente [138].

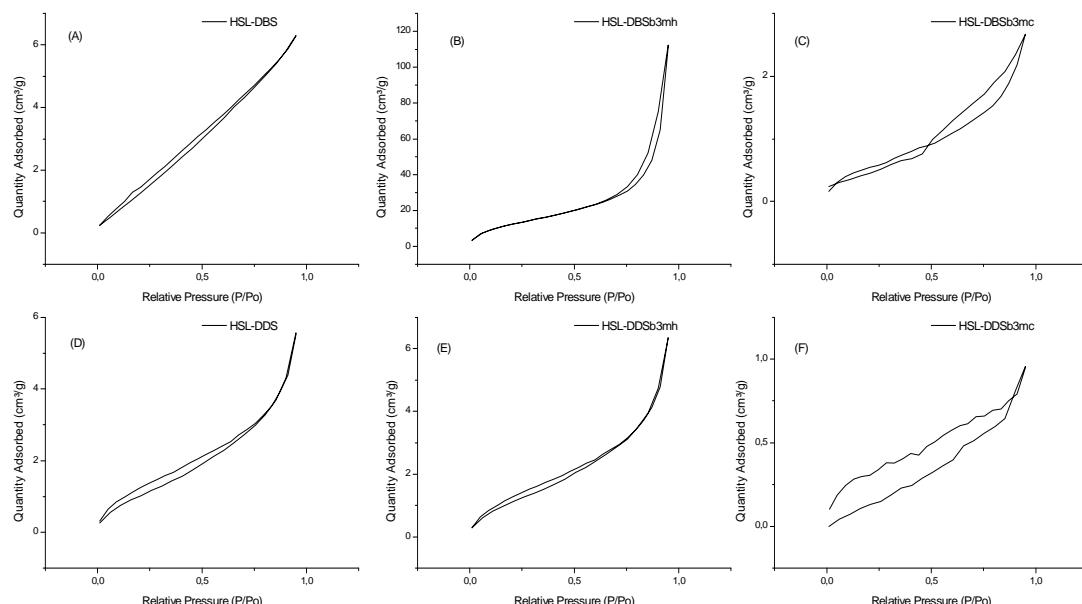


FIGURA 43 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> A -196°C PARA OS COMPOSTOS, HSL/DBS (a); HSL/DBSb3(mh) (b); HSL/DBSb3(mc) (c); HSL/DDDS (d); HSL/DDSb3(mh) (e) E HSL/DDSb3(mc) (f).

A área superficial e o volume de poros do composto HSL/DBSb3(mh), cujo valor é de 48,3 m<sup>2</sup>/g e 172 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g, respectivamente, destoa significativamente do valor encontrado para os outros produtos de adsolubilização. Esse fato pode ser atribuído à presença de uma fase contaminante atribuída ao hidroxisulfato de zinco que por ser fibroso é responsável pelo aumento da área superficial.

Os resultados das medidas de análise térmica dos materiais adsolubilizados mostram que estes apresentam comportamentos distintos de seus precursores sugerindo diferentes composições químicas (FIGURA 44).

TABELA 9 - VALORES DE ÁREA BET, ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA E VOLUME DE POROS PARA OS COMPOSTOS:

Amostras	$S_{BET}$ <sup>(1)</sup>	$r$ <sup>(2)</sup>	$S_t$ <sup>(3)</sup>	$r$ <sup>(4)</sup>	$V_p$ <sup>(5)</sup>
<b>HSL/DDS</b>	5,05	0,9988	7,43	0,9999	8,54
<b>HSL/DDSB3(mh)</b>	5,25	0,9983	8,18	0,9995	9,83
<b>HSL/DDSB3(mc)</b>	1,18	0,9981	1,45	0,9767	1,47
<b>HSL/DBS</b>	7,74	0,9813	13,35	0,9991	9,71
<b>HSL/DBSB3(mh)</b>	48,31	0,9994	67,01	0,9992	172,18
<b>HSL/DBSB3(mc)</b>	1,82	0,9973	2,36	0,9791	3,51

(1) Área Superficial BET ( $m^2/g$ ); (2) Coeficiente de correlação da reta BETu; (3) Área Superficial externa ( $m^2/g$ ); (4) Coeficiente de correlação da reta “t”; (5) Volume de poros ( $10^3 \text{ cm}^3/g$ ).

No perfil de decomposição térmica do HSL/DDS (FIGURA 45-A) da temperatura ambiente até 140°C, verifica-se uma perda de massa de 5,95%, que pode ser atribuída à perda de água. Entre 150°C e 750°C, a perda de massa é de 40,75%, que pode ser associada um evento exotérmico característico da combustão de matéria orgânica <sup>[104]</sup>, e eventos endotérmicos, que podem ser atribuídos à desidroxilação da lamela acompanhados da formação de ZnO e  $Zn_3O(SO_4)_2$ , que, posteriormente, é decomposto em ZnO,  $SO_2$  e  $O_2$ , associado a um evento endotérmico cerca de 800°C <sup>[134, 139]</sup>.

Utilizou-se a técnica de TGA/DTA, também, para estimar a composição dos produtos de intercalação HSL/SUR. Pela qual se considera dois eventos principais, o primeiro correspondente à perda de água (P1) e o segundo referente à combustão de matéria orgânica e desidroxilação da matriz (P2), obtendo-se o óxido do respectivo metal. Para os HSL de zinco, por exemplo, para estimar a composição do produto de intercalação parte-se do pressuposto que 1 mol do HSL geram 5 mols de ZnO. Calculou-se a quantidade de contra-íons orgânicos, utilizando a faixa entre os pontos P1 e P2, fazendo, anteriormente, uma correção nas massas por meio da Equação 1.

$$\text{Massa corrigida} = (P2 \times 100) / P1 \quad (\text{Eq. 1})$$

Utilizando-se como P1 ( $T(x) = 141,26$ ;  $\%(y) = 93,97$ ) e P2 ( $T(x) = 915,07$ ;  $\%(y) = 40,4$ ), pode-se propor a composição do composto HSL/DDS, sendo essa,  $Zn_5(OH)_8(CH_3(CH_2)_{11}OSO_3)_{1,77}(NO_3)_{0,23} \cdot 3,37H_2O$ .

O resíduo total observado durante a decomposição até a formação do óxido de zinco coerente com a composição estimada é de 40,4%.

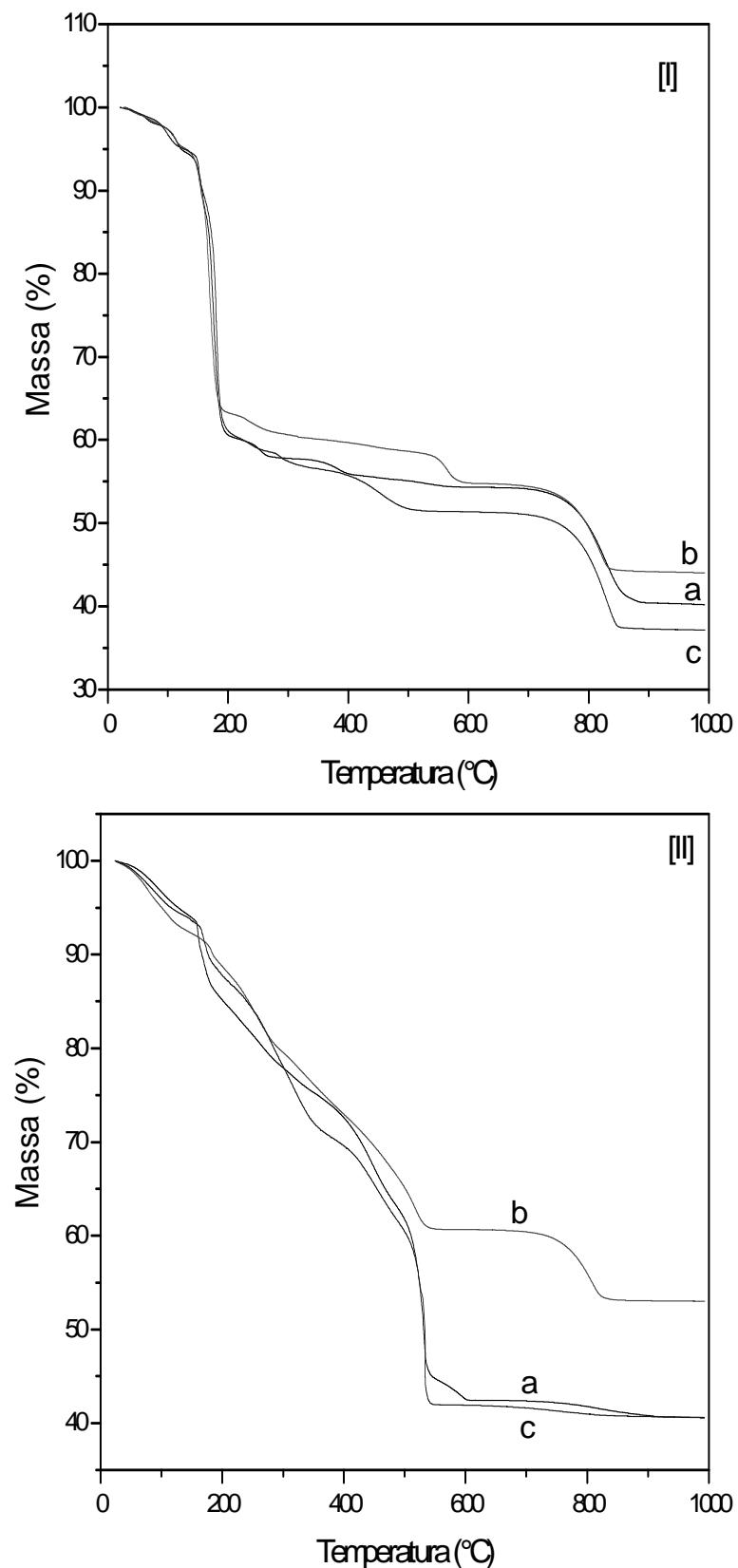


FIGURA 44 - COMPARATIVO DAS CURVAS DE TGA DOS SÓLIDOS: HSL/SUR (a), HSL/SURb3(mh) (b) e HSL/SURb3(mc) (c), ONDE, SUR: [I] = DDS E [II] = DBS.

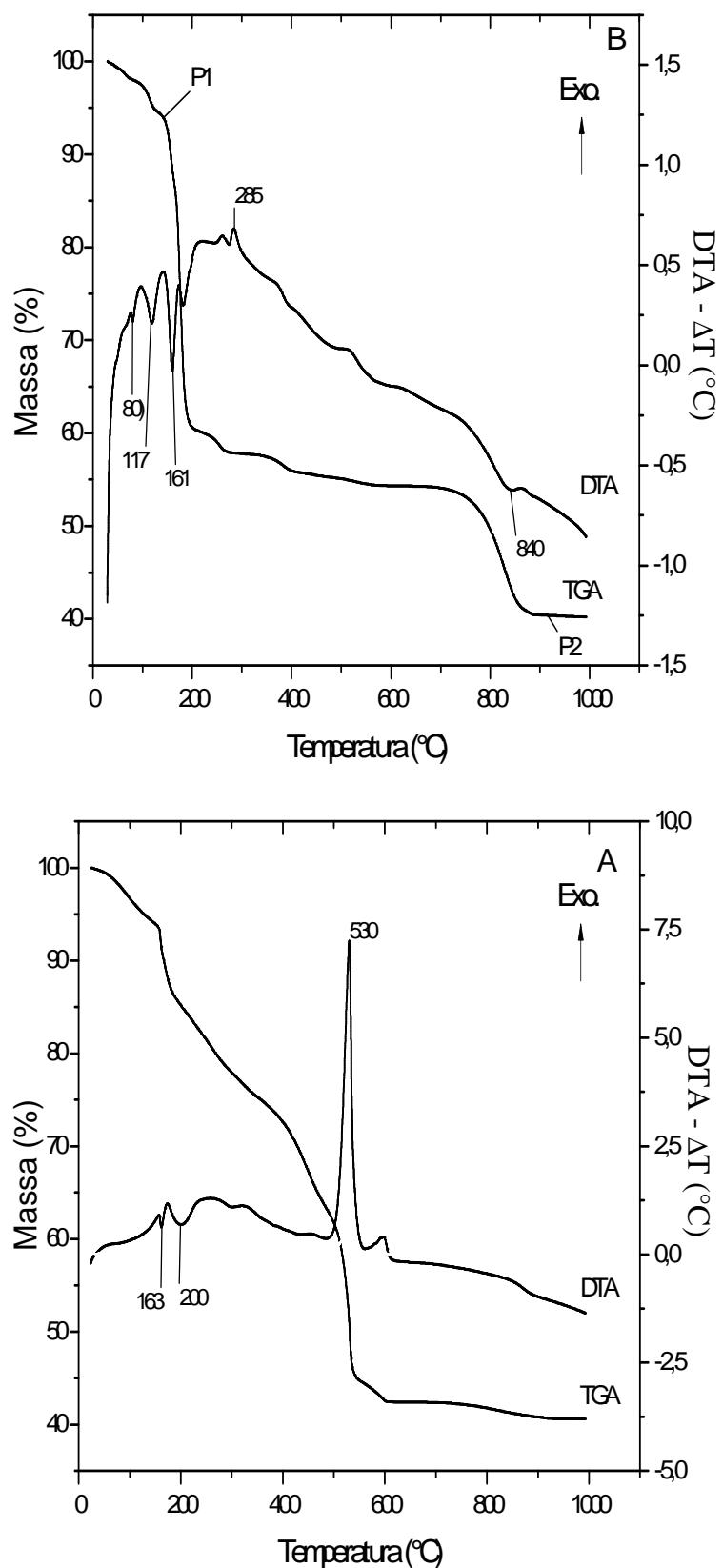


FIGURA 45 - CURVAS DE TGA/DTA DOS SÓLIDOS: HSL/DDS (A) e HSL/DBS (B).

A presença de nitrato foi evidenciada, também, pela espectroscopia na região do infravermelho, sendo possível verificar uma banda em  $1384\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA 42-[I]a), característica do modo vibracional do íon nitrato com simetria  $D_3h$ . Essa banda também foi observada para o composto HSL/DBS (FIGURA 42-[II]a), sendo a composição proposta de  $Zn_5(OH)_8(CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3)_{1,32}(NO_3)_{0,68}\cdot 3,71H_2O$ . O resíduo total observado durante a decomposição até a formação do óxido de zinco é de 40,59%.

A curva de TGA pode ser vista na FIGURA 45-B, onde ocorre uma perda de massa de 6,67%, referente à perda de moléculas de água adsorvidas e estruturais, que está associada a um pico endotérmico em  $161^\circ\text{C}$ . Seguido por uma perda de massa de 52,74%, relacionada à combustão de matéria orgânica, associado a um evento exotérmico em  $530^\circ\text{C}$ .

Para os compostos HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh) e HSL/DDSB<sub>3</sub>(mc) (FIGURA 44-[I]b,c), onde no processo de adsolubilização da benzofenona-3 utilizou-se tratamento hidrotermal e micro-ondas com temperatura controlada e forno de micro-ondas convencional, respectivamente, a perda de massa entre a temperatura ambiente e  $145^\circ\text{C}$  é de 6,5 e 6,1% e esse valor passa para 40,0 e 49,8% entre 150 e  $760^\circ\text{C}$  e 9,5 e 12,9% entre 760 e  $1000^\circ\text{C}$ . Sendo, portanto, o valor de perda de massa total para os compostos de 56% e 69%, respectivamente.

Nos compostos HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh) e HSL/DDSB<sub>3</sub>(mc) (FIGURA 44-[II]b,c), a perda de massa referente a remoção de água é de 8,9 e 7,1%, seguidas pelas perdas de 38,1 e 52,2% atribuídas a desidroxilação e combustão de matéria orgânica, sendo a perda referente à todo o processo de 47% e 59%, respectivamente.

Observa-se que para os produtos de adsolubilização, HSL/DDSB<sub>3</sub>(mc) e HSL/DDSB<sub>3</sub>(mc), têm-se uma perda de massa maior que a de seus precursores, HSL/DDS e HSL/DBS, uma vez que se têm maior quantidade de matéria orgânica, confirmando a presença da benzofenona-3.

Entretanto, para os produtos HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh) e HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh), observa-se que a perda de massa é menor que dos HSL intercalados com os respectivos surfactantes. Isso pode ser explicado pelo fato dos compostos HSL/DDS e HSL/DBS não terem sido os precursores, sendo utilizado o método de co-precipitação/adsolubilização para a obtenção dos compostos HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh) e HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh). Com isso pode haver ocorrido uma maior substituição de surfactantes por outros íons, por exemplo, o nitrato, conforme verificado por FTIR, no caso do composto HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh).

Para o composto HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh) a menor perda de massa, observada em relação ao precursor HSL/DBS e ao composto HSL/DDSB<sub>3</sub>(mc), é justificada pela presença da fase contaminante de hidroxisulfato de zinco, visto que o surfactante DBS não é intercalado na mesma e tampouco a benzofenona-3 será adsolubilizada,

consequentemente, a menor perda de massa é devido a menor quantidade de matéria orgânica. Além disso, na curva termogravimétrica (FIGURA 44-[II]b) é possível verificar uma perda de massa entre 715 e 830°C característica da decomposição do  $Zn_3O(SO_4)_2$  em  $ZnO$ ,  $SO_2$  e  $O_2$ <sup>[134, 139]</sup>, não observada para o HSL/DBS (FIGURA 44-[II]a) e para o HSL/DBSb3(mc) (FIGURA 44-[II]c).

Na FIGURA 46 tem-se o espectro de DRU-Vis da 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona e de seus produtos de adsolubilização. A 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona apresenta uma absorção na faixa de 200 nm a 430 nm (FIGURA 46-e), compreendendo parte do visível, justificando assim sua cor amarela. O mesmo é observado para o composto HSL/DBSb3(mc) (FIGURA 46-d) que também apresenta cor amarela, como de ser observado na FIGURA 48-d(i). Entretanto, os outros compostos de adsolubilização, HSL/DDSb3(mh) (FIGURA 46-a), HSL/DDSb3(mc) (FIGURA 46-b) e HSL/DBSb3(mh) (FIGURA 46-c), apresentam um deslocamento das bandas de absorção para região de menor comprimento de onda, não apresentando absorção na região visível ( $\lambda > 400$  nm), compreendendo somente as regiões do UVC, UVB e UVA, apresentando cor branca como pode ser visto na FIGURA 48-a,b,c(i), respectivamente.

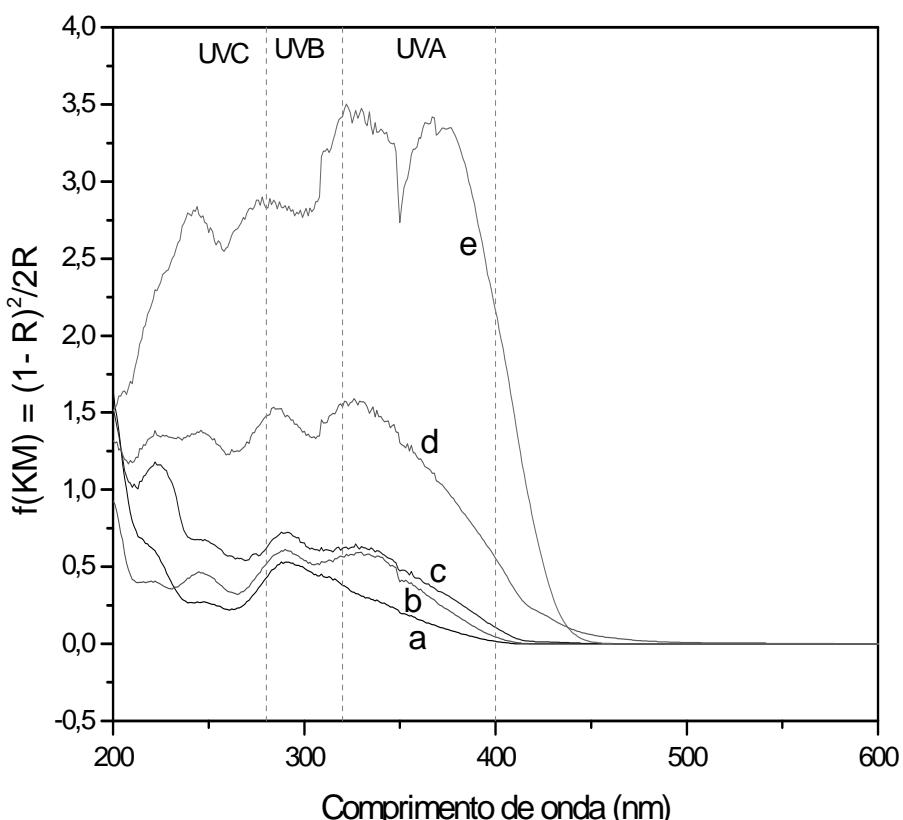


FIGURA 46 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS OBTIDOS APÓS ADSOLUBILIZAÇÃO. HSL/DDSb3(mh) (a), HSL/DDSb3(mc) (b), HSL/DBSb3(mh) (c), HSL/DBSb3(mc) (d) e 2-HIDROXI-4-METOXIBENZOFENONA (e).

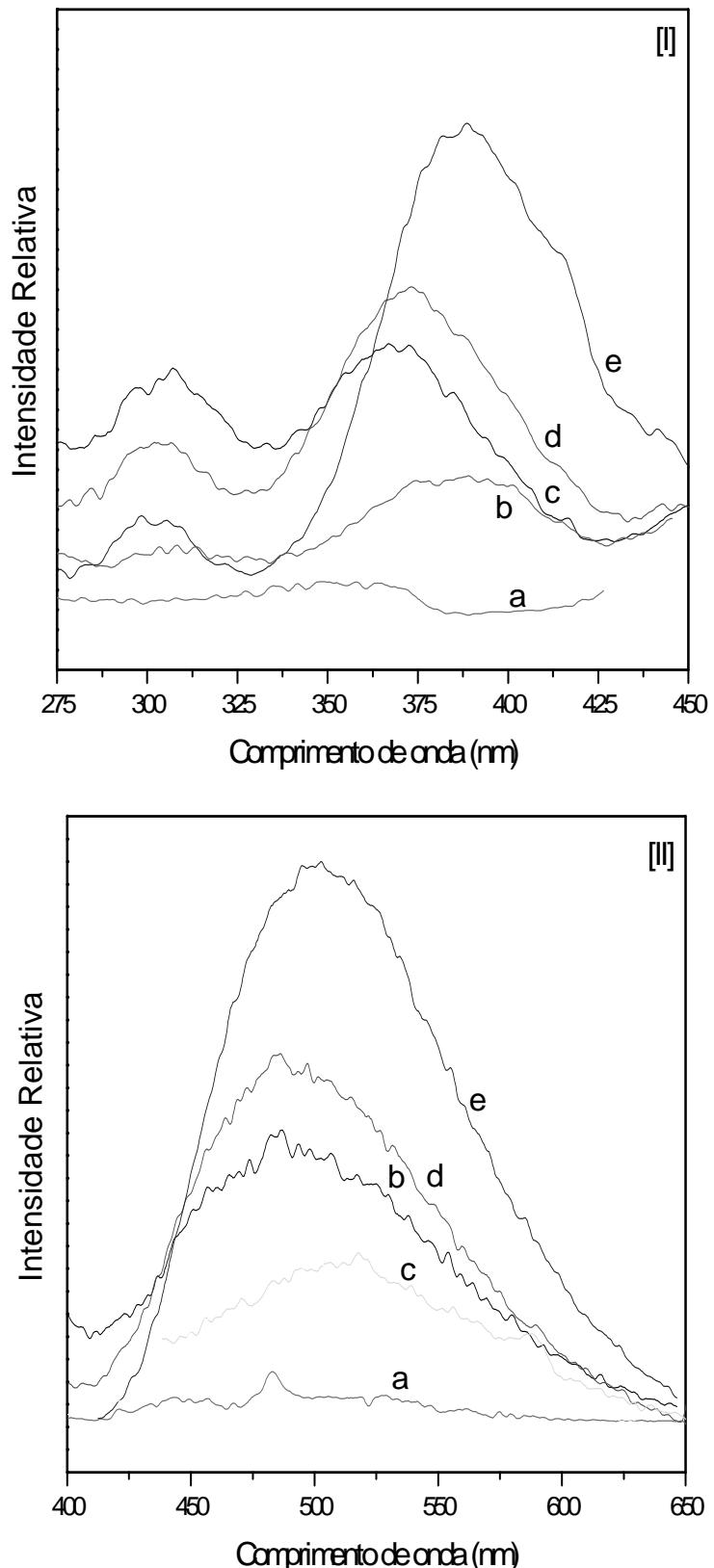


FIGURA 47 - ESPECTRO DE EXCITAÇÃO [I] E ESPECTRO DE EMISSÃO [II] DOS SÓLIDOS: BENZOFENONA-3 (a); HSL/DDSB3(mh) (b); HSL/DDSB3(mc) (c); HSL/DBS3(mh) (d) E HSL/DBS3(mc) (e).

As medidas das propriedades luminescentes dos compostos de adsolubilização foram realizadas e os espectros são mostrados na FIGURA 47. Após a adsolubilização verificam-se bandas intensas com máximos em 486, 517, 486 e 503 nm para os compostos HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh), HSL/DDSB<sub>3</sub>(mc), HSL/DBS<sub>3</sub>(mh) e HSL/DBS<sub>3</sub>(mc), respectivamente (TABELA 7). As alterações no espectro de fluorescência destas amostras foram adicionalmente demonstradas por suas fotografias com irradiação por luz UV (FIGURA 48).

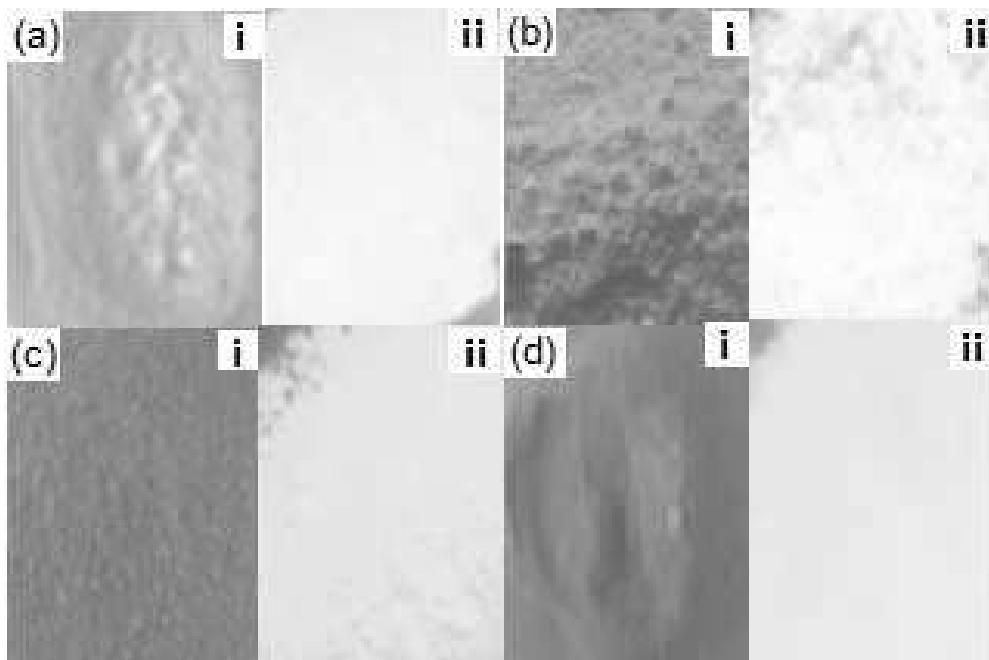


FIGURA 48 - COR DOS COMPOSTOS; HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh) (a), HSL/DDSB<sub>3</sub>(mc) (b), HSL/DBS<sub>3</sub>(mh) (c) E HSL/DBS<sub>3</sub>(mc) (d), SEM (i) E SOB (ii) EXPOSIÇÃO À LUZ UV (365 nm).

A fotodegradação dos produtos de adsolubilização foi acompanhada com os espectros de emissão de fluorescência (FIGURA 49), pela qual o comprimento de onda de excitação foi fixado em 373 nm. O sinal de fluorescência decresceu gradativamente, após duas horas os compostos HSL/DDSB<sub>3</sub>(mh), HSL/DBS<sub>3</sub>(mh) e HSL/DBS<sub>3</sub>(mc), apresentaram perdas na intensidade de 14,5 %, 58,7 % e 62,2 %, respectivamente. Após 4 horas de exposição observa-se que não houve um aumento significativo, sendo as perdas de 24,7 %, 66,5 % e 68,3 %.

Com isso observa-se que o produto cujo surfactante é o DDS é mais estável em relação ao DBS e que a reação (em micro-ondas com temperatura controlada e tratamento hidrotermal ou micro-ondas convencional) não influencia significativamente na estabilidade dos produtos de adsolubilização.

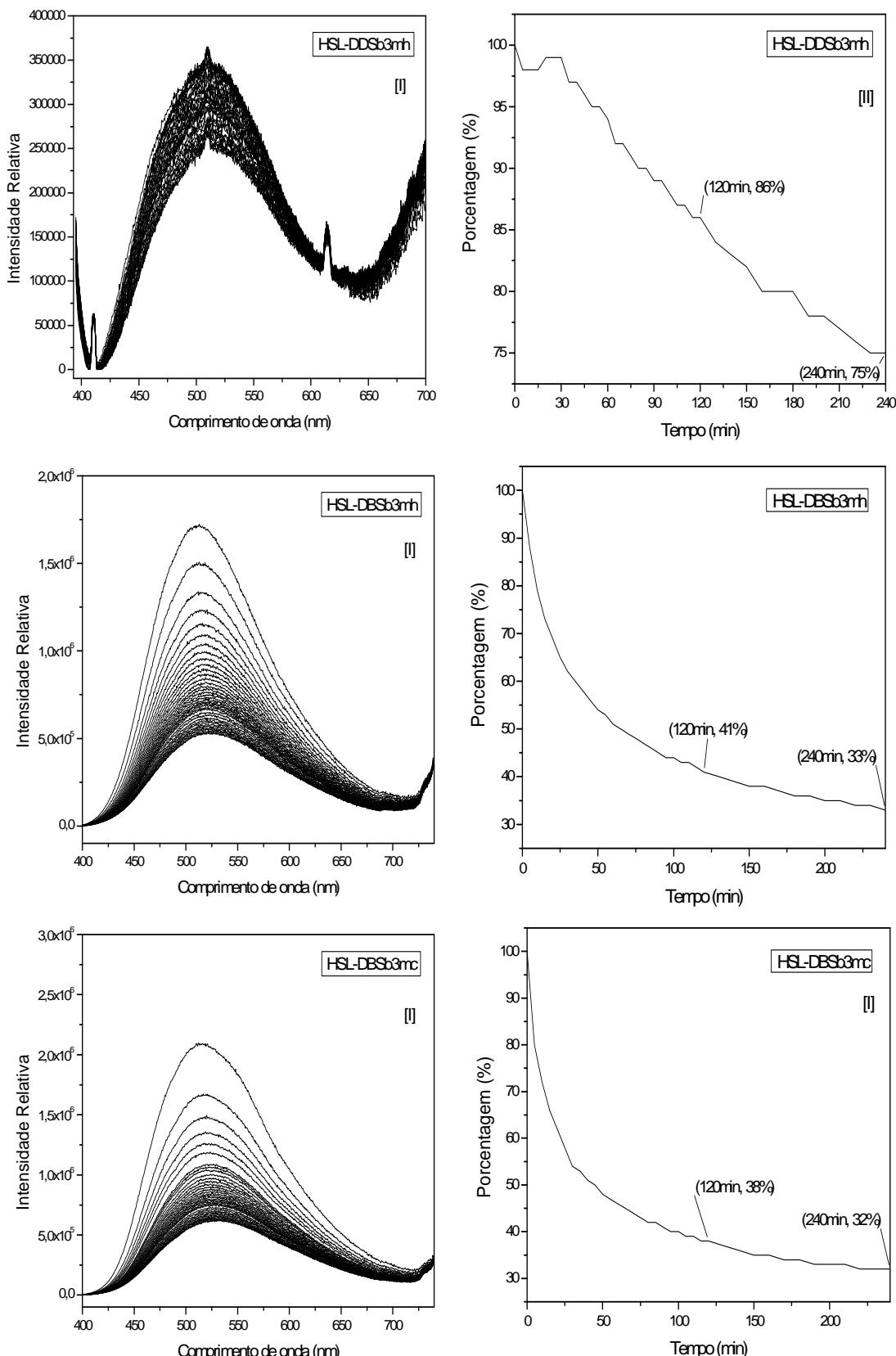


FIGURA 49 - ESPECTRO DE EMISSÃO DOS PRODUTOS DE ADSOLUBILIZAÇÃO [I] E GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE INTENSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO [II].

## 5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

Os hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions dodecilsulfato e dodecilbenzenosulfonato possuem boa cristalinidade com picos de difração bem definidos. Com auxílio das técnicas de espectroscopia de energia dispersiva e difratometria de raios X verificou-se que foi produzida uma série de HDL/SUR com distintas razões (2:1, 3:1 e 4:1) entre os metais di e trivalente.

Por meio da técnica de análise termogravimétrica pode-se verificar que para as razões 3:1 e 4:1 de metal tri e divalente, a intercalação dos surfactantes excede a capacidade de troca iônica provavelmente ocorrendo a co-intercalação dos surfactantes na forma de sal de sódio.

A adsolubilização da benzofenona nos hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions DDS e DBS foi observada tanto na interação utilizando radiação micro-ondas quanto na reação em reatores com a benzofenona fundida ou utilizando solvente.

Todos os fatores (razão molar, tipo de surfactante e método utilizado) influenciam a adsolubilização. Os produtos, cuja reação foi realizada em forno de micro-ondas, apresentaram maior quantidade de benzofenona adsolubilizada, sendo esta inferior a 10% da amostra total. Quando o surfactante utilizado é o DBS, os compostos com razão molar de 3:1 de zinco/alumínio apresentaram maior quantidade de benzofenona adsolubilizada, enquanto que para o surfactante DDS a razão molar favorecida é a 2:1.

Os compostos resultantes da adsolubilização nos HDLs absorvem radiação UVA, UVB e UVC, independente da quantidade de benzofenona adsolubilizada, sendo esse resultado muito significativo, pois, embora a quantidade de absorvedor UV seja pequena, nota-se significativa absorção na região do ultravioleta.

Quando adsolubilizados os compostos salicilato de 2-etil-hexila (ehs), 4-metoxicinamato de 2-etil-hexila (ehmc) e cinamato de etila (ec) nos HDLs, os produtos apresentaram boa absorção na região do ultravioleta. A maioria dos compostos adsolubilizados com cinamatos apresenta deslocamentos para região de menor comprimento de onda em relação ao ec e ehmc puro. Em contrapartida, os salicilatos apresentam deslocamentos para maiores comprimentos de onda em relação ao ehs puro, fato mais interessante visto que se têm um interesse que os compostos absorbem em toda a região do ultravioleta. Nestes compostos de adsolubilização não se notou diferença significativa na absorção na região do ultravioleta dos compostos que tiveram sua reação realizada sob aquecimento convencional para os produtos cuja reação foi realizada no forno de micro-ondas.

Para a obtenção dos hidroxissais intercalados com os ânions dodecilsulfato e dodecilbenzenosulfonato utilizou-se o método de troca iônica e co-precipitação. Quando

utilizado a troca-iônica, os hidroxissais apresentaram uma mistura de fases, uma fase característica do precursor, hidroxinitrato de zinco, e outra fase característica do mesmo intercalado com os surfactantes. Quando se utilizou o método de co-precipitação obteve-se resultados satisfatórios com significativo aumento da distância basal, sendo possível verificar a manutenção da estrutura da matriz lamelar, característica do hidroxinitrato de zinco.

A adsolubilização da benzofenona em hidroxissais intercalados com ânions DDS e DBS foi observada tanto na interação utilizando radiação micro-ondas quanto na reação em reatores com a benzofenona fundida ou utilizando solvente. Os produtos de adsolubilização cujo precursor HSL/DDS apresentaram maior quantidade de benzofenona adsolubilizada, sendo esta inferior a 0,2 % da amostra total. A metodologia utilizada não influenciou a quantidade de benzofenona adsolubilizada.

Os compostos resultantes da adsolubilização de benzofenona nos HSL/DDS absorvem radiação UVA, UVB e UVC, enquanto que nos HSL/DBS absorvem somente radiação UVB e UVC.

Quando adsolubilizados os compostos salicilato de 2-etil-hexila (ehs), 4-metoxicinamato de 2-etil-hexila (ehmc) e cinamato de etila (ec) nos HSLs, os produtos apresentaram boa absorção na região do ultravioleta.

Com os estudos de luminescência comprovou-se a interação do surfactante com o composto orgânico neutro adsolubilizado, uma vez que se observam significativos deslocamentos nos máximos de absorção dos produtos de adsolubilização nos espectros de emissão e excitação.

Produtos da interação dos HSL/SUR com a 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, cujas metodologias utilizadas envolviam o uso do forno micro-ondas convencional e tratamento hidrotermal sob radiação de micro-ondas com temperatura controlada, apresentaram boa cristalinidade e distâncias basais maiores que dos HSL intercalados com ao surfactantes. Os compostos adsolubilizados com benzofenona-3 apresentam boa absorção na região do ultravioleta e significativa estabilidade térmica.

Os estudos de fotodegradação mostraram que os compostos cujo surfactante intercalado é o DDS são mais estáveis em relação aos compostos intercalados com DBS. A reação em micro-ondas com temperatura controlada e tratamento hidrotermal ou micro-ondas convencional, não influencia significativamente nas propriedades térmicas e ópticas dos compostos de adsolubilização.

A reação em micro-ondas com temperatura controlada e tratamento hidrotermal ou micro-ondas convencional, não influencia significativamente nas propriedades térmicas e ópticas dos compostos de adsolubilização.

Nos estudos de fotodegradação o composto HSL/DDSb3(mh) apresentou a menor perda de atividade, sendo esta de 14,5%, em duas horas e 24,7% após 4 horas de exposição à radiação.

O produto com maior potencial para aplicação em protetores solares, portanto, é o HSL/DDSb3(mh), apresentando significativa absorção na região do ultravioleta compreendendo o UVC, UVB e UVA; boa estabilidade térmica, iniciando sua degradação somente acima de 170 °C e quando exposto a radiação por 4h apresentou a menor perda de atividade, mantendo 85,3 % de sua absorção.

## CAPITULO 2 – HIDROXISSLAS LAMELARES DE TERRAS-RARAS

### INTERCALADOS COM O ÂNION 2-AMINOBENZOATO.

#### 1 – INTRODUÇÃO

##### 1.1 – HIDROXISSLAS LAMELARES DE TERRAS-RARAS

Similar aos HDL e os HSL, outra classe de compostos que possuem lamelas carregadas positivamente, são os hidroxissais lamelares de terras-raras (HLTR), cuja fórmula geral é  $\text{TR}_2(\text{OH})_{6-m}(\text{A}^x)_{m/x}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ ; sendo que TR representa os íons trivalentes de metais terras-raras e  $\text{A}^x$ , os ânions intercalados, onde:  $0,5 \leq m \leq 2,0$ . Esses compostos podem ser divididos em duas séries ( $m = 1$  e  $m = 2$ ) baseados em sua composição química e características estruturais [141-146].

Na primeira série ( $m = 1$ ), cuja composição genérica é  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{A}^x)_{1/x}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ , os cátions lantanídeos ( $\text{Ln}^{+3}$ ) são coordenados por grupos hidroxilas e moléculas de água apresentando número de coordenação variável entre oito e nove, gerando as lamelas positivamente carregadas (FIGURA 50-[I]). Ânions interlamelares interagem eletrostaticamente com as lamelas e isso facilita as reações de troca iônica [145-149].

Na segunda série ( $m = 2$ ),  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{A}^x)_{2/x}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ , o número de coordenação dos cátions lantanídeos é normalmente fixado em nove, e os ânions apresentam-se coordenados às lamelas (FIGURA 50-[II]), [143, 145], similar à alguns HSL, por exemplo, hidroxisulfato de cobre.

No final dos anos 60 foram relatados os primeiros compostos lamelares com terras-raras, sendo esses descritos como estruturas de di-hidroxicloreto com lamelas bidimensionais, onde as hidroxilas e os cloretos interagem por ligações de hidrogênio [150, 151]. Posteriormente, o ânion cloreto foi substituído por outros ânions como carbonato, nitrato, entre outros [141, 142, 152].

Diferentes metodologias para a síntese dos HLTR foram apresentadas, por exemplo, Gándara e colaboradores utilizaram para a síntese do  $\text{R}(\text{NO}_3)_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Yb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ ) tratamento hidrotermal na presença de trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) [153], já McIntyre *et al.*, sintetizaram os compostos  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot\text{xH}_2\text{O}$ , partindo de soluções dos sais de nitrato do metal de interesse, na presença de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaNO}_3$  e tratamento hidrotermal à  $150^\circ\text{C}$  [146, 148, 154]. Byeon e colaboradores, utilizando reações hidrotermais com controle de pH e sintetizaram hidroxinitratos com elementos de maiores diâmetros como o gadolínio, európio e samário [114]. Posteriormente, esses autores utilizaram elementos como,

neodímio e lantâncio, e empregaram o método solvotermal não aquoso contendo etanol e hidróxidos de metais alcalinos. Após a obtenção dos compostos foi realizada a troca iônica dos ânions nitrato pelos ânions decanoato e decanosulfonato<sup>[155]</sup>.

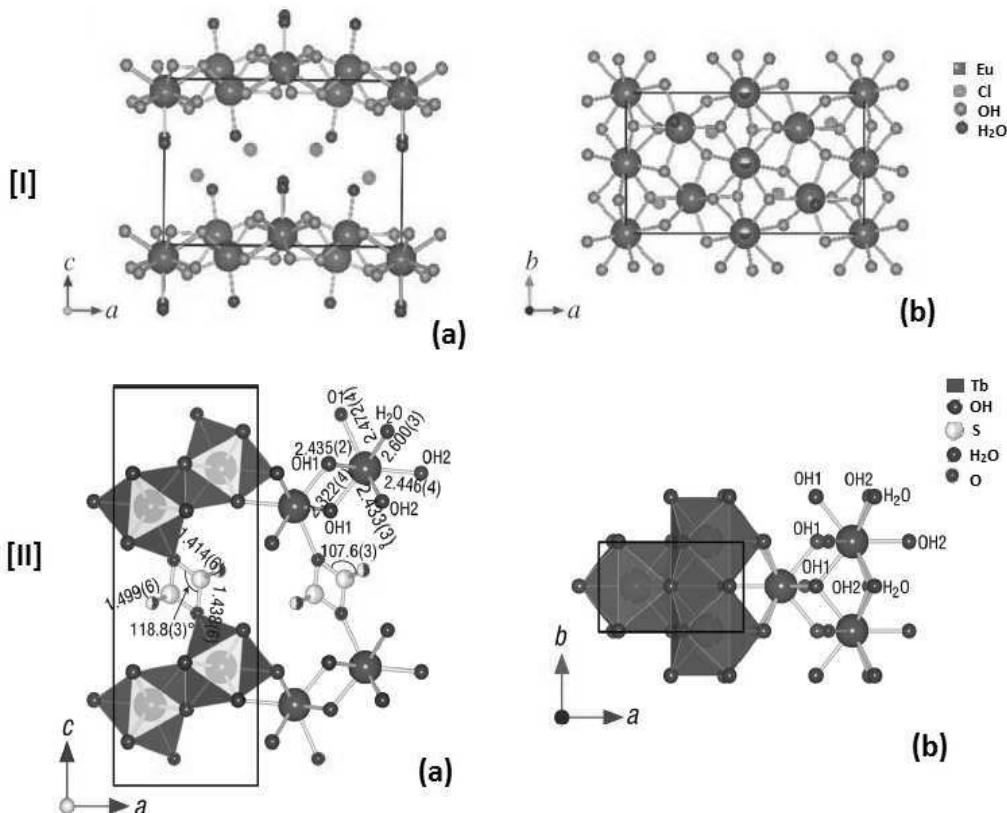


FIGURA 50 - ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE EURÓPIO (I) E HIDROXISULFATO DE TÉRBIO (II). (A) VISÃO LATERAL; (B) VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (ADAPTADO DAS REFERÊNCIAS<sup>[143, 156]</sup>).

Mais recentemente, Geng *et al.*<sup>[157]</sup> sintetizaram uma série de HLTR por precipitação utilizando uma solução dos sais do metal de interesse e hexametilenotetramina sob refluxo. Esses autores descreveram de forma sistemática a correlação da morfologia, parâmetros de rede, distância interplanar, capacidade de hidratação e estrutura do cristal com o número atômico dos metais terras-raras. Com o refinamento do método de Rietveld dos padrões de difração de raios X, os autores observaram que os metais apresentavam número de coordenação 8 ( $[\text{TR}(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}]$ ) e 9 ( $[\text{TR}(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}]$ ), onde cada poliedro  $\text{LnO}_8$  está ligado a dois outros poliedros  $\text{LnO}_8$  e quatro poliedros  $\text{LnO}_9$  estão ligados pelas arestas. As unidades de poliedros ligados formam um conjunto bidimensional lamelar paralelo ao plano “a x b” com ânions alocados nos espaços interlamelares, conforme esquema na FIGURA 51<sup>[157]</sup>.

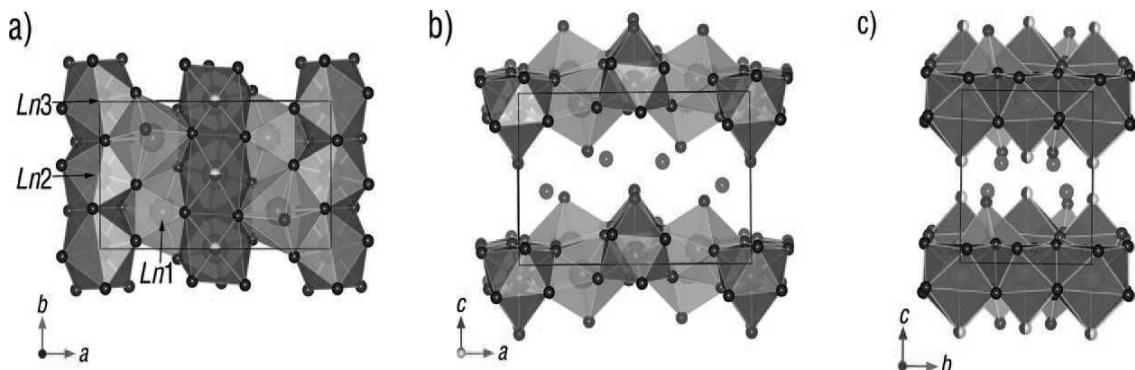


FIGURA 51 - ESTRUTURA DO  $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  VISTAS PELO EIXO C (a); EIXO B (b); e EIXO A (a). AS ESFERAS ROXAS SÃO REFERENTES AOS ÁTOMOS DOS METAIS TERRAS-RARAS, AS PRETAS AOS GRUPAMENTOS HIDROXILAS, AS AZUIS AS MOLÉCULAS DE ÁGUA E AS VERDES AOS ÂNIONS CLORETO. OS POLIEDROS REFERENTES AOS NÚMEROS DE COORDENAÇÃO 8 E 9 ESTÃO REPRESENTADOS PELAS CORES VERDE CLARO E ROXO, RESPECTIVAMENTE [157].

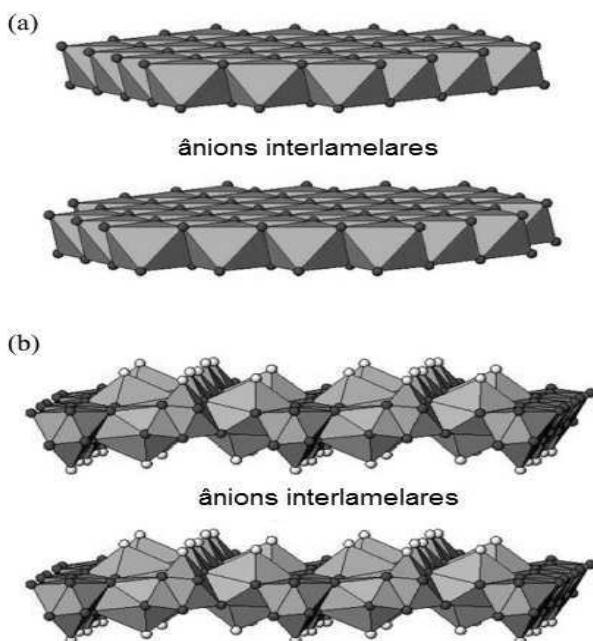


FIGURA 52 - COMPARAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (a) E HIDRÓXIDOS LAMELARES DE TERRAS-RARAS (b). AS ESFERAS CINZAS E BRANCAS REPRESENTAM AS HIDROXILAS E AS MOLÉCULAS DE ÁGUA INTERLAMELAR, RESPECTIVAMENTE (FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [116]).

A principal diferença entre um HDL e um HLTR pode ser visto na FIGURA 52. Nos HDL, os cátions são coordenados por seis grupos OH e/ou moléculas de água interlamelares. Entretanto, devido aos raios dos elementos terras-raras serem significativamente maiores, esses não podem ser estabilizado em tais poliedros. No entanto, em ambas as estruturas, HDL e HLTR, os grupos OH das lamelas são compartilhados por três cátions e os átomos de hidrogênio são dirigidos para o espaço interlamelar.

Os HLTR têm atraído cada vez mais atenção por conta de sua habilidade única de combinar as propriedades de íons terras-raras com a possibilidade de intercalação de diversos ânions, uma vez que lantanídeos trivalentes, como  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ , são bons ativadores em materiais luminescentes devido à sua forte luminescência. Quando esses lantanídeos estão interagindo com sensibilizadores orgânicos (moléculas capazes de absorver energia e transferí-la ao metal) tem-se um aumento significativo na intensidade da emissão de luminescência.

Chu e colaboradores <sup>[158]</sup> em busca de melhores propriedades luminescentes intercalaram no hidroxinitrato de európio os ânions 4-bifenilcarboxilato (BPC) e tereftalato (TA). A partir das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (caráter de dipolo magnético - não apresentando sensibilidade ao sítio simétrico) e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (dipolo elétrico - mais sensível ao ambiente químico), os autores puderam observar que o composto intercalado com BPC é o que proporciona a maior mudança no ambiente químico do íon európio na lamela. Além disso, verificaram que o BCP apresentou uma transferência de energia mais eficiente que a do TA, devido à presença de dois anéis aromáticos apresentando maior conjugação em relação ao TA, uma vez que esse efeito de conjugação diminui a diferença de níveis de energia do estado fundamental e excitado, aumentando a capacidade de absorção de energia. Os autores verificaram também que os valores de energia do estado tripleto para BPC e TA são de 22083 e 25160  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, sendo o BCP mais próximo do valor do nível de energia  $^5D_0$  do európio (17250  $\text{cm}^{-1}$ ). Com isso os autores puderam obter informações importantes sobre como os sensibilizadores orgânicos intercalados afetam as propriedades luminescentes dos HLTR <sup>[158]</sup>.

Gu e colaboradores <sup>[159]</sup> também utilizaram como matriz o hidroxinitrato de európio e intercalaram diferentes tipos de ânions derivados de ácidos orgânicos: dois tipos de ácido benzenopolícarboxílico (ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTA) e 2,2'-bifenildicarboxílico (BDA)), dois ácidos piridinocarboxílicos (ácidoquinolínico (QA) e ácido 2,5-piridinodicarboxílico (PDA)) e dois aminoácidos (fenilalanina (Phe) e tirosina (Tyr)), concluindo que as estruturas dos ânions orgânicos como o número e a posição dos grupos carboxílicos afeta significativamente o arranjo interlamelar. Além disso, o estudo da luminescência indicou que todas as amostras exibem a emissão vermelha, típica dos

íons európio, ocorrendo eficiente transferência de energia entre os ânions derivados dos ácidos benzenopolícarboxílicos e os íons európio, aumentando acentuadamente a luminescência do mesmo, enquanto que com ânions derivados dos ácidos piridinodicarboxílicos não se observou nenhuma alteração evidente da intensidade de luminescência. Quando intercalados os aminoácidos houve a supressão da fluorescência atribuída ao *quenching* provocado pelos grupos –NH<sub>2</sub> e –OH que apresentam alta energia vibracional favorecendo o decaimento não-radiativo [159].

Uma vez que os metais de terras-raras estão sendo cada vez mais utilizados como catalisadores, Gandara *et al.* [153] utilizaram os HLTR de itérbio intercalado com 2,6-disulfonato-antraquinona, por exemplo, como catalisador em meio heterogêneo e observaram que na reação de hidrodessulfurização (HDS) do tiofeno obteve-se uma conversão de 50% em 26 horas, para originar sulfeto de hidrogênio e butano (ambos os componentes são facilmente separáveis) sob pressão 7 bar e 70°C. É importante ressaltar que em processos de hidrotratamento industrial, onde HDS é uma das etapas do processo, são utilizadas pressões de 30-60 bar e temperaturas de 350 – 400°C. Os HLTR também foram testados na reação de epoxidação do 3,7-dimetilocta-1,6-dieno-3-ol apresentando significativos resultados. Com isso pode-se concluir que os HLTR oferecem a possibilidade de combinar as propriedades catalíticas das terras-raras com as vantagens de um catalisador sólido, ordenado e poroso, características provenientes da estrutura lamelar, amplamente estudadas nos HDL [153].

Além de seu emprego como catalisadores, os HLTR são utilizados na área da saúde [160]. Xu e colaboradores intercalaram nos HDL agentes de contraste convencionais utilizados para imagem por ressonância magnética (IRM), como o complexo de ácido pentacético gadolínio-dietilenotriamina (Gd-DTPA), e observaram que o mesmo apresentou maior eficiência após a intercalação [161].

O desenvolvimento de agentes de contraste nanoparticulados para IRM exige materiais com maior relaxação que funcionem em concentrações muito baixas, especialmente para espécies potencialmente tóxicas como Gd<sup>3+</sup>. Devido a isso HLTR tornaram-se uma alternativa interessante para esta finalidade, uma vez que possuem elementos paramagnéticos e apresentam uma elevada área superficial que em suspensão aquosa são capazes de transportar uma elevada carga de centros paramagnéticos ativos para ressonância magnética. Além disso, esses compostos também podem incorporar agentes terapêuticos no ambiente interlamelar [162, 163].

Lee e colaboradores sintetizaram o hidroxicloreto de gadolínio e verificaram que o colóide produzido era estável em meio aquoso e eficaz para facilitar o relaxamento magnético sendo, portanto, potencial agente de contraste para ressonância magnética nuclear [163]. Estes autores sintetizaram também o hidroxinitrato de gadolínio e verificaram

que o mesmo não formava uma suspensão coloidal suficientemente estável em solução aquosa, sendo realizada a troca iônica dos ânions nitratos por íons oleato. A fim de obter lamelas biocompatíveis, esfoliou-se o hidroxioleato de gadolínio fazendo a modificação com um PEG-fosfolipídico, produzindo uma superfície não polar revestida por cadeias de PEG que não são tóxicos, imunogênicose antigênicos. Fluoresceína foi adicionada no intuito de obter-se uma funcionalidade adicional. Testes foram realizados e a eficácia destes compostos lamelares como agente de contraste para imagem por ressonância magnética (IRM) foi demonstrada, sendo desenvolvido, portanto, um novo composto com potencial utilidade como sonda multimodal [162].

Outro possível emprego para os HLTR é na obtenção de filmes, visto que esses apresentam uma grande variedade de aplicações. Filmes a partir de  $\text{Eu(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$  foram preparados por Hu e colaboradores [164] pela técnica de automontagem (*self-assembly*) na interface de hexano/água, utilizando substratos de quartzo ou de silício previamente revestidos com um poliânion. O filme obtido apresentou propriedades de fotoluminescência típicas das transições f-f proveniente dos íons európio e excelente comportamento de troca iônica [164].

Em trabalho recente [92] realizado pelo nosso grupo, pela qual foram intercalados compostos orgânicos absorvedores de radiação ultravioleta um em composto lamelar (hidroxinitrato de zinco) foram observadas melhores propriedades de absorção em todos os compostos. O composto pela qual foi intercalado o ânion 2-aminobenzoato também apresentou propriedades luminescentes. Devido a isso e a grande versatilidade que os HLTR apresentam, intercalar este ânion para a obtenção de sólidos com propriedades luminescentes superiores aos do ânion orgânico de referência originado pelo sinergismo de ambos, tornou-se uma alternativa atraente.

## 2– OBJETIVOS

O objetivo desta etapa do trabalho foi sintetizar hidroxissais lamelares de terras-raras (HLTR) intercalados com o ânion derivado do composto orgânico absorvedor de radiação ultravioleta, ácido 2-aminobenzóico, para a obtenção de sólidos com melhores propriedades luminescentes. O objetivo foi desenvolvido pelas seguintes etapas:

- Sintetizar e caracterizar os hidroxinitratos de  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$  e  $\text{Tb}^{+3}$ .
- Realizar a reação de troca iônica dos íons nitrato pelos ânions 2-aminobenzoato.
- Isolar e caracterizar os produtos por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia por reflectância difusa na região do Ultravioleta-Visível (DRUV-Vis) e análise térmica (TGA/DTA).
- Realizar o estudo das propriedades de luminescência.

### 3 – METODOLOGIA

#### 3.1 - SÍNTESE DOS HIDROXINITRATOS E POSTERIOR TROCA IÔNICA COM O ÂNION 2-AMINOBENZOATO ( $HSL(M)\text{-NO}_3$ e $HSL(M)\text{-2AB}$ )

Para a obtenção do hidroxinitrato de zinco ( $HSL(\text{Zn})\text{-NO}_3$ ) foi utilizada a precipitação alcalina, conforme descrito na literatura<sup>[165, 166]</sup>. Em 17,5 mmol de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados 70 mL de água destilada. Posteriormente, foi gotejada uma solução de NaOH (1 mol/L) até atingir o pH ~ 6,5. O sólido branco obtido foi lavado com água destilada, centrifugado a 4000 rpm durante 5 minutos, sendo esse procedimento repetido por 4 vezes. O material foi seco em estufa à 60 °C.

Para a síntese do HSL intercalado com o ânion 2-aminobenzoato ( $HSL(\text{Zn})\text{-2AB}$ ) foi utilizado o método de co-precipitação, pela qual foram adicionados 2,5 mmol do ácido 2-aminobenzóico em 20 mL de NaOH (0,4 mol/L). Em seguida, gotejou-se uma solução de 20 mL contendo 3,1 mmol de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ajustando o pH em torno de 7, utilizando-se uma solução de NaOH (1 mol/L). A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente durante 3 dias. O produto denominado  $HSL(\text{Zn})\text{-2AB}$  foi separado por centrifugação, lavado 4 vezes com água destilada e seco em estufa à 60 °C.

Para a síntese do hidroxinitrato de térbio ( $HSL(\text{Tb})\text{-NO}_3$ ) foi utilizada a precipitação alcalina, pela qual a uma solução contendo 8 mmol de  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada à uma solução de 65 mmol de  $\text{NaNO}_3$ , sendo o pH ajustado para 7 com uma solução 1 mol/L de NaOH. A mistura resultante foi deixada sob agitação durante 6 h a temperatura ambiente, o produto foi lavado com água destilada, centrifugado e seco em um dessecador sob vácuo.

Realizou-se uma reação de troca iônica a fim de que os ânions nitrato do sólido  $HSL(\text{Tb})\text{-NO}_3$  fossem substituídos pelos ânions 2-aminobenzoato. Para isso foram adicionados 10 mL de NaOH (1 mol/L) em 11 mmol de ácido 2-aminobenzóico. A essa solução adicionou-se 0,6 mmol do  $HSL(\text{Tb})\text{-NO}_3$ . A mistura foi submetida a uma vigorosa agitação durante 40 minutos e o produto ( $HSL(\text{Tb})\text{-2AB}$ ) foi lavado com água destilada, centrifugado e seco a 30°C em uma estufa à vácuo.

A obtenção do hidroxinitrato de ítrio ( $HSL(\text{Y})\text{-NO}_3$ ) foi realizada por síntese hidrotermal, conforme descrito na literatura<sup>[148]</sup>. Em 7,5 mL de uma solução 0,44 mol/L de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados 2,5 mL de  $\text{NaNO}_3$  (1,44 mol/L) e 2,5 mL de NaOH (2,1 mol/L) sob agitação a temperatura ambiente. A dispersão resultante foi colocada em um reator de teflon durante 48 h a uma temperatura de 125 °C. Em seguida, a mistura foi lavada com água destilada, centrifugada e seca em um dessecador sob vácuo. O mesmo

procedimento empregado para o hidroxinitrato de térbio também foi utilizado para a síntese do hidroxinitrato de ítrio.

Para a reação de troca iônica dos ânions nitrato do composto HSL(Y)-NO<sub>3</sub> por ânions 2-aminobenzoato, foram adicionados 20 mL de NaOH (1 mol/L) em 22 mmol de ácido 2-aminobenzóico. A essa solução adicionou-se 2 mmol do HSL(Y)-NO<sub>3</sub>. A mistura foi submetida à agitação vigorosa durante 24 h e o produto resultante (HSL(Y)-2AB) foi lavado com água destilada, centrifugado e seco em um dessecador sob vácuo.

Para a síntese do HSL de európio, 8 mmol de EuCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O foram adicionados a uma solução contendo 65 mmol de NaNO<sub>3</sub>, posteriormente o pH foi ajustado para 7 utilizando uma solução 1 mol/L de NaOH. A mistura resultante foi deixada sob agitação durante 6 h a temperatura ambiente e o produto resultante (HSL(Eu)-NO<sub>3</sub>) foi lavado com água destilada, centrifugado e seco em um dessecador sob vácuo.

Para obtenção do HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> intercalado com o ânion 2-aminobenzoato foi realizado o método de troca iônica, entretanto, não se obteve resultado satisfatório. Portanto, utilizou-se o método da co-precipitação, pela qual foram dissolvidos 15 mmol do ácido 2-aminobenzóico em 20 mL de NaOH (0,4 mol/L). Em seguida gotejou-se uma solução de 20 mL contendo 2,5 mmol de EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, ajustando o pH em torno de 7, utilizando-se uma solução de NaOH (1 mol/L). A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente durante 6 horas. O produto foi separado por centrifugação, lavado 4 vezes com água destilada e colocado para secar na estufa a temperatura de 45 °C.

### 3.2 – EQUIPAMENTOS

Para a análise de difratometria de raios X utilizou-se um difratômetro SIEMENS D-500 com fonte de radiação de CuK<sub>α</sub> = 1,5418 Å, a 30 mA e 40 kV. As amostras foram alocadas sobre porta-amostras de vidro.

As medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no espectrofotômetro da marca PERKIN-ELMER FT-IR 1600, configurado como padrão para trabalho na região de IR médio 4000-400 cm<sup>-1</sup>, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm<sup>-1</sup> e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

Para a obtenção dos espectros de excitação e emissão no estado sólido, foi utilizado o espetrômetro Perkin Elmer modelo LS 55.

As medidas de área superficial e porosidade das amostras foram determinadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196°C em um equipamento Micromeritics, PAEA 2000. Cerca de 100 mg de amostra foram utilizados, sendo tratadas à 110°C durante 4 horas. A equação BET foi usada para determinar a área superficial

específica; a presença de microporos e a superfície externa por *t-plots* e a porosidade usando o método e Cranston Inkley.

As medidas de análise térmica (TGA – análise termogravimétrica e DTA – análise térmica diferencial) foram realizadas em um equipamento TA Universal Analysis, sendo o modelo SDT Q600, utilizando cadiños de alumina. As análises foram conduzidas sob fluxo de oxigênio ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os equipamentos acima citados encontram-se no Departamento de Química da Universidade de Salamanca – Espanha.

Os espectros eletrônicos de UV-Vis das amostras sólidas foram registrados por reflectância difusa (DRUV-Vis), a temperatura ambiente, na região de 200-800 nm em intervalos de 0,5 nm em um Espectrofotômetro VARIAN Cary 100, equipado com acessório de esfera de integração, que se encontra no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná – Curitiba, Paraná, Brasil. A amostra foi condicionada em porta-amostras de teflon.

Para análises de TGA/DSC foi utilizado um equipamento de análises térmicas simultâneas STA, marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter, que se encontra no Lactec – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, na Universidade Federal do Paraná – Curitiba, Paraná, Brasil.

## 4 – RESULTADO E DISCUSSÃO

### 4.1 – HIDROXISSLAS LAMELARES INTERCALADOS COM O ÂNION 2-AMINOBENZOATO

O padrão de difração de raios X do composto proveniente da precipitação alcalina confirma a formação da fase cristalina do hidroxinitrato de zinco (FIGURA 53-a),  $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , identificada pela ficha 24-1460 do JCPDS. O difratograma de raios X apresenta um pico intenso, referente ao plano (200) da estrutura monoclinica, cujo espaçamento basal é de 9,7 Å e o espaço interlamelar corresponde à presença das duas camadas de tetraedros de zinco em lamelas adjacentes.

Na análise dos produtos  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , o padrão de difração de raios X comprova a formação do hidroxinitrato de ítrio, identificada pela ficha 49-1107 do JCPDS. É possível observar o pico intenso, referente ao plano (200) da estrutura ortorrômbica, sendo o espaçamento basal de 9,2 Å (FIGURA 53-e) <sup>[167]</sup>. Os hidroxinitratos de európio e térbio também foram analisados e apresentam distâncias basais de 8,6 Å, e 8,2 Å, respectivamente (TABELA 10) <sup>[148, 168]</sup>.

O composto HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> (FIGURA 53-g) apresenta uma sequência de empilhamento ordenada e regular. As reflexões basais (00l) são relativamente intensas em relação ao pico de difração não basal (220), caracterizando a estrutura lamelar<sup>[144]</sup>.

Observa-se no difratograma de raios X do produto HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> (FIGURA 53-c), significativa diminuição da intensidade e alargamento dos picos, demonstrando a expressiva perda de cristalinidade quando utilizado európio em relação as matrizes cujos metais são zinco, ítrio e térbio. Isso pode ser devido às condições de síntese, não sendo adequadas visto que quando se utiliza temperatura e tratamento hidrotermal, no caso da matriz com ítrio, melhores resultados foram observados. No entanto, mesmo com a baixa cristalinidade foi possível identificar a estrutura lamelar.

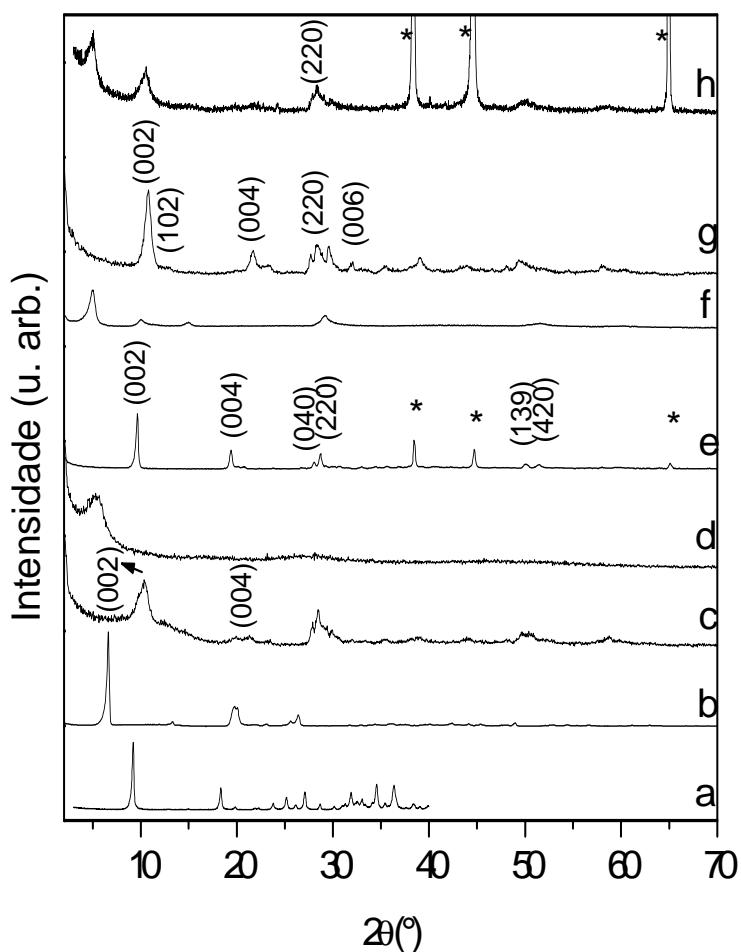


FIGURA 53 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HSL; HSL(Zn)-NO<sub>3</sub> (a), HSL(Zn)-2AB (b), HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> (c), HSL(Eu)-2AB (d), HSL(Y)-NO<sub>3</sub> (e), HSL(Y)-2AB (f), HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> (g) e HSL(Tb)-2AB (h). \* = PORTA AMOSTRAS DE Al.

Os parâmetros cristalográficos *a* e *c* foram calculados, podendo-se observar que com a diminuição do raio iônico também ocorre uma diminuição no valor do parâmetro de rede *a* (FIGURA 54), pois o mesmo está relacionado com as distâncias dos metais entre

as lamelas. A distância basal ou parâmetro de rede “c” não seguem o mesmo padrão provavelmente devido à diferença no grau de hidratação dos compostos (discutido futuramente nas análises termogravimétricas), conforme observado por Geng e colaboradores para os hidroxicloreto de lantanídeos<sup>[157]</sup>.

Reações de troca iônica foram realizadas para todos os compostos, entretanto, para o HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> não se observou aumento da distância basal, consequentemente, não houve intercalação do ânion 2-aminobenzoato. Isso pode ser devido à relação carga/raio do európio ser a menor em relação ao térbio, por exemplo, desfavorecendo a ligação eletrostática e favorecendo a coordenativa o que dificulta a posterior troca iônica dos ânions nitratos pelos ânions 2-aminobenzoatos. Portanto, o composto HSL(Eu)-2AB foi obtido pelo método da co-precipitação.

Após a reação de troca iônica/co-precipitação dos HSL intercalados com o ânion 2-aminobenzoato observa-se que os produtos apresentam espaçamento basal maiores que os dos hidroxinitratos dos respectivos metais. Esses aumentos de 7,8 Å, 8,6 Å e 9,9 Å para os compostos com európio, ítrio e térbio, respectivamente, indicam o sucesso da reação de intercalação, visto que o ânion 2-aminobenzoato apresenta distância máxima de 6,2 Å, enquanto a do nitrato é de 3,8 Å (distâncias estimadas com o programa Hyperchem<sup>[97]</sup>). Os espaçamentos basais são apresentados na TABELA 10, pela qual as distâncias foram calculadas a partir das reflexões basais de maior ordem possível.

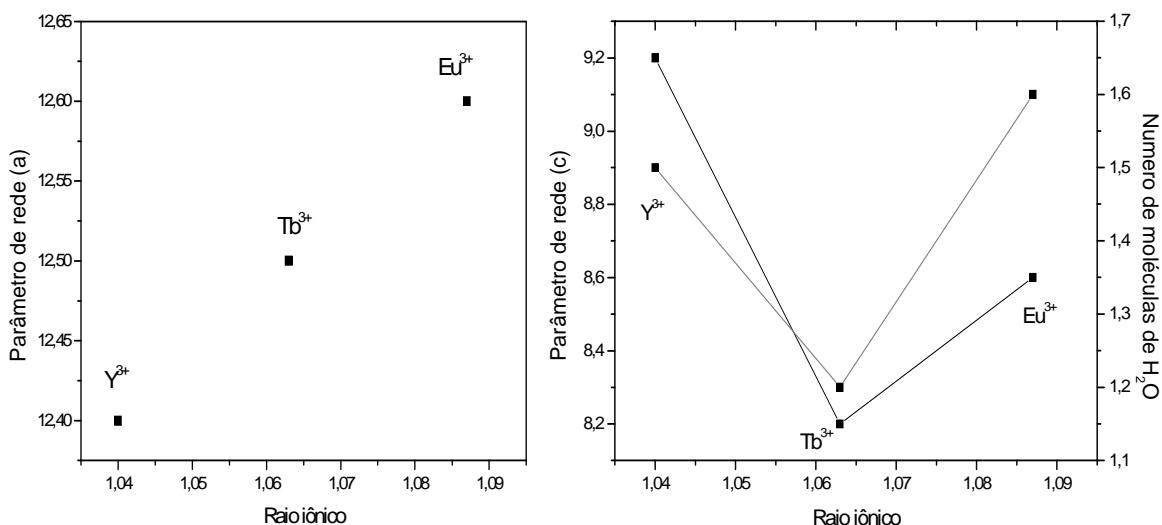


FIGURA 54 - CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE REDE *a* E *c* COM OS RAIOS IÔNICOS DOS CÁTIONS Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> E Eu<sup>3+</sup>.

Os difratogramas de raios X dos produtos de intercalação não apresentam picos característicos dos reagentes, como o ácido 2-aminobenzóico e seu sal (não mostrados), demonstrando a ausência de reagentes de partida.

As conclusões extraídas dos dados de difratometria de raios X são confirmadas pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Nos espectro dos hidroxinitratos de Zn, Eu, Y e Tb (FIGURA 55-c,e,g,i), observa-se uma banda larga na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída às vibrações de grupamentos hidroxila que mantém múltiplas ligações de hidrogênio com moléculas de água. A presença dos ânions nitrato é confirmada por bandas em aproximadamente  $1350$ ,  $1050$  e  $1760\text{ cm}^{-1}$ , sendo o último um modo de combinação típica de nitrato e do modo  $\nu_1$  que é observado como um resultado da redução da simetria do ânion intercalado<sup>[168]</sup>. A banda intensa em  $1384\text{ cm}^{-1}$  é característica do íon nitrato com simetria  $D_{3h}$  (modo  $\nu_3$ )<sup>[50]</sup>.

TABELA 10 – DADOS DE DISTÂNCIA BASAL ( $d_{100}$ ), NÚMERO DE ONDA DAS BANDAS DE ESTIRAMENTO SIMÉTRICO E ASSIMÉTRICO DO GRUPO CARBOXILATO ( $\nu\text{COO}^-$ ), E  $\lambda$ máximos DAS BANDAS NOS ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO, DOS COMPOSTOS HSL(M)-NO<sub>3</sub> E HSL(M)-2AB, onde M= Zn, Eu, Y, Tb.

	DRX	FTIR		Luminescência	
Amostras	$d_{100}(\text{\AA})$	$\nu\text{COO}^-(\text{as.})(\text{cm}^{-1})$	$\nu\text{COO}^-(\text{s.})(\text{cm}^{-1})$	$\lambda\text{máx}_{\text{exc}}(\text{nm})$	$\lambda\text{máx}_{\text{em}}(\text{nm})$
HSL(Zn)-NO <sub>3</sub>	9,7	-	-	-	-
HSL(Zn)-2AB	13,4	1592	1407	275	386
HSL(Eu)-NO <sub>3</sub>	8,6	-	-	394	614
HSL(Eu)-2AB	16,4	1577	1397	282	404
HSL(Y)-NO <sub>3</sub>	9,2	-	-	266	407
HSL(Y)-2AB	17,8	1580	1400	366	424
HSL(Tb)-NO <sub>3</sub>	8,2	-	-	352	543
HSL(Tb)-2AB	18,1	1577	1396	352	543

as. = assimétrico; s. = simétrico

No espectro de FTIR do HSL(Zn)-NO<sub>3</sub> (FIGURA 55-c) observa-se uma banda em  $3575\text{ cm}^{-1}$  que é estreita pelo fato de serem hidroxilas no retículo lamelar, logo, com energias de vibração bem definidas.

O espectro, referente ao ácido 2-aminobenzóico (H-2AB), apresenta duas bandas em  $3323$  e  $3237\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica da ligação N-H de aminas aromáticas, uma banda em  $1235\text{ cm}^{-1}$  característica de estiramento C-O de ácido carboxílico e seu sobretono na região de  $2500\text{ cm}^{-1}$ . É possível observar, também, uma banda em  $1670\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial de C=O de ácido carboxílico (FIGURA 55-b)<sup>[81, 113]</sup>. Para o sal, 2-aminobenzoato de sódio (Na-2AB), verificam-se bandas características de estiramento assimétrico em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e de estiramento simétrico em  $1394\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupamento COO<sup>-</sup> (FIGURA 55-a)<sup>[92]</sup>.

A presença do íon orgânico nos produtos (FIGURA 55-d,f,g) é confirmada pela presença de bandas de estiramento assimétrico e de estiramento simétrico referente ao grupamento  $\text{COO}^-$ , cujos valores de número de onda são encontrados na TABELA 10.

De acordo com a literatura, o grupo funcional carboxilato que interage com as lamelas, apresenta duas bandas estreitas e intensas, uma entre 1620 e 1530  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{as}}$ ); e a segunda entre 1420 e 1380  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico ( $\nu_{\text{s}}$ ). A separação entre as duas bandas ( $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ ) indica a forma de coordenação do ânion orgânico com o metal das lamelas estudadas, tendo como referência o  $\Delta\nu$  do sal de sódio do respectivo ácido. Quando o  $\Delta\nu$  do composto estudado é maior do que o  $\Delta\nu$  do sal de sódio ocorre uma coordenação monodentada. Se forem significativamente menores que a referência, a coordenação será bidentada, e quando os valores são próximos à referência, o carboxilato estará formando uma ponte entre dois centros metálicos [107, 169].

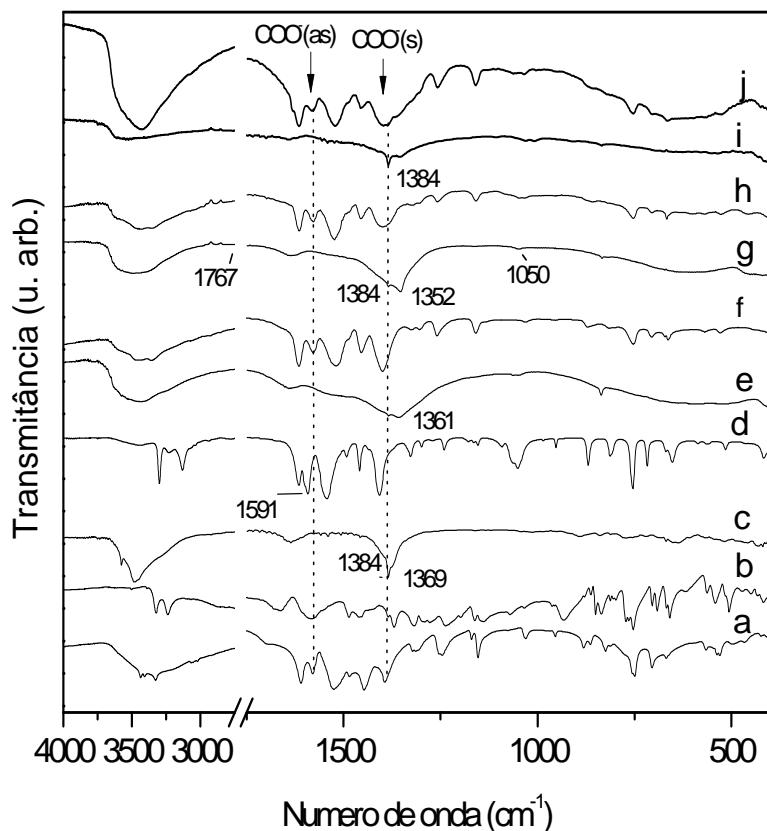


FIGURA 55 - ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS HSL; Na-2AB (a), H-2AB (b), HSL(Zn)- $\text{NO}_3$  (c), HSL(Zn)-2AB (d), HSL(Eu)- $\text{NO}_3$  (e), HSL(Eu)-2AB (f), HSL(Y)- $\text{NO}_3$  (g), HSL(Y)-2AB (h), HSL(Tb)- $\text{NO}_3$  (i) e HSL(Tb)-2AB (j).

Neste caso, pode-se sugerir que o íon carboxilato está formando uma ponte entre os centros metálicos da lamela, visto que o  $\Delta v$  dos compostos HSL(Zn)-2AB, HSL(Eu)-2AB HSL(Y)-2AB e HSL(Tb)-2AB são, respectivamente, 185, 180, 180 e 181, sendo portanto, próximos ao  $\Delta v$  do sal de sódio ( $\Delta v = 186$ ).

Observa-se, também, no produto HSL(Zn)-2AB (FIGURA 55-c) bandas referentes à vibração N-H de amina primária em 3124 e 3299 cm<sup>-1</sup> e uma banda em 1326 cm<sup>-1</sup> característica de deformação axial de C-N de amina aromática [117]. Além disso, verifica-se que o pico em 3572 cm<sup>-1</sup> característico de hidroxilas no retículo lamelar, desaparece, nos produtos, indicando que os íons orgânicos provavelmente reagiram com parte das hidroxilas, podendo formar mais ligações de hidrogênio com as hidroxilas vizinhas o que resulta no desaparecimento ou no alargamento do pico, sendo, portanto, outra evidência de intercalação.

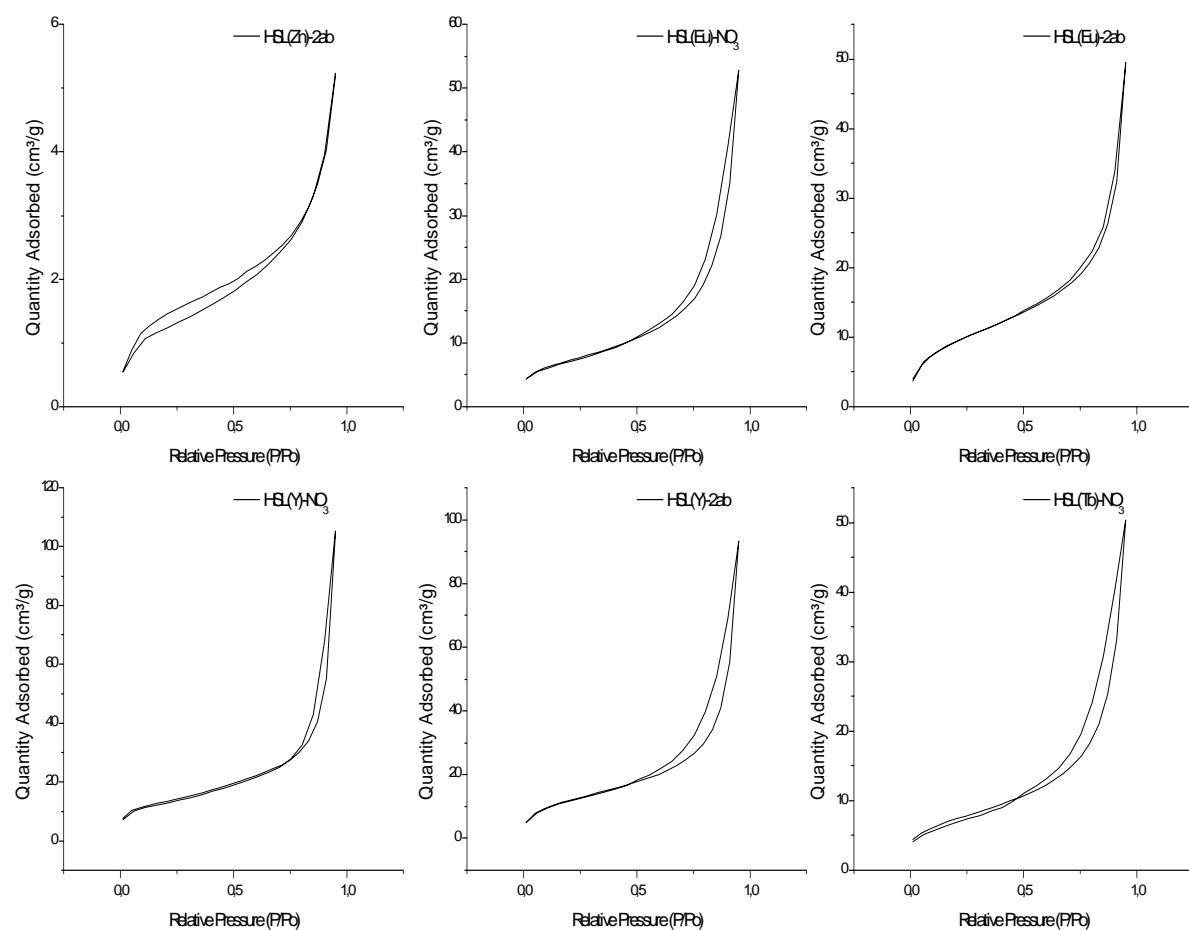


FIGURA 56 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> A -196°C PARA OS COMPOSTOS, HSL(Zn)-2AB (a); HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> (b); HSL(Eu)-2AB (c); HSL(Y)-NO<sub>3</sub> (d); HSL(Y)-2AB (e) E HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> (e).

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos precursores e produtos de intercalação com o ânion 2-aminobenzoato estão representadas na FIGURA 56. É possível observar que as isotermas são do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, correspondendo a materiais não porosos ou mesoporosos que apresentam uma adsorção em monocamada-multicamada sem restrições, semelhantes às encontradas para outros compostos com estrutura do tipo hidrotalcita. Todos os compostos, exceto o composto HSL(Zn)-2AB, apresentam um ciclo de histerese do tipo H3, segundo classificação da IUPAC, compreendendo o intervalo de pressão relativa de 0,45 à 0,9.

Observa-se que os valores de área superficial (TABELA 11) não apresentam uma tendência clara em função da intercalação.

TABELA 11 - VALORES DE ÁREA BET, ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA E VOLUME DE POROS PARA OS COMPOSTOS:

Amostras	$S_{BET}$ <sup>(1)</sup>	$r$ <sup>(2)</sup>	$S_t$ <sup>(3)</sup>	$r$ <sup>(4)</sup>	$V_p$ <sup>(5)</sup>
<b>HSL(Zn)-2ab</b>	5,03	0,9985	5,28	0,9970	8,05
<b>HSL(Eu)-NO<sub>3</sub></b>	25,39	0,9998	24,51	0,9999	81,44
<b>HSL(Eu)-2ab</b>	33,51	0,9994	38,80	0,9983	76,57
<b>HSL(Y)-NO<sub>3</sub></b>	46,22	0,9998	40,31	0,9997	161,74
<b>HSL(Y)-2ab</b>	43,02	0,9996	48,66	0,9988	
<b>HSL(Tb)-2ab</b>	25,63	0,9997	25,56	0,9995	77,75

(1) Área Superficial BET ( $m^2/g$ ); (2) Coeficiente de correlação da reta BET; (3) Área Superficial externa ( $m^2/g$ ); (4) Coeficiente de correlação da reta "t"; (5) Volume de poros ( $10^{-3} \text{ cm}^3/g$ ).

Entretanto, é possível observar que o hidroxissal, cujo metal utilizado foi o zinco, permanece com uma área superficial pequena. Maiores áreas superficiais são observadas em matrizes com ítrio.

Com a espectroscopia de DRUV-Vis foi possível verificar a intercalação do ânion 2-aminobenzoato nos HSL, visto que a absorção dos hidroxinitratos na região de 300 nm é muito pequena, sendo mais expressiva na região de 220 nm, como verificado para os compostos HSL(Y)-NO<sub>3</sub> e HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> (FIGURA 57).

O ácido 2-aminobenzóico apresenta absorção máxima em 316 e 333 nm (FIGURA 57), comportamento esperado, uma vez que o ácido apresenta em sua estrutura química dois grupos funcionais reativos substituindo com orientação *ortho* no núcleo benzênico.

O espectro de absorção do benzeno é caracterizado por três bandas na região do UVC (184 nm, 204 nm, 256 nm), originadas pelas transições: A<sub>1g</sub> → E<sub>u</sub>, A<sub>1g</sub> → B<sub>1u</sub> e A<sub>1g</sub> → B<sub>2u</sub><sup>[170]</sup>. Essas bandas são afetadas por substituições no anel aromático. O substituinte amino apresenta um par de elétrons não ligante que pode interagir com os elétrons π provenientes do anel aromático, essa interação aparentemente tem o efeito de estabilizar o estado π\* resultando em uma menor energia para a transição eletrônica.

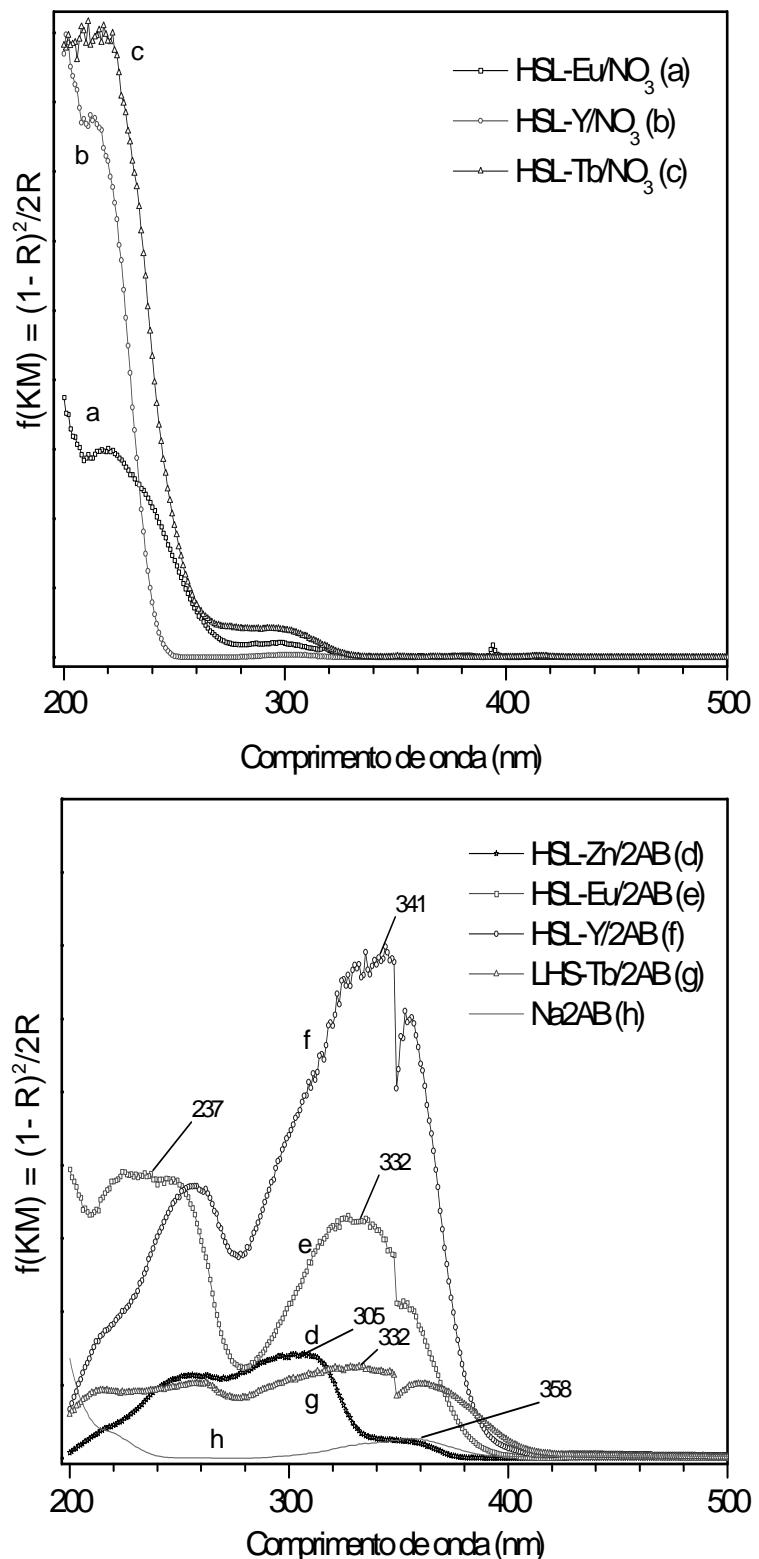


FIGURA 57 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DOS SÓLIDOS HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> (a), HSL(Y)-NO<sub>3</sub> (b), HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> (c), HSL(Zn)-2AB (d), HSL(Eu)-2AB (e), HSL(Y)-2AB (f), HSL(Tb)-2AB (g), e Na-2AB (h).

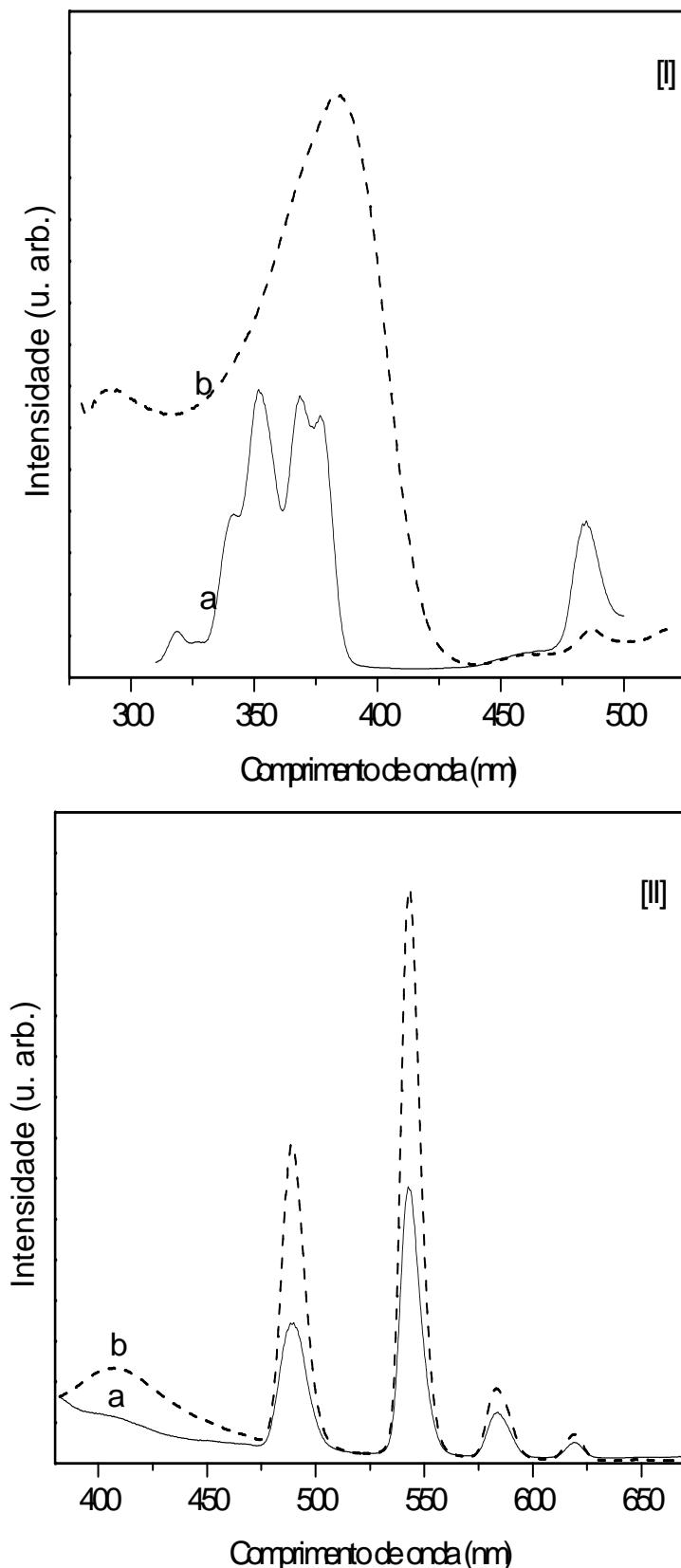


FIGURA 58 - ESPECTRO DE EXCITAÇÃO MONITORADO A 543 nm [I] E ESPECTRO DE EMISSÃO EXCITADO A 352 nm [II] DOS COMPOSTOS HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> (a) e HSL(Tb)2AB (b).

Como a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, os compostos desta classe absorvem em comprimentos de onda maiores deslocando sua absorção para o UVB e A, sendo, portanto, um dos ácidos selecionados [171].

A absorção dos compostos após a interação com o ânion 2-aminobenzoato (2AB) é significativamente maior que a do sal 2-aminobenzoato, sendo este, portanto, mais um indício de que houve a intercalação. Este efeito pode ser interpretado com base no confinamento espacial das espécies aniónicas no espaço interlamelar do HLTR, baixando a simetria do ânion intercalado, em comparação com do sal, e também devido às interações hospedeiro-hóspede (atração eletrostática, ligação de hidrogênio e forças de van der Waals) [129, 172].

A presença de térbio e európio nos compostos HSL(Tb)-NO<sub>3</sub>, HSL(Tb)-2AB, HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> e HSL(Eu)-2AB foi evidenciada pelos estudos de luminescência.

O espectro de emissão dos compostos HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> e HSL(Tb)-2AB (FIGURA 58) apresenta bandas características do íon Tb<sup>3+</sup> em 488, 544, 584, e 620 nm, atribuídas às transições <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 6, 5, 4 e 3), respectivamente [144]. As bandas estreitas de excitação do precursor dão lugar a uma banda larga de excitação. Neste caso, porém, somente a banda larga na região do UV é observada. As bandas estreitas da transição f-f do íon Tb<sup>3+</sup> não são mais observadas o que caracteriza o efeito antena, ou seja, esta banda larga de excitação é atribuída ao processo de absorção do ânion 2-aminobenzoato seguida pela transferência de energia para os níveis do estado excitado do térbio que, posteriormente, por meio de decaimentos não radiativos populam o nível emissor <sup>5</sup>D<sub>4</sub>.

Os espectros de excitação dos HSL de európio (FIGURA 59) foram obtidos fixando a emissão em 612 nm, onde ocorre a transição eletrônica de maior intensidade do íon Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>). Os espectros de emissão foram obtidos fixando a excitação no comprimento de onda que apresentou maior intensidade no espectro de excitação.

No espectro de excitação do precursor HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> (FIGURA 59) é possível verificar bandas estreitas referentes às transições <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>7</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>6</sub> e <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>2</sub> em 360, 380, 394 e 464 nm, respectivamente. O espectro de emissão apresenta bandas relativas às transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1,2,4</sub> em 589, 612 e 695 nm, respectivamente [173].

O espectro de emissão do produto HSL(Eu)-2AB (FIGURA 59) foi obtido fixando o  $\lambda_{exc}$  em 394 nm. Esse espectro apresentou três bandas referentes às transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1,2,4</sub> em 586, 610 e 704 nm.

Nota-se que essas bandas apresentam menor intensidade e pequenos deslocamentos em relação ao composto precursor HSL(Eu)-NO<sub>3</sub>. As bandas estreitas de excitação do HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> (FIGURA 59-[I].a) não são mais observadas dando origem a uma larga banda de excitação (FIGURA 59-[I].c).

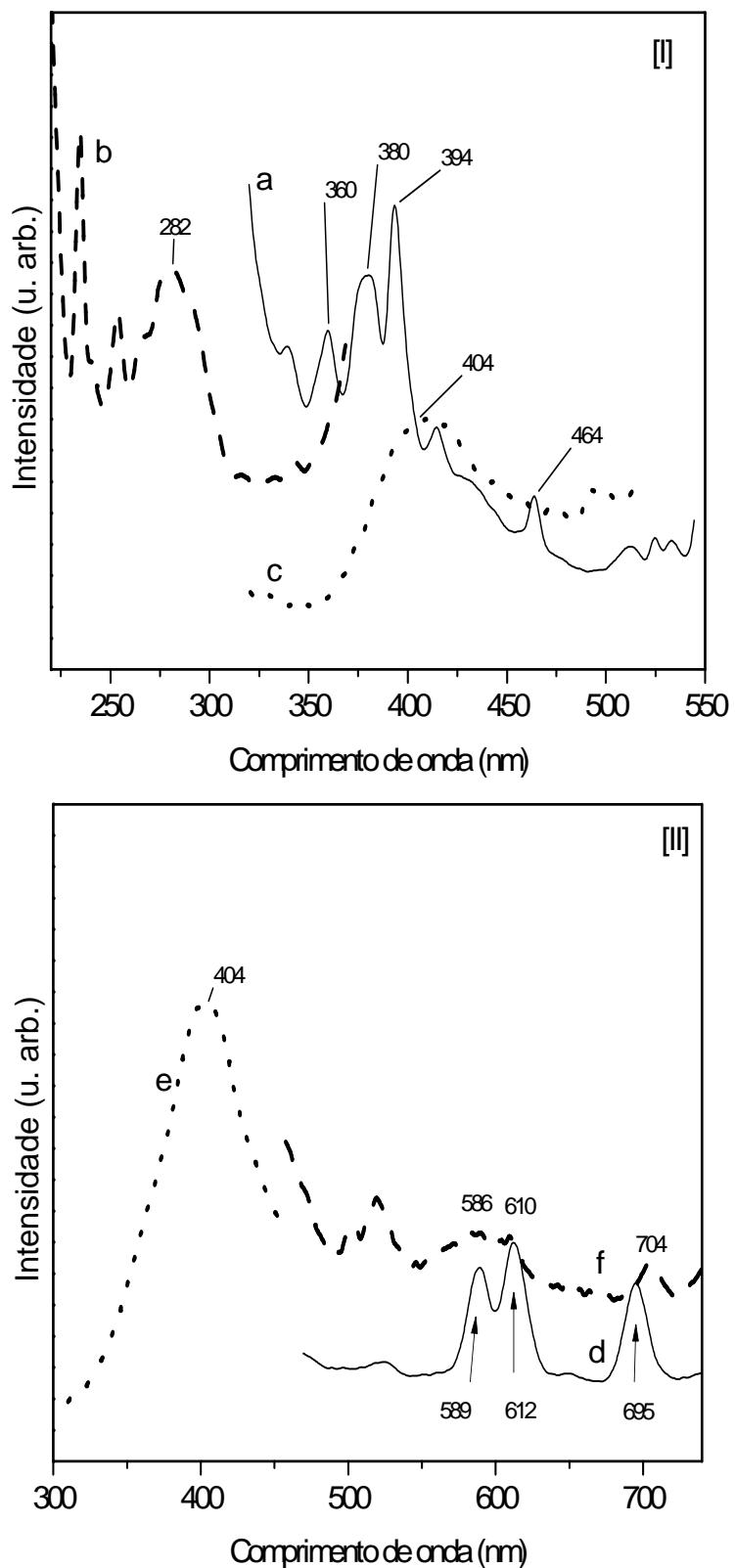


FIGURA 59 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO [I] MONITORADOS EM 612 nm (a) PARA O COMPOSTO HSL-Eu/NO<sub>3</sub> E EM 404 nm (b) E 588 nm (c) PARA O COMPOSTO HSL-Eu/2AB. ESPECTRO DE EMISSÃO [II] EXCITADO EM 394 nm (d) PARA O COMPOSTO HSL-Eu/NO<sub>3</sub> E EM 282 nm (e) E 394 nm (f) PARA O COMPOSTO HSL-Eu/2AB.

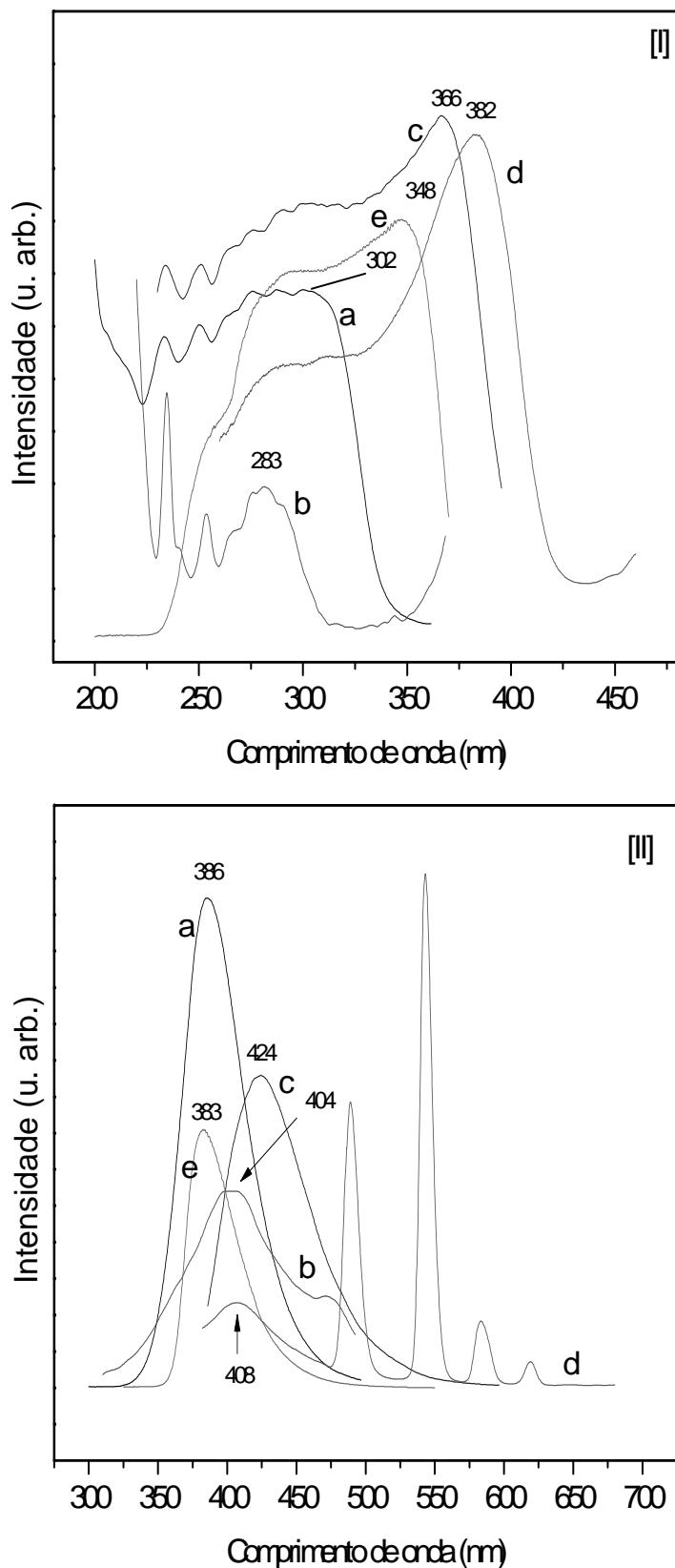


FIGURA 60 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO [I] MONITORADOS EM 386, 404, 424, 488 E 383 nm [II] E ESPECTROS DE EMISSÃO [II] EXCITADOS EM 275, 282, 366, 353 E 294 nm DOS SÓLIDOS; HSL(Zn)-2AB (a), HSL(Eu)-2AB (b), HSL(Y)-2AB (c) HSL-Tb/2AB (d) E Na2AB (e), RESPECTIVAMENTE.

O anel benzênico e o grupo carboxila podem aumentar a luminescência do Eu<sup>3+</sup>, porém o grupo -NH<sub>2</sub> pode extinguir a emissão de luz, devido possivelmente a relaxação não-radiativa como observado por Gu e colaboradores<sup>[159]</sup>.

Embora, o ânion 2-aminobenzoato tenha melhorado a luminescência do hidroxissal contendo Tb<sup>3+</sup>, este diminuiu a intensidade da emissão do composto contendo Eu<sup>3+</sup>, conforme também demonstrado nas fotografias com irradiação por luz UV (FIGURA 61-c,d,g,h).

Em contrapartida, quando se utiliza os comprimentos de onda utilizados para obtenção do espectro do sal, 2-aminobenzoato de sódio, observam-se bandas similares (TABELA 10) as encontradas no espectro dos compostos HSL(Y)-2AB e HSL(Zn)-2AB (FIGURA 60). O sal 2-aminobenzoato de sódio apresenta no seu espectro de excitação uma banda com intensidade máxima em 347 nm e um ombro na região de 294 nm. O espectro de emissão apresenta um máximo em 383 nm.

O composto HSL(Y)-2AB, apresenta um espectro muito similar ao do sal, entretanto, constata-se um grande deslocamento para maiores comprimentos de onda no máximo da banda de emissão refletindo a maior deslocalização π do grupo carboxila e do par de elétrons do grupo amino com o grupo aromático<sup>[174]</sup>, provavelmente devido à interação do ânion com a matriz lamelar.

Os compostos HSL(Eu)-2AB e HSL(Zn)-2AB, também apresentam deslocamento para a região do vermelho, os máximos de excitação e emissão dos compostos podem ser visualizados na TABELA 10. As alterações no espectro de fluorescência destas amostras foram adicionalmente demonstradas por suas fotografias com irradiação por luz UV (FIGURA 61).

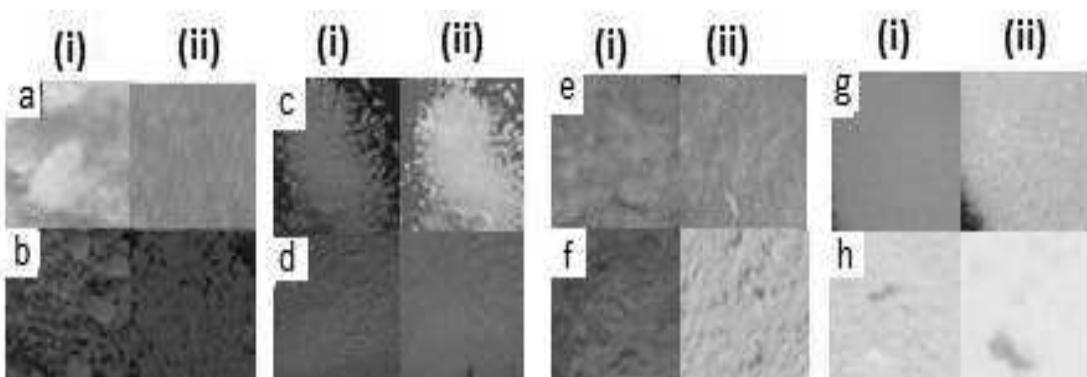


FIGURA 61 - COR DOS COMPOSTOS; HSL(Zn)-NO<sub>3</sub> (a) HSL(Zn)-2AB (b), HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> (c), HSL(Eu)-2AB (d), HSL(Y)-NO<sub>3</sub> (e), HSL(Y)-2AB (f), HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> (g) e HSL(Tb)-2AB (h); SEM (i) E SOB (ii) EXPOSIÇÃO À LUZ UV (365 nm).

As estabilidades térmicas dos hidroxinitratos de terras raras e os produtos da troca iônica obtidos foram também estudadas utilizando-se a técnica de TGA/DTA.

As curvas de análise térmica do composto HSL(Y)-NO<sub>3</sub> (FIGURA 62-a) mostram três eventos principais. O primeiro corresponde à remoção de água com uma perda de massa de 6,0 % relacionada ao pico endotérmico em 90 °C, o segundo pico em 285 °C é relacionado a uma parcial desidroxilação correspondendo a uma perda de massa de 11,3 %. Em cerca de 700 °C observa-se a completa decomposição do sólido, formando Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com uma perda de massa de 19,2 %, associada ao pico endotérmico em 498 °C. Esse comportamento é condizente com o observado para essa classe de compostos lamelares [148, 168]. O número de moléculas de água foi determinado como sendo de 1,523 o que corresponde à composição química de Y<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>).1,5 H<sub>2</sub>O.

No composto HSL(Y)-2AB (FIGURA 62-b) é possível verificar que as curvas de análise térmica (TGA/DTA), apresentam perfis de decomposição distintos do seu precursor, confirmando a intercalação do ânion. A primeira pequena perda de massa é observada a temperaturas de até 125 °C atribuída à liberação de moléculas de água. A segunda perda de massa ocorre em torno de 350°C acompanhada por um forte pico exotérmico. Isto é provavelmente devido à decomposição dos ânions 2-aminobenzoato, bem como à desidroxilação parcial das lamelas do hidroxissal. Uma terceira perda de massa a cerca de 750 °C está relacionada com a desidroxilação das lamelas dos HSL, total oxidação da matéria orgânica e obtenção do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [175].

Estimou-se a composição do produto de intercalação, partindo-se do pressuposto que restou 1 mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a análise. Utilizando-se como P1 (T(x) = 244, %(y) = 90) e P2 (T(x) = 796; %(y) = 53), pode-se propor a composição do composto HSL(Y)-2AB, sendo esta, Y<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>0,17</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>COO)<sub>0,83</sub>.2,4H<sub>2</sub>O. O resíduo total observado durante a decomposição até a formação do óxido de ítrio é de 47,5%.

A FIGURA 63-a mostra a curva de TGA/DSC do composto HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> na faixa de temperatura de 25 a 900 °C. Pode-se observar 4 eventos relacionados à perdas de massa. As primeiras perdas de massa estão relacionadas à remoção de água. Entre a temperatura ambiente e 220 °C ocorre uma perda de massa de 5 %. O evento subsequente com uma perda de massa de 6 %, verificado no intervalo de temperatura de 220-300 °C, pode ser atribuído à liberação de água devido à desidroxilação das lamelas. O último evento ocorre a partir de 300 °C e pode ser atribuído à decomposição adicional do composto levando à formação de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, conforme observado por Geng e colaboradores [144].

O número de moléculas de água foi determinado como sendo de 1,2 o que corresponde à composição química de Tb<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub> H<sub>2</sub>O. O resíduo total da composição estimada é de 76 %, sendo o resíduo total observado durante a decomposição até a formação do óxido de térbio é de 74 %. A curva de análise térmica do composto HSL(Tb)-2AB pode ser observada na FIGURA 63-b.

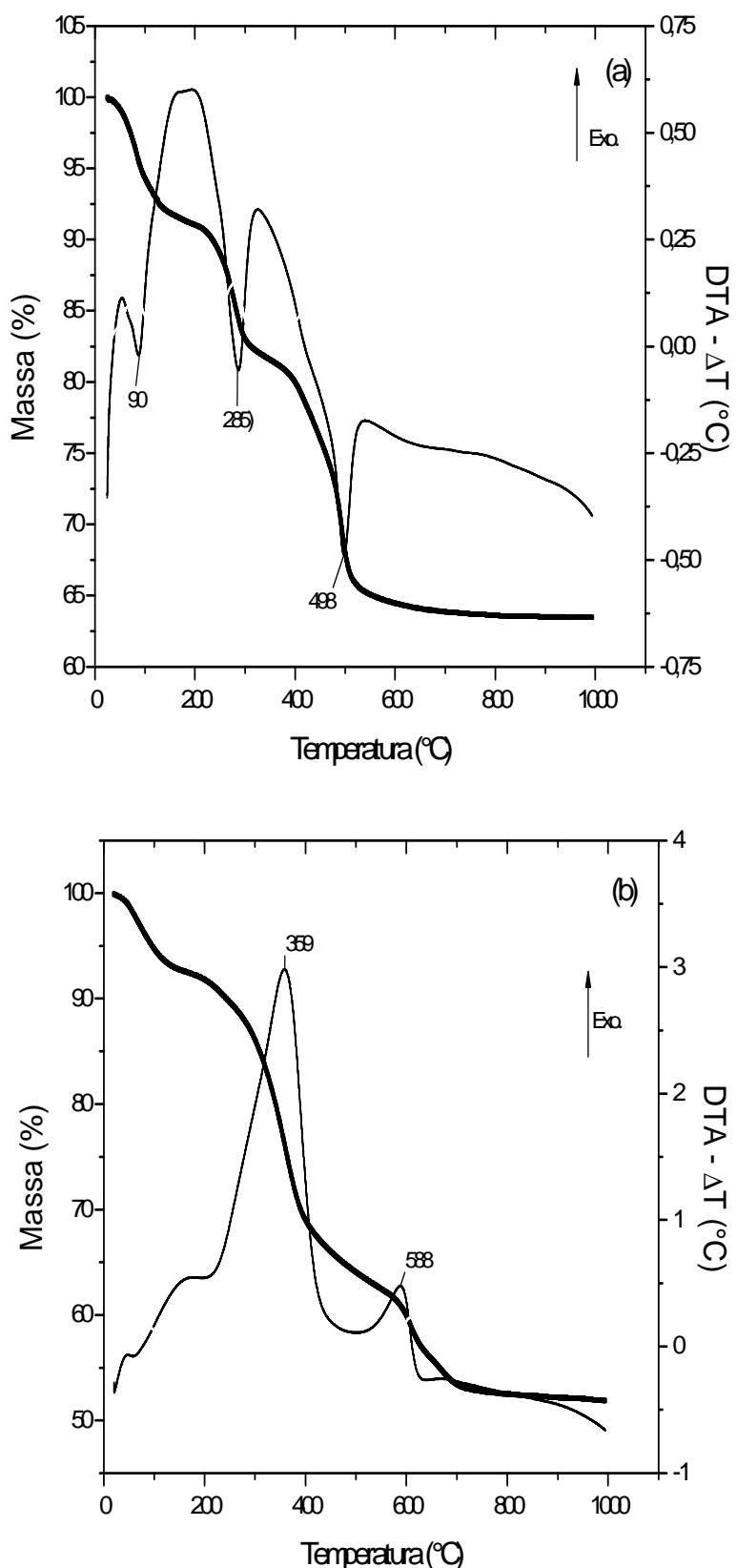


FIGURA 62 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS COMPOSTOS; HSL(Y)-NO<sub>3</sub> (a) E HSL(Y)-2AB (b).

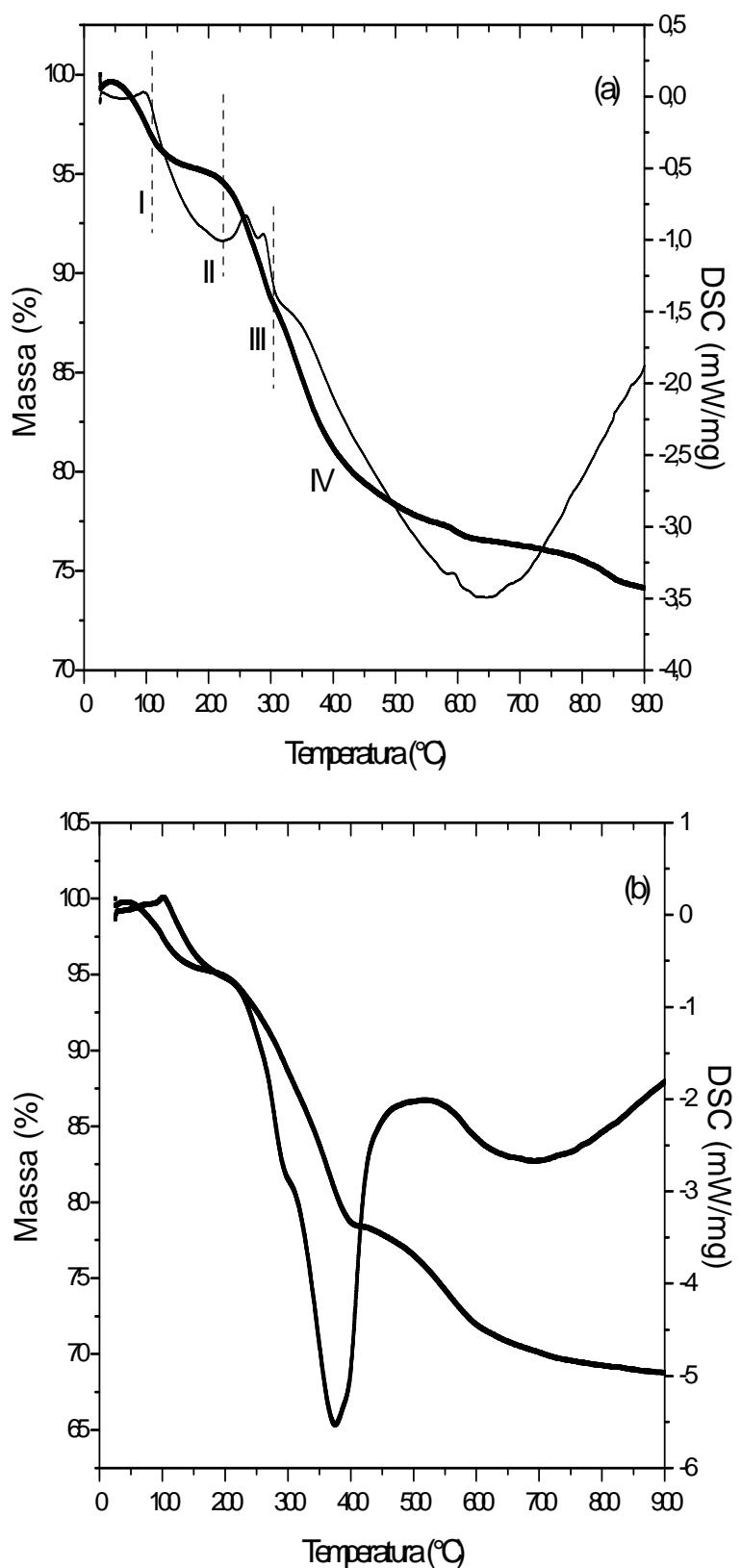


FIGURA 63 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC) DOS COMPOSTOS; HSL(Tb)-NO<sub>3</sub> (a) E HSL(Tb)-2AB (b).

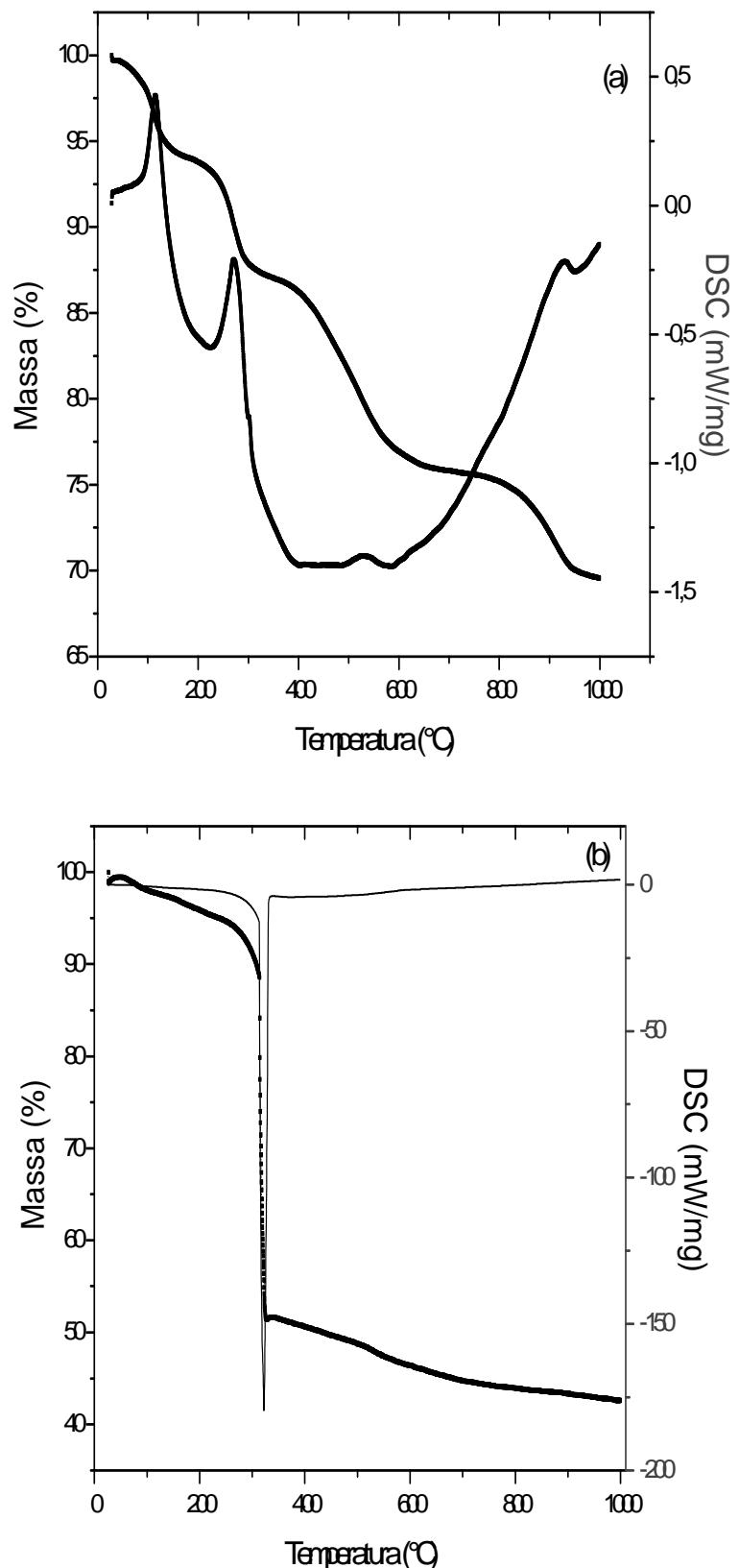


FIGURA 64 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC) DOS COMPOSTOS: HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> (a) E HSL(Eu)-2AB (b).

A primeira perda é relacionada à remoção de água entre a temperatura ambiente e 200 °C, com uma perda de massa de 4,9 %. Os eventos subsequentes são atribuídos à decomposição dos ânions 2-aminobenzoato, bem como à desidratação parcial das lamelas do hidroxissal levando à formação do óxido de térbio.

A composição do composto HSL(Tb)-2AB foi estimada partindo-se do pressuposto que restou 0,5 mol de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Utilizando-se como P1 (T(x) = 173, %y) = 95) e P2 (T(x) = 900; %y) = 69), a composição proposta é Tb<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>0,3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>COO)<sub>0,7</sub>.1,4H<sub>2</sub>O.

A curva de análise térmica do composto HSL(Eu)-NO<sub>3</sub> pode ser observada na FIGURA 64-a. A primeira perda é relacionada à remoção de água entre a temperatura ambiente e 220 °C, com uma perda de massa de 6,3 %. Os eventos subsequentes são associados à liberação de água devido à desidroxilação da lamela e a decomposição adicional do composto levando à formação de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O número de moléculas de água foi determinado como sendo de 1,6 o que corresponde à composição química de Eu<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 1,6 H<sub>2</sub>O. O resíduo total da composição estimada é de 73 %, sendo o resíduo total observado durante a decomposição até a formação do óxido de európio de 70 %.

Na curva de análise térmica do composto HSL(Eu)-2AB (FIGURA 64-b), se observam dois eventos principais: a primeira perda de massa correspondendo a 5,9 % que está relacionada à eliminação de água até 275 °C e uma perda pronunciada de massa relacionada, provavelmente, a decomposição do ânion 2-aminobenzoato, com um resíduo final de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 43 %.

Considerando que todo o nitrato foi substituído pelo ânion 2-aminobenzoato (Eu<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>COO)<sub>1</sub> x H<sub>2</sub>O), o valor de resíduo total calculado é de 63 %. Essa diferença de 20 % entre o valor calculado e o experimental pode ser devido ao excesso de composto orgânico ou, até mesmo, à formação de um complexo envolvendo o íon európio, embora não seja possível observar picos característicos no difratograma, dos precursores (ácido 2-aminobenzóico e 2-aminobenzoato de sódio) e de alguns possíveis complexos formados, por exemplo, Eu(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub> 1H<sub>2</sub>O (identificado pela ficha 36-1826 do JCPDS). Tais resultados, ainda que preliminares, são interessantes visto que se pode utilizar as matrizes com térbio intercaladas com diversos ânions a fim de explorar o efeito antena para desenvolver materiais luminescente.

## 5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

Foram preparados hidroxinitratos de zinco, európio, ítrio e térbio. Posteriormente, os compostos foram utilizados nas reações de troca iônica com o ânion 2-aminobenzoato.

Na análise de DRX observou-se que todos os produtos de troca iônica apresentaram significativos aumentos da distância basal, exceto quando o precursor é o hidroxinitrato de európio o que motivou a preparação deste composto pelo método da co-precipitação.

Por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, observou-se que o grupamento carboxilato do ânion 2-aminobenzoato está formando uma ponte entre os centros metálicos da lamela dos respectivos HSL, confirmando a intercalação do ânion 2-aminobenzoato nos materiais preparados.

Os produtos resultantes da intercalação do ânion 2-aminobenzoato nos HSLs de Y, Eu e Tb apresentam espectros de excitação similares ao do sal 2-aminobenzoato de sódio, entretanto, foram constatados significativos deslocamentos, mostrando a influência das matrizes com distintos metais nas propriedades ópticas dos referidos compostos.

Para a matriz lamelar contendo o metal európio ocorre uma diminuição da intensidade de emissão. Isso pode ser devido ao excesso de composto orgânico proveniente do precursor ou, até mesmo, à formação de um complexo envolvendo o íon európio.

O efeito antena foi observado para o hidroxissal de térbio intercalado com o ânion 2-aminobenzoato, observando-se o alargamento das bandas de excitação e um aumento na intensidade de emissão do HSL(Tb)-2AB em relação ao HSL(Tb)-NO<sub>3</sub>.

## 6 – CONCLUSÕES GERAIS

O objetivo principal desta tese foi sintetizar e caracterizar compostos lamelares aniônicos intercalados com surfactantes (dodecilsulfato e dodecilbenzenosulfonato) e, posteriormente, adsolubilizá-los com compostos orgânicos neutros absorvedores de radiação ultravioleta por diferentes metodologias, tais como: aquecimento convencional, micro ondas convencional e micro ondas com tratamento hidrotermal e temperatura controlada. Podemos concluir que tal objetivo geral foi plenamente atingido.

Na primeira parte deste trabalho foram obtidos os hidroxissais intercalados com os ânions DDS e DBS utilizando o método de co-precipitação. Os mesmos apresentaram significativos aumentos das distâncias basais, sendo possível verificar a manutenção da estrutura da matriz lamelar característica do hidroxinitrato de zinco.

Os HDL intercalados com ânions surfactantes DDS e DBS também apresentaram boa cristalinidade, com picos de difração estreitos e bem definidos. Foi produzida uma série de HDL/SUR com distintas razões (2:1, 3:1 e 4:1) entre os metais di e trivalente.

A adsolubilização da benzofenona em HDL e HSL intercalados com ânions surfactantes DDS e DBS foi observada, tanto na interação utilizando radiação micro-

ondas quanto na reação em reatores com a benzofenona fundida ou utilizando solvente. Os sólidos, cujas reações foram realizadas em forno micro-ondas, apresentaram maior quantidade de benzofenona adsolubilizada. No entanto, está foi inferior a 10 % (m/m) da amostra total.

As bandas de absorção dos compostos adsolubilizados com benzofenona, salicilato de 2-etil-hexila, 4-metoxicinamato de 2-etil-hexila e cinamato de etila, compreenderam grande parte da radiação ultravioleta, quando os compostos foram analisados pela técnica de DRUV-Vis.

Os compostos adsolubilizados com o salicilato de 2-etil-hexila apresentam uma absorção compreendendo maior faixa de comprimento de onda em relação ao composto orgânico puro, mostrando que o confinamento do composto orgânico neutro no ambiente hidrofóbico dos compostos lamelares pode potencializar a absorção destes compostos.

Os compostos provenientes da interação com a 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, cujas metodologias utilizaram o forno micro-ondas convencional e o tratamento hidrotermal sob radiação micro-ondas com temperatura controlada, apresentaram boa cristalinidade e distâncias basais maiores em relação à seus precursores. Os compostos adsolubilizados com benzofenona-3 apresentaram significativa absorção na região do ultravioleta.

Não se notou diferença significativa na cristalinidade e nas propriedades térmicas dos compostos de adsolubilização que tiveram sua reação realizada sob aquecimento convencional, por micro ondas convencional ou com tratamento hidrotermal e micro ondas com temperatura controlada.

Os estudos de fotodegradação mostraram que os compostos cujo surfactante intercalado é o DDS são mais estáveis em relação aos compostos intercalados com DBS.

Nos estudos de fotodegradação o composto HSL/DDSb3(mh) apresentou a menor perda de atividade, sendo esta de 14,5%, em duas horas e 24,7% após 4 horas de exposição à radiação.

O produto com maior potencial para aplicação em protetores solares, portanto, é o HSL/DDSb3(mh), apresentando significativa absorção na região do ultravioleta compreendendo o UVC, UVB e UVA; boa estabilidade térmica, iniciando sua degradação somente acima de 170 °C e quando exposto a radiação por 4h apresentou a menor perda de atividade, mantendo 85,3 % de sua absorção.

Na segunda parte deste trabalho, envolvendo os compostos lamelares contendo zinco e metais terras-raras, foram sintetizados hidroxinitratos de zinco, európio, ítrio e terbício.

A partir destes compostos utilizou-se a troca iônica para a obtenção dos HSL intercalados com o ânion 2-aminobenzoato. Os produtos de intercalação apresentaram

significativos aumentos da distância basal. Além disso, verificou-se por FTIR que o carboxilato forma uma ponte entre os centros metálicos da lamela dos respectivos HSL. Quando o precursor utilizado foi o hidroxinitrato de európio, não se observou expansão da distância basal, indicando que não houve a troca iônica, sendo assim para obter-se o composto lamelar, HSL(Eu)-2AB, foi utilizado o método da co-precipitação.

Os produtos de intercalação apresentam um espectro de excitação similar ao do sal 2-aminobenzoato de sódio, entretanto, constataram-se significativos deslocamentos das bandas de excitação, mostrando a influência das matrizes com distintos metais nas propriedades ópticas dos referidos compostos. Exceto para a matriz lamelar contendo o metal európio pela qual ocorre uma diminuição da intensidade de emissão. Isso pode ser devido ao excesso de composto orgânico proveniente do precursor ou, até mesmo, à formação de um complexo envolvendo o íon európio.

O efeito antena foi observado para o hidroxissal de térbio intercalado com o ânion 2-aminobenzoato, observando-se o alargamento das bandas de excitação e um aumento na intensidade das bandas de emissão do HSL(Tb)-2AB em relação ao HSL(Tb)-NO<sub>3</sub>.

Assim, o trabalho desta tese levou ao preparo de materiais inéditos. No caso dos compostos de adsolubilização, os mesmos se mostraram potenciais materiais ativos para a formulação de protetores solares.

Para os compostos lamelares contendo terras-raras, observaram-se melhorias significativas nas propriedades luminescentes dos mesmos, principalmente após as reações de troca iônica.

## 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros ainda poderão ser desenvolvidos, tais como o estudo de adsolubilização utilizando para a intercalação ao invés de surfactantes, moléculas absorvedoras de radiação ultravioleta que possuam carga formal, por exemplo, o ácido p-aminobenzóico, a fim de estudar uma possível melhora da absorção na região do UV.

Revestir os compostos de adsolubilização com sílica meso-porosa através do uso da hidrólise alcalina de tetraetilotortosilicato (TEOS), com a finalidade de impedir reações de troca iônica das espécies intercaladas e aquelas presentes no meio externo, preservando suas propriedades funcionais, além de evitar contatos dos materiais ativos com a pele.

Utilizar os compostos lamelares de terras-raras desenvolvidos como aditivos para filmes finos utilizando como matriz o poli(álcool vinílico) (PVA), com a finalidade de obter polímeros com melhores propriedades luminescentes, térmicas e mecânicas, provenientes da sinergia da matriz lamelar com o composto orgânico intercalado.

Utilizar matrizes lamelares contendo metais de terras-raras intercaladas com surfactantes e adsolubilizados com moléculas orgânicas neutras que possuam propriedades luminescentes. Posteriormente, esses compostos podem ser utilizados como cargas funcionais em materiais nanocompósitos poliméricos, visto que os materiais poderão apresentar propriedades interessantes originadas pelo sinergismo das matrizes lamelares e poliméricas. Somando-se a isso, filmes poliméricos com propriedades luminescentes podem apresentar uma grande variedade de aplicações.

## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WHARTON, J. R., COCKERELL, C. J., The sun: A friend and enemy. **Clinics in Dermatology**, v. 16, p.415-419, 1998.
- [2] HAGE, D. S., CARR, J. D., **Química Analítica e análise quantitativa**, Pearson Education, São Paulo, 2012.
- [3] FLOR, J., DAVOLOS, M. R., CORREA, M. A., Sunscreens. **Química Nova**, v. 30, p.153-158, 2007.
- [4] SCHEUER, E., WARSHAW, E., Sunscreen allergy: A review of epidemiology, clinical characteristics, and responsible allergens. **Dermatitis**, v. 17, p.3-11, 2006.
- [5] COSTA, J. E., LACAZ, E., Fotoprotetores. **Medicina cutânea ibero-latino-americana**, v. 29, p.145-152, 2001.
- [6] MORÊTE, A., RODRIGUES, J. C. C., PINTO, J. F., Fotoproteção. **Revista Portuguesa de Imunoalergologia**, v. 9, p.331-336, 2002.
- [7] RAVANAT, J. L., DOUKI, T., CADET, J., Direct and indirect effects of UV radiation on DNA and its components. **Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology**, v. 63, p.88-102, 2001.
- [8] JUCHEM, P. P., HOCHBERG, J., WINOGRON, A., ARDENGHY, M., ENGLISH, R., Risco à Saúde da Radiação Ultravioleta. **Revista da Sociedade Brasileira de Cirurgia Plástica**, v. 13, p.1-25, 1998.
- [9] BERNSTEIN, E. F., BROWN, D. B., TAKEUCHI, T., KONG, S. K., UITTO, J., Evaluation of sunscreens with various sun protection factors in a new transgenic mouse model of cutaneous photoaging that measures elastin promoter activation. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 37, p.725-729, 1997.
- [10] HILL, L. L., OUHTIT, A., LOUGHLIN, S. M., KRIPKE, M. L., ANANTHASWAMY, H. N., OWEN-SCHAUB, L. B., Fas ligand: A sensor for DNA damage critical in skin cancer etiology. **Science**, v. 285, p.898-900, 1999.

- [11] INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/protetorSolar.asp?acao=imprimir>> (último acesso em 2009).
- [12] INCA - Instituto Nacional do Cancer <<http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/campanhas/CancerPele/folhetoPele.pdf>> (último acesso em 2013).
- [13] URBACH, F., The historical aspects of sunscreens. **Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology**, v. 64, p.99-104, 2001.
- [14] SAMBANDAN, D. R., RATNER, D., Sunscreens: An overview and update. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 64, p.748-758, 2011.
- [15] ARAUJO, T. S. D., SOUZA, S. O. D., Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, v. 4, p.114807, 2008.
- [16] PINNELL, S. R., FAIRHURST, D., GILLIES, R., MITCHNICK, M. A., KOLLIAS, N., Microfine zinc oxide is a superior sunscreen ingredient to microfine titanium dioxide. **Dermatologic Surgery**, v. 26, p.309-313, 2000.
- [17] BROADBENT, J. K., MARTINCIGH, B. S., RAYNOR, M. W., SALTER, L. F., MOULDER, R., SJOBERG, P., MARKIDES, K. E., Capillary supercritical fluid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry for the investigation of photoproduct formation in the sunscreen absorber 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate. **Journal of Chromatography A**, v. 732, p.101-110, 1996.
- [18] SOARES, K. C. C., Avaliação do uso de bentonita na preparação de nanosistemas com atividade biológica., **Tese de mestrado**, Centro de Ciências da Saúde, UFRJ, 2003.
- [19] ZHAI, H. M., H. I.; , **Dermatotoxicology**, CRC Press LLC, 2004.
- [20] RIETSCHEL; R. L.; FOWLER, J. F. F., A. A.;, **Fisher's Contact Dermatitis 6**, BC Decker Inc., 2008.

- [21] AGRAPIDIS-PALOYMPIS, L. E., NASH, R. A., SHAATH, N. A., The effect of solvents on the ultraviolet absorbance of sunscreens. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists** v. 38, p.209-221, 1987.
- [22] BRYDEN, A. M., MOSELEY, H., IBBOTSON, S. H., CHOWDHURY, M. M. U., BECK, M. H., BOURKE, J., ENGLISH, J., FARR, P., FOULDS, I. S., GAWKRODGER, D. J., GEORGE, S., ORTON, D. I., SHAW, S., MCFADDEN, J., NORRIS, P., PODMORE, P., POWELL, S., RHODES, L. E., SANSOM, J., WILKINSON, M., VAN WEELDEN, H., FERGUSON, J., Photopatch testing of 1155 patients: results of the UK multicentre photopatch study group. **British Journal of Dermatology**, v. 155, p.737-747, 2006.
- [23] KUNISUE, T., CHEN, Z., LOUIS, G. M. B., SUNDARAM, R., HEDIGER, M. L., SUN, L., KANNAN, K., Urinary Concentrations of Benzophenone-type UV Filters in U.S. Women and Their Association with Endometriosis. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p.4624-4632, 2012.
- [24] SCHLUMPF, M., COTTON, B., CONSCIENCE, M., HALLER, V., STEINMANN, B., LICHTENSTEIGER, W., In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, p.239-244, 2001.
- [25] SCHLUMPF, M., SCHMID, P., DURRER, S., CONSCIENCE, M., MAERKEL, K., HENSELER, M., GRUETTER, M., HERZOG, I., REOLON, S., CECCATELLI, R., FAASS, O., STUTZ, E., JARRY, H., WUTTKE, W., LICHTENSTEIGER, W., Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters - an update. **Toxicology**, v. 205, p.113-122, 2004.
- [26] TINWELL, H., LEFEVRE, P. A., MOFFAT, G. J., BURNS, A., ODUM, J., SPURWAY, T. D., ORPHANIDES, G., ASHBY, J., Confirmation of uterotrophic activity of 3-(4-methylbenzylidene)camphor in the immature rat. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, p.533-536, 2002.
- [27] HAYDEN, C. G. J., ROBERTS, M. S., BENSON, H. A. E., Systemic absorption of sunscreen after topical application. **Lancet**, v. 350, p.863-864, 1997.
- [28] SCHMUTZLER, C., HAMANN, I., HOFMANN, P. J., KOVACS, G., STEMMER, L., MENTRUP, B., SCHOMBURG, L., AMBRUGGER, P., GRUTERS, A., SEIDLLOVA-WUTTKE, D., JARRY, H., WUTTKE, W., KOHRLE, J., Endocrine active compounds affect

thyrotropin and thyroid hormone levels in serum as well as endpoints of thyroid hormone action in liver, heart and kidney. **Toxicology**, v. 205, p.95-102, 2004.

[29] KLAMMER, H., SCHLECHT, C., WUTTKE, W., SCHMUTZLER, C., GOTTHARDT, I., KOEHRLE, J., JARRY, H., Effects of a 5-day treatment with the UV-filter octylmethoxycinnamate (OMC) on the function of the hypothalamo-pituitary-thyroid function in rats. **Toxicology**, v. 238, p.192-199, 2007.

[30] SCHAUDER, S., IPPEN, H., Contact and photocontact sensitivity to sunscreens - Review of a 15-year experience and of the literature. **Contact Dermatitis**, v. 37, p.221-232, 1997.

[31] JOURNE, F., MARGUERY, M. C., RAKOTONDRAZAFY, J., EL SAYED, F., BAZEX, J., Sunscreen sensitization: a 5-year study. **Acta Dermato-Venereologica**, v. 79, p.211-213, 1999.

[32] NICHOLAS J. LOWE, N. A. S., MADHU A. PATHAK, **Sunscreens: development, evaluation, and regulatory aspects**, Marcel Dekker, New York, 1997.

[33] DROMGOOLE, S. H., MAIBACH, H. I., Sunscreening agent intolerance - contact and photocontact sensitization and contact urticaria. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 22, p.1068-1078, 1990.

[34] MACLEOD, T. M., FRAINBELL, W., Study of physical light screening agents. **British Journal of Dermatology**, v. 92, p.149-156, 1975.

[35] KAMINESTER, L. H., Allergic reaction to sunscreen products. **Archives of Dermatology**, v. 117, p.66-66, 1981.

[36] TIANO, L., ARMENI, T., VENDITTI, E., BARUCCA, G., MINCARELLI, L., DAMIANI, E., Modified TiO<sub>2</sub> particles differentially affect human skin fibroblasts exposed to UVA light. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 49, p.408-415, 2010.

[37] KONAKA, R., KASAHIARA, E., DUNLAP, W. C., YAMAMOTO, Y., CHIEN, K. C., INOUE, M., Irradiation of titanium dioxide generates both singlet oxygen and superoxide anion. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 27, p.294-300, 1999.

- [38] YIN, J. J., LIU, J., EHRENSHAFT, M., ROBERTS, J. E., FU, P. P., MASON, R. P., ZHAO, B. Z., Phototoxicity of nano titanium dioxides in HaCaT keratinocytes-Generation of reactive oxygen species and cell damage. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 263, p.81-88, 2012.
- [39] DUNFORD, R., SALINARO, A., CAI, L. Z., SERPONE, N., HORIKOSHI, S., HIDAKA, H., KNOWLAND, J., Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. **Fefs Letters**, v. 418, p.87-90, 1997.
- [40] GAMER, A. O., LEIBOLD, E., VAN RAVENZWAAY, B., The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin. **Toxicology in Vitro**, v. 20, p.301-307, 2006.
- [41] LERF, A., Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p.553-563, 2004.
- [42] KRYSZEWSKI, M., Nanointercalates - novel class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, v. 109, p.47-54, 2000.
- [43] JULIEN, C. M., BALKANSKI, M., Lithium reactivity with III-VI layered compounds. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 100, p.263-270, 2003.
- [44] OKADA, T., MORITA, T., OGAWA, M., Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 29, p.45-53, 2005.
- [45] LAGALY, G., Pesticide-clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, v. 18, p.205-209, 2001.
- [46] OUVRARD, G., GUYOMARD, D., Intercalation chemistry. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 1, p.260-267, 1996.
- [47] ROSENQVIST, J., AXE, K., SJÖBERG, S., PERSSON, P., Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, p.91-104, 2003.

- [48] RADHA, A. V., KAMATH, P. V., SUBBANNA, G. N., Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)(2). **Materials Research Bulletin**, v. 38, p.731-740, 2003.
- [49] WYPYCH, F. S., K. G.;, **Clay surfaces: fundamentals and applications** Amsterdam: Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [50] NEWMAN, S. P., JONES, W., Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, p.26-40, 1999.
- [51] RAJAMATHI, M., KAMATH, P. V., Urea hydrolysis of cobalt(II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p.901-906, 2001.
- [52] CARLINO, S., The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**, v. 98, p.73-84, 1997.
- [53] CREPALDI, E. L., VALIM, J. B., Layered double hydroxides: Structure, synthesis, properties and applications. **Química Nova**, v. 21, p.300-311, 1998.
- [54] STAHLIN, W., OSWALD, H. R., Crystal structure of zinc hydroxide nitrate,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . **Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. B 26, p.860-&, 1970.
- [55] STÄHLIN, W., OSWALD, H. R., The Topotatic Reaction of Zinc Hydroxide Nitrate with Aqueous Metal Chloride Solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 3, p.256-264, 1971.
- [56] PETROV, K., PETKOV, V., RACHEV, P., X-ray diffraction and electron microscopy studies on the morphology of the  $Cu_{0.96}Co_{2.04}O_4$  spinel prepared by thermal decompositions of copper (II)-cobalt (II) hydroxonitrates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 13, p.577-585, 1985.

- [57] MARKOV, L., IONCHEVA, R., MARINOV, M., IVANOV, K., Synthesis and Thermal-Decomposition Of Cu(II)-Zn(II) Hydroxide Nitrate Mixed-Crystals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 26, p.493-504, 1990.
- [58] MEYN, M., BENEKE, K., LAGALY, G., Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. **Inorganic Chemistry**, v. 32, p.1209-1215, 1993.
- [59] RAMESH, T. N., RAJAMATHI, M., KAMATH, P. V., Ammonia induced precipitation of cobalt hydroxide: observation of turbostratic disorder. **Solid State Sciences**, v. 5, p.751-756, 2003.
- [60] PAULING, L., The principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, p.1010-1026, 1929.
- [61] MARANGONI, R., Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros. **Tese de doutorado, DEPARTAMENTO. DE QUÍMICA, UFPR**, v., 2009.
- [62] 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, 2007.
- [63] STAHLIN, W., OSWALD, H. R., Infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 3, p.252-&, 1971.
- [64] XUE, M., CHITRAKAR, R., SAKANE, K., OOI, K., KOBAYASHI, S., OHNISHI, M., DOI, A., Synthesis of ktenasite, a double hydroxide of zinc and copper, and its intercalation reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p.1624-1630, 2004.
- [65] NISHIZAWA, H., YUASA, K., Preparation of anion exchangeable layered mixed basic salt Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>2x</sub>(OH)<sub>(2)</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>(2x)</sub>nH<sub>(2)</sub>O thin film under hydrothermal conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, p.229-234, 1998.
- [66] MARANGONI, R., BUBNIAK, G. A., CANTAO, M. P., ABBATE, M., SCHREINER, W. H., WYPYCH, F., Modification of the interlayer surface of layered copper(II) hydroxide acetate with benzoate groups: Submicrometer fiber generation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, p.245-251, 2001.

- [67] KASAI, A., FUJIHARA, S., Layered single-metal hydroxide/ethylene glycol as a new class of hybrid material. **Inorganic Chemistry**, v. 45, p.415-418, 2006.
- [68] KAMATH, P. V., THERESE, G. H. A., GOPALAKRISHNAN, J., On the existence of hydrotalcite-like phases in the absence of trivalent cations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 128, p.38-41, 1997.
- [69] RAJAMATHI, M., KAMATH, P. V., On the relationship between alpha-nickel hydroxide and the basic salts of nickel. **Journal of Power Sources**, v. 70, p.118-121, 1998.
- [70] RAJAMATHI, M., KAMATH, P. V., SESHA DRI, R., Chemical synthesis of alpha-cobalt hydroxide. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p.271-278, 2000.
- [71] JOBBAGY, M., SOLER-ILLIA, G., REGAZZONI, A. E., BLESA, M. A., Synthesis of copper(II)-containing nickel(II) hydroxide particles as precursors of copper(II)-substituted nickel(II) oxides. **Chemistry of Materials**, v. 10, p.1632-1637, 1998.
- [72] NETHRAVATHI, C., HARICHANDRAN, G., SHIVAKUMARA, C., RAVISHANKAR, N., RAJAMATHI, M., Surfactant intercalated alpha-hydroxides of cobalt and nickel and their delamination-restacking behavior in organic media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p.629-633, 2005.
- [73] ROJAS, R. M., KOVACHEVA, D., PETROV, K., Synthesis and cation distribution of the spinel cobaltites  $CuxMyCo_3-(x+y)O_4$  ( $M = Ni, Zn$ ) obtained by pyrolysis of layered hydroxide nitrate solid solutions. **Chemistry of Materials**, v. 11, p.3263-3267, 1999.
- [74] LOUER, M., LOUER, D., GRANDJEAN, D., Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. **Acta Crystallographica Section B**, v. 29, p.1696-1703, 1973.
- [75] 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, 2009.

- [76] CHOY, J. H., KWAK, S. Y., PARK, J. S., JEONG, Y. J., PORTIER, J., Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p.1399-1400, 1999.
- [77] MARANGONI, R., TAVIOT-GUEHO, C., ILLAIK, A., WYPYCH, F., LEROUX, F., Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 326, p.366-373, 2008.
- [78] DA SILVA, M. L. N., MARANGONI, R., CURSINO, A. C. T., SCHREINER, W. H., WYPYCH, F., Colorful and transparent poly(vinyl alcohol) composite films filled with layered zinc hydroxide salts, intercalated with anionic orange azo dyes (methyl orange and orange II). **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, p.392-398, 2012.
- [79] 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, 2004.
- [80] 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, 2006.
- [81] PERIOLI, L., AMBROGI, V., BERTINI, B., RICCI, M., NOCCHETTI, M., LATTERINI, L., ROSSI, C., 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, 2006.
- [82] PERIOLI, L., AMBROGI, V., ROSSI, C., LATTERINI, L., NOCCHETTI, M., COSTANTINO, U., 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, 2006.
- [83] PERIOLI, L., NOCCHETTI, M., AMBROGI, V., LATTERINI, L., ROSSI, C., COSTANTINO, U., Sunscreen immobilization on ZnAl-hydrotalcite for new cosmetic formulations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p.180-189, 2008.

- [84] COSTANTINO, U., AMBROGI, V., NOCCHETTI, M., PERIOLI, L., Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p.149-160, 2008.
- [85] SUN, Z. Y., JIN, L., SHI, W. Y., WEI, M., EVANS, D. G., DUAN, X., Controllable Photoluminescence Properties of an Anion-Dye-Intercalated Layered Double Hydroxide by Adjusting the Confined Environment. **Langmuir**, v. 27, p.7113-7120, 2011.
- [86] SUN, W. L., HE, Q. L., LUO, Y., Synthesis and properties of cinnamic acid series organic UV ray absorbents-interleaved layered double hydroxides. **Materials Letters**, v. 61, p.1881-1884, 2007.
- [87] HUSSEIN, M. Z. B., ZAINAL, Z., MING, C. Y., Microwave-assisted synthesis of Zn-Al-layered double hydroxide-sodium dodecyl sulfate nanocomposite. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p.879-883, 2000.
- [88] LI, S., SHEN, Y., XIAO, M., LIU, D., FA, L., WU, K., 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, 2014.
- [89] DEL HOYO, C., VICENTE, M. A., RIVES, V., Preparation of drug-montmorillonite UV-radiation protection compounds by gas-solid adsorption. **Clay Minerals**, v. 36, p.541-546, 2001.
- [90] 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, 2001.
- [91] BISWICK, T., PARK, D.-H., CHOY, J.-H., Enhancing the UV A1 screening ability of caffeic acid by encapsulation in layered basic zinc hydroxide matrix. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, p.1510-1513, 2012.
- [92] CURSINO, A. C. T., GARDOLINSKI, J., 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, 2010.

- [93] CURSINO, A. C. T., MANGRICH, A. S., GARDOLINSKI, J., MATTOSO, N., WYPYCH, F., 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.
- [94] FARIA, T., DE MENORVAL, L. C., ZAJAC, J., RIVERA, A., Adsolubilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 76, p.421-426, 2010.
- [95] DUTTA, D., VASUDEVAN, S., Accommodating Unwelcome Guests in Inorganic Layered Hosts: Inclusion of Chloranil in a Layered Double Hydroxide. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p.8064-8072, 2012.
- [96] BRUNA, F., PAVLOVIC, I., BARRIGA, C., CORNEJO, J., ULIBARRI, M. A., Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 33, p.116-124, 2006.
- [97] HYPERCHEM™. Release 7.5 for Windows, Molecular Modeling System. Hypercube, Inc. 2002.
- [98] ABIHPEC - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos [http://www.abihpec.org.br/wp-content/uploads/2012/12/ABIHPEC\\_2012\\_internet.pdf](http://www.abihpec.org.br/wp-content/uploads/2012/12/ABIHPEC_2012_internet.pdf) (último acesso em 2012).
- [99] MARANGONI, R., BOUHENT, M., TAVIOT-GUEHO, C., WYPYCH, F., LEROUX, F., Zn<sub>2</sub>Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, p.120-127, 2009.
- [100] YOU, Y. W., ZHAO, H. T., VANCE, G. F., Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption characteristics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p.907-912, 2002.
- [101] KUBELKA, P., MUNK, F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift für technische Physik (Leipzig)**, v. 12, p.593-601, 1931.

- [102] SHERMAN, D. M., WAITE, T. D., Electronic-spectra of Fe-3+ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v. 70, p.1262-1269, 1985.
- [103] LAKRAIMI, M., LEGROURI, A., BARROUG, A., DE ROY, A., BESSE, J. P., Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p.1007-1011, 2000.
- [104] LEROUX, F., ADACHI-PAGANO, M., INTISSAR, M., CHAUVIERE, S., FORANO, C., BESSE, J. P., Delamination and restacking of layered double hydroxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p.105-112, 2001.
- [105] ZHANG, H., WEN, X., WANG, Y. X., Synthesis and characterization of sulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated zinc-iron layered double hydroxides by one-step coprecipitation route. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p.1636-1647, 2007.
- [106] CHAARA, D., BRUNA, F., ULIBARRI, M. A., DRAOUI, K., BARRIGA, C., PAVLOVIC, I., Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p.350-359, 2011.
- [107] WYPYCH, F., GUADALUPE CARBAJAL ARÍZAGA, G., FERREIRA DA COSTA GARDOLINSKI, J. E., Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p.130-138, 2005.
- [108] ZHENLAN, Q., HENG, Y., BIN, Z., WANGUO, H., Synthesis and release behavior of bactericides intercalated Mg-Al layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 348, p.164-169, 2009.
- [109] TAKAGI, K., SHICHI, T., USAMI, H., SAWAKI, Y., Controlled photocycloaddition of unsaturated carboxylates intercalated in hydrotalcite clay interlayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p.4339-4344, 1993.
- [110] CLEARFIELD, A., KIEKE, M., KWAN, J., COLON, J. L., WANG, R. C., Intercalation of dodecyl-sulfate into layered double hydroxides. **Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry**, v. 11, p.361-378, 1991.

- [111] GAO, Z., DU, B., ZHANG, G., GAO, Y., LI, Z., ZHANG, H., DUAN, X., Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution on Dodecylbenzenesulfonate Modified Nickel-Titanium Layered Double Hydroxide Nanocomposites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p.5334-5345, 2011.
- [112] LEE, J. W., CHOI, W. C., KIM, J. D., Size-controlled layered zinc hydroxide intercalated with dodecyl sulfate: effect of alcohol type on dodecyl sulfate template. **Crystal Engineering Communications**, v. 12, p.3249-3254, 2010.
- [113] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., **Spectrometric identification of organic compounds**, J. Wiley & Sons, 2005.
- [114] LEE, K. H., BYEON, S. H., Extended Members of the Layered Rare-Earth Hydroxide Family, RE<sub>2</sub>(OH)(5)NO<sub>3</sub> center dot nH<sub>2</sub>O (RE = Sm, Eu, and Gd): Synthesis and Anion-Exchange Behavior. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v., p.929-936, 2009.
- [115] TRUJILLANO, R., HOLGADO, M. J., PIGAZO, F., RIVES, V., Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer. **Physica B-Condensed Matter**, v. 373, p.267-273, 2006.
- [116] LEE, B.-I., BAE, J.-S., LEE, E.-S., BYEON, S.-H., Synthesis and Photoluminescence of Colloidal Solution Containing Layered Rare-earth Hydroxide Nanosheets. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, p.601-607, 2012.
- [117] PARIKH, V. M., **Absortion spectroscopy of organic molecules**, Addison-wesley series in chemistry, 1974.
- [118] GEORG, H. C., COUTINHO, K., CANUTO, S., Solvent effects on the UV-visible absorption spectrum of benzophenone in water: A combined Monte Carlo quantum mechanics study including solute polarization. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, 2007.
- [119] BENNETT, G. E., JOHNSTON, K. P., Uv-Visible absorbency spectroscopy of organic probes in supercritical water. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p.441-447, 1994.

- [120] ILHARCO, L. M., GARCIA, A. R., DASILVA, J. L., LEMOS, M. J., FERREIRA, L. F. V., Ultraviolet-visible and Fourier transform infrared diffuse reflectance studies of benzophenone and fluorenone adsorbed onto microcrystalline cellulose. **Langmuir**, v. 13, p.3787-3793, 1997.
- [121] DALLINGER, D., KAPPE, C. O., Microwave-assisted synthesis in water as solvent. **Chemical Reviews**, v. 107, p.2563-2591, 2007.
- [122] FORTUNY, M., RAMOS, A. L. D., DARIVA, C., EGUES, S. M. D., SANTOS, A. F., NELE, M., COUTINHO, R. C. C., Principal applications of microwaves in production and refining of petroleum. **Química Nova**, v. 31, p.1553-1561, 2008.
- [123] BERLAN, J., Microwaves in chemistry - another way of heating reaction mixtures. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 45, p.581-589, 1995.
- [124] PAVAN, P. C., CREPALDI, E. L., GOMES, G. D., VALIM, J. B., Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 154, p.399-410, 1999.
- [125] ZAMBRANO, V. F., Antineoplásico Potencial: síntese de derivado de salicilato de octila e 5-fluoruracila para o tratamento do câncer de pele, **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Ciências Farmacêuticas,UNESP, 2006.
- [126] DEL HOYO, C., VICENTE, M. A., RIVES, V., Application of phenyl salicylate-sepiolite systems as ultraviolet radiation filters. **Clay Minerals**, v. 33, p.467-474, 1998.
- [127] CHISVERT, A., SALVADOR, A., PASCUAL-MARTI, M. C., Simultaneous determination of oxybenzone and 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate in sunscreen formulations by flow injection-isodifferential derivative ultraviolet spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 428, p.183-190, 2001.
- [128] TARRAS-WAHLBERG, N., STENHAGEN, G., LARKO, O., ROSEN, A., WENNBERG, A. M., WENNERSTROM, O., Changes in ultraviolet absorption of sunscreens after ultraviolet irradiation. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 113, p.547-553, 1999.

- [129] CUI, G. J., EVANS, D. G., LI, D. Q., Synthesis and UV absorption properties of 5, 5'-thiodisalicylic acid intercalated Zn-Al layered double hydroxides. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p.2082-2087, 2010.
- [130] SUN, J., XIE, W., YUAN, L., ZHANG, K., WANG, Q., Preparation and luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped zinc salicylates. **Materials Science and Engineering: B**, v. 64, p.157-160, 1999.
- [131] MARANGONI, R., MIKOWSKI, A., WYPYCH, F., Effect of adsorbed/intercalated anionic dyes into the mechanical properties of PVA: Layered zinc hydroxide nitrate nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, p.384-391, 2010.
- [132] WYPYCH, F., ARÍZAGA, G. G. C., Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. **Química Nova**, v. 28, p.24-29, 2005.
- [133] SERPONE, N., SALINARO, A., EMELINE, A. V., HORIKOSHI, S., HIDAKA, H., ZHAO, J. C., An in vitro systematic spectroscopic examination of the photostabilities of a random set of commercial sunscreen lotions and their chemical UVB/UVA active agents. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 1, p.970-981, 2002.
- [134] HONGO, T., IEMURA, T., SATOKAWA, S., YAMAZAKI, A., Chromate adsorption and pH buffering capacity of zinc hydroxy salts. **Applied Clay Science**, v. 48, p.455-459, 2010.
- [135] JOSEPH, L., SAJAN, D., CHAITANYA, K., SUTHAN, T., RAJESH, N. P., ISAC, J., Molecular structure, NBO analysis, electronic absorption and vibrational spectral analysis of 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenone: Reassignment of fundamental modes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 120, p.216-227, 2014.
- [136] SUTHAN, T., RAJESH, N. P., MAHADEVAN, C. K., BHAGAVANNARAYANA, G., Growth and characterization of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone single crystal using modified vertical Bridgman technique. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, p.771-776, 2011.

- [137] MARTUNUS, OTHMAN, M. R., FERNANDO, W. J. N., Elevated temperature carbon dioxide capture via reinforced metal hydrotalcite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 138, p.110-117, 2011.
- [138] INOUE, S., FUJIHARA, S., Liquid-Liquid Biphasic Synthesis of Layered Zinc Hydroxides Intercalated with Long-Chain Carboxylate Ions and Their Conversion into ZnO Nanostructures. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p.3605-3612, 2011.
- [139] HONGO, T., IEMURA, T., YAMAZAKI, A., Adsorption ability for several harmful anions and thermal behavior of Zn-Fe layered double hydroxide. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, p.192-197, 2008.
- [140] BAUGHMAN, B. M., STENNETT, E., LIPNER, R. E., RUDAWSKY, A. C., SCHMIDTKE, S. J., Structural and Spectroscopic Studies of the Photophysical Properties of Benzophenone Derivatives. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p.8011-8019, 2009.
- [141] LOUER, D., LOUER, M., CRYSTAL-STRUCTURE OF ND(OH)2NO3.H2O COMPLETELY SOLVED AND REFINED FROM X-RAY-POWDER DIFFRACTION. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 68, p.292-299, 1987.
- [142] MULLICA, D. F., SAPPENFIELD, E. L., GROSSIE, D. A., CRYSTAL-STRUCTURE OF NEODYMIUM AND GADOLINIUM DIHYDROXY-NITRATE, LN(OH)2NO3. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 63, p.231-236, 1986.
- [143] GENG, F., MA, R., MATSUSHITA, Y., LIANG, J., MICHIUE, Y., SASAKI, T., Structural Study of a Series of Layered Rare-Earth Hydroxide Sulfates. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p.6667-6672, 2011.
- [144] GENG, F., MATSUSHITA, Y., MA, R., XIN, H., TANAKA, M., IYI, N., SASAKI, T., Synthesis and Properties of Well-Crystallized Layered Rare-Earth Hydroxide Nitrates from Homogeneous Precipitation. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p.6724-6730, 2009.
- [145] LIANG, J., MA, R., GENG, F., EBINA, Y., SASAKI, T., Ln(2)(OH)(4)SO<sub>4</sub> center dot nH(2)O (Ln = Pr to Tb; n similar to 2): A New Family of Layered Rare-Earth Hydroxides Rigidly Pillared by Sulfate Ions. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.6001-6007, 2010.

- [146] MCINTYRE, L. J., JACKSON, L. K., FOGG, A. M.,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$  center dot  $x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Gd-Lu}$ ): A novel family of anion exchange intercalation hosts. **Chemistry of Materials**, v. 20, p.335-340, 2008.
- [147] HINDOCHA, S. A., MCINTYRE, L. J., FOGG, A. M., Precipitation synthesis of lanthanide hydroxynitrate anion exchange materials,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$  center dot  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Eu-Er}$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p.1070-1074, 2009.
- [148] MCINTYRE, L. J., JACKSON, L. K., FOGG, A. M., Synthesis and anion exchange chemistry of new intercalation hosts containing lanthanide cations,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y, Gd-Lu}$ ). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p.1070-1074, 2008.
- [149] POUDRET, L., PRIOR, T. J., MCINTYRE, L. J., FOGG, A. M., Synthesis and Crystal Structures of New Lanthanide Hydroxyhalide Anion Exchange Materials,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X}$  center dot  $1.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br; Ln} = \text{Y, Dy, Er, Yb}$ ). **Chemistry of Materials**, v. 20, p.7447-7453, 2008.
- [150] KLEVTSOV, P. V., BEMBEL, V. M., GRANKINA, Z. A., Crystalline hydroxychlorides,  $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , of the rare-earth elements of the cerium group. **Journal of Structural Chemistry**, v. 10, p.543-547, 1969.
- [151] CARTER, F. L., LEVINSON, S., HYDROTHERMAL PREPARATION, SINGLE-CRYSTAL LATTICE PARAMETERS, AND DECOMPOSITION DATA FOR SOME LANTHANIDE DIHYDROXY CHLORIDES AND RELATED HYDROXY CHLORIDE,  $\text{YB}_3\text{O}(\text{OH})_5\text{Cl}_2$ . **Inorganic Chemistry**, v. 8, p.2788-&, 1969.
- [152] HASCHKE, J. M., EYRING, L., HYDROTHERMAL EQUILIBRIA AND CRYSTAL GROWTH OF RARE EARTH OXIDES, HYDROXIDES, HYDROXYNITRATES, AND HYDROXYCARBONATES. **Inorganic Chemistry**, v. 10, p.2267-&, 1971.
- [153] GANDARA, F., PERLES, J., SNEJKO, N., IGLESIAS, M., GOMEZ-LOR, B., GUTIERREZ-PUEBLA, E., MONGE, M. A., Layered rare-earth hydroxides: A class of pillared crystalline compounds for intercalation chemistry. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, p.7998-8001, 2006.

- [154] MCINTYRE, L. J., PRIOR, T. J., FOGG, A. M., Observation and Isolation of Layered and Framework Ytterbium Hydroxide Phases Using In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.2635-2645, 2010.
- [155] LEE, K.-H., BYEON, S.-H., Synthesis and Aqueous Colloidal Solutions of RE<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> center dot nH<sub>2</sub>O (RE = Nd and La). **European Journal of Inorganic Chemistry**, v., p.4727-4732, 2009.
- [156] GENG, F., XIN, H., MATSUSHITA, Y., MA, R., TANAKA, M., IZUMI, F., IYI, N., SASAKI, T., New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties. **Chemistry-a European Journal**, v. 14, p.9255-9260, 2008.
- [157] GENG, F., MATSUSHITA, Y., MAT, R., XIN, H., TANAKA, M., IZUMI, F., IYI, N., SASAKI, T., General Synthesis and Structural Evolution of a Layered Family of Ln<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl·4 center dot nH<sub>2</sub>O (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y). **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p.16344-16350, 2008.
- [158] CHU, N., SUN, Y., ZHAO, Y., LI, X., SUN, G., MA, S., YANG, X., Intercalation of organic sensitizers into layered europium hydroxide and enhanced luminescence property. **Dalton Transactions**, v. 41, p.7409-7414, 2012.
- [159] GU, Q., CHU, N., PAN, G., SUN, G., MA, S., YANG, X., Intercalation of Diverse Organic Guests into Layered Europium Hydroxides - Structural Tuning and Photoluminescence Behavior. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, p.559-566, 2014.
- [160] DEL HOYO, C., Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, v. 36, p.103-121, 2007.
- [161] XU, Z. P., KURNIAWAN, N. D., BARTLETT, P. F., LU, G. Q., Enhancement of relaxivity rates of Gd-DTPA complexes by intercalation into layered double hydroxide nanoparticles. **Chemistry-a European Journal**, v. 13, p.2824-2830, 2007.
- [162] YOON, Y. S., LEE, B. I., LEE, K. S., IM, G. H., BYEON, S. H., LEE, J. H., LEE, I. S., Surface Modification of Exfoliated Layered Gadolinium Hydroxide for the Development of Multimodal Contrast Agents for MRI and Fluorescence Imaging. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p.3375-3380, 2009.

- [163] LEE, B.-I., LEE, K. S., LEE, J. H., LEE, I. S., BYEON, S.-H., Synthesis of colloidal aqueous suspensions of a layered gadolinium hydroxide: a potential MRI contrast agent. **Dalton Transactions**, v., p.2490-2495, 2009.
- [164] HU, L., MA, R., OZAWA, T. C., GENG, F., IYI, N., SASAKI, T., Oriented films of layered rare-earth hydroxide crystallites self-assembled at the hexane/water interface. **Chemical Communications**, v., p.4897-4899, 2008.
- [165] ZHOU, Z. Z., DENG, Y. L., Solution synthesis of magnesium hydroxide sulfate hydrate nanobelts using sparingly soluble carbonate salts as supersaturation control agents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p.183-188, 2007.
- [166] WYPYCH, F., ARIZAGA, G. G. C., GARDOLINSKI, J., Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p.130-138, 2005.
- [167] ERMAKOV, R. P., VORONOV, V. V., FEDOROV, P. P., X-Ray diffraction study of the phase and morphology changes in yttrium compound nanoparticles. **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, v. 4, p.196–205, 2013.
- [168] HINDOCHA, S. A., MCINTYRE, L. J., FOGG, A. M., Precipitation synthesis of lanthanide hydroxynitrate anion exchange materials,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y, Eu-Er}$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p.1070-1074, 2009.
- [169] NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [170] WEISSBERGER, A., **Chemical applications of spectroscopy** Interscience, New York, 1956.
- [171] SKOOG, D. A., LEARY, J. J., **Principles of instrumental analysis**, Saunders College Pub., Philadelphia, 1992.
- [172] CHAI, H., LIN, Y. J., EVANS, D. G., LI, D. Q., Synthesis and UV absorption properties of 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid intercalated Zn-Al layered double hydroxides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p.2855-2860, 2008.

- [173] KODAIRA, C. A., BRITO, H. F., MALTA, O. L., SERRA, O. A., Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. **Journal of Luminescence**, v. 101, p.11-21, 2003.
- [174] STALIN, T., RAJENDIRAN, N., Intramolecular charge transfer associated with hydrogen bonding effects on 2-aminobenzoic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 182, p.137-150, 2006.
- [175] WATANABE, M., FUJIHARA, S., One-step synthesis of layered yttrium hydroxides in immiscible liquid–liquid systems: Intercalation of sterically-bulky hydrophobic organic anions and doping of europium ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 210, p.130-137, 2014.
- [176] CTFA. Cosmetics Toiletries and Fragrance Association - Safety Testing Guidelines. Ed. Anita S. Curry, Stephen D. Gettings and G. N. McEwen. 1991.
- [177] JOHN H. DRAIZE; GEOFFREY WOODARD, H. O. C., Methods for the study of irritation and toxicity of substances applied topically to the skin and mucous membrane. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 82, p.377-390, 1944.
- [178] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para avaliação de segurança de produtos cosméticos <[http://www.anvisa.gov.br/cosmetricos/guia/guia\\_cosmetricos\\_final\\_2.pdf](http://www.anvisa.gov.br/cosmetricos/guia/guia_cosmetricos_final_2.pdf)> (último acesso em 2013).

## APÊNDICE

### APÊNDICE 1 – TESTES DE TOXICIDADE DÉRMICA PRIMÁRIA E CUMULATIVA

Os estudos de toxicidade dérmica primária e cumulativa foram realizados no LabCQ - Laboratório de Controle de Qualidade de Fármacos e Medicamentos, na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A metodologia adotada para realizar os testes de irritação cutânea foi baseada no Guia de testes de segurança para cosméticos do compêndio CTFA<sup>[176]</sup>. Para este ensaio foram preparadas amostras semissólidas contendo cada um dos materiais isoladamente numa dispersão direta a 10% em glicerina da Pharmanostra (Rio de Janeiro, Brasil). Cada amostra foi testada em três machos de coelho (*New Zealand white rabbits*), com aproximadamente 2 kg com o dorso tricotomizado de véspera. Dividiu-se o dorso depilado por uma linha imaginária em quatro quadrantes. Duas áreas de aproximadamente 6 cm<sup>2</sup> no quadrante direito foram superficialmente rasuradas com auxílio de uma agulha estéril, e as duas áreas no quadrante esquerdo permaneceram intactas. As formulações foram testadas individualmente aplicando-se em cada coelho uma única alíquota em cada uma das quatro áreas determinadas. As áreas foram cobertas com gaze estéril e fita adesiva formando uma oclusão e evitando-se a retirada acidental do produto pelos coelhos. Segundo a escala de Draize<sup>[177]</sup> foi observada a formação de eritema ou edema após 4 horas de oclusão. Após esse período, para a avaliação da toxicidade dérmica primária, retirou-se o produto do dorso do coelho com auxílio de gaze e água corrente e observou-se após 24 h da aplicação e nos 7 dias consecutivos. Para a avaliação da Toxicidade dérmica cumulativa, após o período de 4 h de oclusão o produto foi retirado e reaplicou-se seguindo o mesmo procedimento para observação da integridade da pele após mais 24 h. Este procedimento foi repetido por 7 dias consecutivos. Para cada ensaio foi utilizado um coelho diferente. Os laudos encontram-se no apêndice 2.

Testes de toxicidade dérmica primária e cumulativa permitem verificar a segurança do produto e a sua adequação para utilização diária como um dermocosmético, de acordo com o guia de segurança para produtos cosméticos da ANVISA<sup>[178]</sup>. Os riscos a serem avaliados para produtos cosméticos são do tipo irritativo, alergênico e sistêmico, este último relacionado à sua permeação. Os testes de toxicidade dérmica primária e cumulativa são indicados quando a formulação contendo o componente a ser testado é destinada ao uso regular, sem enxágüe.

Os testes de toxicidade dérmica em coelhos não revelaram irritação dérmica, sinais clínicos de toxicidade ou perda de peso corporal, de modo que os produtos

adsolubilização testados não foram considerados irritantes para pele sob as condições estudadas. Como pode ser observado na FIGURA 65, não houve sinal de irritação dérmica primária ou cumulativa nos coelhos testados.



FIGURA 65 - RESULTADO DO ENSAIO DE TOXICIDADE DÉRMICA.

## APÊNDICE 2 – LAUDOS DOS ENSAIOS DE IRRITABILIDADE DÉRMICA

**UFRJ**  
**Centro de Ciências da Saúde**  
**Faculdade de Farmácia**



**Dep. de Análises Clínicas  
e Toxicológicas**

<b>Laudo de Análise N<sup>º</sup> - LPP 013/12</b>	<b>Data: 17/09/2012</b>
--	-------------------------

<b>Produto:</b> Preparação 056	<b>Nº Lote:</b> Piloto – Código <b>Fab.:</b> <b>Val.:</b>
<b>Fantasia:</b>	<b>Amostragem:</b> 10 mL
<b>Fabricado:</b>	<b>CNPJ:</b>

**Endereço:** AV. CARLOS CHAGAS FILHO, 373 - LabCQ - Laboratório de Controle de Qualidade de Fármacos e Medicamentos -Profa. Dra. Valeria Pereira de Sousa-Bloco Bss, sala 15 e 36 – CCS - ILHA DO FUNDÃO - CEP 21.941-902 - RIO DE JANEIRO - RJ

**Tel/ Fax:** 21 2564-7380

<b>Composição da Amostra:</b>	%
Preparação 056	

<b>Caracterização da Amostra:</b>	
Preparação ressuspensa em glicerol.	

<b>Análise Solicitada:</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Irritação dérmica primária</li> <li>2. Irritação dérmica cumulativa</li> </ol>	

---

Prédio do CCS - Bloco A - 2<sup>º</sup> andar - Sala 37 - Ilha do Fundão

Rio de Janeiro - RJ CEP 21941-590

Tel: (021) 2562-6412 ou 2562-6424

FAX: (021) 2562-6409

Email: pyrrho@pharma.ufrj.br

---

**Resultado da Análise:****LPP 013/12 – Preparação 056**

1. TESTE DE IRRITAÇÃO DÉRMICA PRIMÁRIA: Em 03 coelhos brancos jovens pesando 1,5 a 2,0 kg com o dorso previamente depilado, foram selecionados dois locais, um à direita ao natural e outro à esquerda ligeiramente rasurado. Em cada um dos locais, com auxílio de fricção, foi feita uma aplicação tópica de um fragmento umedecido de 6 cm<sup>2</sup> do produto. Os locais foram observados de imediato, e depois ocluídos, sendo examinados diariamente, durante 07 dias.

**Resultado:** Todos os animais ensaiados não apresentaram manifestação de irritabilidade dérmica. Assim, a amostra é classificada como não irritante.

2. TESTE DE IRRITAÇÃO DÉRMICA CUMULATIVA: Em 03 coelhos brancos jovens 1,5 a 2,0 kg com o dorso previamente depilado, foram selecionados dois locais, um à direita ao natural e o outro à esquerda ligeiramente rasurado. Em cada um dos locais, com auxílio de fricção, foi feita a aplicação tópica *diária* de um fragmento umedecido de 6 cm<sup>2</sup> do produto, sendo as áreas ocluídas. Os locais foram observados de imediato, após oclusão, sendo examinados diariamente durante 07 dias.

**Resultado:** Todos os animais ensaiados não apresentaram manifestação de irritabilidade dérmica. Assim, a amostra é classificada como não irritante.

Ensaio realizado segundo CTFA Safety Testing Guidelines.

O presente LAUDO DE ANÁLISE somente é válido para a amostra enviada pelo interessado, não sendo permitido o uso de seu resultado para fins publicitários ou promocionais.



Alexandre dos Santos Pyrrho  
Profº. Adjunto - Mat. 014.025-4  
DACT - Faculdade de Farmácia

UFRJ  
Centro de Ciências da Saúde  
Faculdade de Farmácia



Dep. de Análises Clínicas  
e Toxicológicas

**Laudo de Análise N<sup>º</sup> - LPP 014/12**

**Data: 17/09/2012**

<b>Produto:</b> Preparação 062	<b>Nº Lote:</b> Piloto – Código <b>Fab.:</b> <b>Val.:</b>
<b>Fantasia:</b>	<b>Amostragem:</b> 10 mL
<b>Fabricado:</b>	<b>CNPJ:</b>
<b>Endereço:</b> AV. CARLOS CHAGAS FILHO, 373 - LabCQ - Laboratório de Controle de Qualidade de Fármacos e Medicamentos - Profa. Dra. Valeria Pereira de Sousa - Bloco Bss, sala 15 e 36 - CCS - ILHA DO FUNDÃO - CEP 21.941-902 - RIO DE JANEIRO - RJ	<b>Tel/ Fax:</b> 21 2564-7380

**Composição da Amostra:**

Preparação 056

%

**Caracterização da Amostra:**

Preparação ressuspensa em glicerol.

**Análise Solicitada:**

1. Irritação dérmica primária
2. Irritação dérmica cumulativa

Prédio do CCS - Bloco A - 2º andar - Sala 37 - Ilha do Fundão

Rio de Janeiro - RJ CEP 21941-590

Tel: (021) 2562-6412 ou 2562-6424

FAX: (021) 2562-6409

Email: pyrrho@pharma.ufrj.br

**Resultado da Análise:****LPP 014/12 – Preparação 062**

1. TESTE DE IRRITAÇÃO DÉRMICA PRIMÁRIA: Em 03 coelhos brancos jovens pesando 1,5 a 2,0 kg com o dorso previamente depilado, foram selecionados dois locais, um à direita ao natural e outro à esquerda ligeiramente rasurado. Em cada um dos locais, com auxílio de fricção, foi feita uma aplicação tópica de um fragmento umedecido de 6 cm<sup>2</sup> do produto. Os locais foram observados de imediato, e depois ocluídos, sendo examinados, diariamente, durante 07 dias.

**Resultado:** Todos os animais ensaiados não apresentaram manifestação de irritabilidade dérmica. Assim, a amostra é classificada como não irritante.

2. TESTE DE IRRITAÇÃO DÉRMICA CUMULATIVA: Em 03 coelhos brancos jovens 1,5 a 2,0 kg com o dorso previamente depilado, foram selecionados dois locais, um à direita ao natural e o outro à esquerda ligeiramente rasurado. Em cada um dos locais, com auxílio de fricção, foi feita a aplicação tópica *diária* de um fragmento umedecido de 6 cm<sup>2</sup> do produto, sendo as áreas ocluídas. Os locais foram observados de imediato, após oclusão, sendo examinados diariamente durante 07 dias.

**Resultado:** Todos os animais ensaiados não apresentaram manifestação de irritabilidade dérmica. Assim, a amostra é classificada como não irritante.

**Ensaios realizados segundo CTFA Safety Testing Guidelines.**

O presente LAUDO DE ANÁLISE somente é válido para a amostra enviada pelo interessado, não sendo permitido o uso de seu resultado para fins publicitários ou promocionais.



Alexandre dos Santos Pyrrho  
Prof. Adjunto - Mat. 014.025-4  
DACT - Faculdade de Farmácia  




**Laudo de Análise N<sup>º</sup> - LPP 015/12**

Data: 17/09/2012

<b>Produto:</b> Preparação 103	<b>Nº Lote:</b> Piloto – Código <b>Fab.:</b> <b>Val.:</b>
<b>Fantasia:</b>	<b>Amostragem:</b> 10 mL
<b>Fabricado:</b>	<b>CNPJ:</b>
<b>Endereço:</b> AV. CARLOS CHAGAS FILHO, 373 - LabCQ - Laboratório de Controle de Qualidade de Fármacos e Medicamentos -Profa. Dra. Valeria Pereira de Sousa- Bloco Bss, sala 15 e 36 - CCS - ILHA DO FUNDÃO - CEP 21.941-902 - RIO DE JANEIRO - RJ	<b>Tel/ Fax:</b> 21 2564-7380

<b>Composição da Amostra:</b> Preparação 103 %
---

<b>Caracterização da Amostra:</b> Preparação ressuspensa em glicerol.
--

<b>Análise Solicitada:</b> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Irritação dérmica primária</li> <li>2. Irritação dérmica cumulativa</li> </ol>
---

Prédio do CCS - Bloco A - 2<sup>º</sup> andar - Sala 37 - Ilha do Fundão

Rio de Janeiro - RJ CEP 21941-590

Tel: (021) 2562-6412 ou 2562-6424

FAX: (021) 2562-6409

Email: pyrrho@pharma.ufrj.br

**Resultado da Análise:****LPP 015/12 – Preparação 103**

1. TESTE DE IRRITAÇÃO DÉRMICA PRIMÁRIA: Em 03 coelhos brancos jovens pesando 1,5 a 2,0 kg com o dorso previamente depilado, foram selecionados dois locais, um à direita ao natural e outro à esquerda ligeiramente rasurado. Em cada um dos locais, com auxílio de fricção, foi feita uma aplicação tópica de um fragmento umedecido de 6 cm<sup>2</sup> do produto. Os locais foram observados de imediato, e depois ocluídos, sendo examinados, diariamente, durante 07 dias.

**Resultado:** Todos os animais ensaiados não apresentaram manifestação de irritabilidade dérmica. Assim, a amostra é classificada como não irritante.

2. TESTE DE IRRITAÇÃO DÉRMICA CUMULATIVA: Em 03 coelhos brancos jovens 1,5 a 2,0 kg com o dorso previamente depilado, foram selecionados dois locais, um à direita ao natural e o outro à esquerda ligeiramente rasurado. Em cada um dos locais, com auxílio de fricção, foi feita a aplicação tópica *diária* de um fragmento umedecido de 6 cm<sup>2</sup> do produto, sendo as áreas ocluídas. Os locais foram observados de imediato, após oclusão, sendo examinados diariamente durante 07 dias.

**Resultado:** Todos os animais ensaiados não apresentaram manifestação de irritabilidade dérmica. Assim, a amostra é classificada como não irritante.

**Ensaios realizados segundo CTFA Safety Testing Guidelines.**

O presente LAUDO DE ANÁLISE somente é válido para a amostra enviada pelo interessado, não sendo permitido o uso de seu resultado para fins publicitários ou promocionais.



UFRJ  
 Alexandre dos Santos Pyrrho  
 Prof. Adjunto - Mat. 014.025-4  
 DACT - Faculdade de Farmácia

### APÊNDICE 3 - RELAÇÃO DE DISCIPLINAS CURSADAS

Código	Disciplina	Professor	C/H	Cred.	Nota	Ano/Sem.
CQ781	Prática de Docência em Química	Mercê, A. L. R.	15	1	A	2010/2
CQ821	Calibração Multivariada em Química Analítica	Zamora, P. G. P	60	4	B	2010/2
CQ840	Química Orgânica Avançada	Oliveira, B. H.	60	4	B	2010/2
CQ735	Tópicos Especiais em Química I: Patentes, marcas e propriedade intelectual e prospecção tecnológica	Quintella, C. M.	30	2	A	2011/1
CQ818	Espectroscopia Ótica Molecular	Martins, H. P.	60	4	A	2011/1
CQ832	Química Inorgânica Avançada	Winnischofer, H.	60	4	A	2011/1
CQ794	Seminários C	Riegel, I. C.	15	1	A	2011/2
CQ795	Seminários D	Piovan, L.	15	1	A	2014/1

### APÊNDICE 4 - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

**Publicação:** CURSINO, A. C. T.; SOUSA, V. P.; PYRRHO, A. S.; LISBOA, F. S.; WYPYCH, F. "Adsolubilization of benzophenone into layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants as potential active materials for sunscreens", Journal of Colloid and Interface Science, 397 (2013) 88-95, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.059>>.

**Artigos submetidos:** CURSINO, A. C. T.; RIVES, V.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J.; WYPYCH, F.; "Layered hydroxide salts intercalated with anionic surfactants and adsolubilized with UV absorbing organic molecules", Submetido para Journal of the Brazilian Chemical Society, 2014.

CURSINO, A. C. T.; RIVES, V.; ARIZAGA, G. G. C.; TRUJILLANO, R.; WYPYCH, F.; "Layered rare-earth and zinc hydroxide salts intercalated with 2-aminobenzoate, an organic luminescent sensitizer", Submetido para Materials Research Bulletin, 2014.

**Capítulo de livro:** "Nanotechnologies and Sunscreens: New Technologies, Importance and Risks". In: Ana Lucia Ramalho Mercê; María Ángeles Lobo Recio. Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry. Applications in Medical and Environmental Sciences. 1ed. New York: Nova Science Publishers, 4 (2014) 53-90.

**Participações em eventos científicos:**

1. CURSINO, A. C. T.; JAERGER, S.; LISBOA, F. S.; WYPYCH, F.; Adsolubilização da benzofenona em Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares intercalados com surfactantes aniónicos. **CBECIMAT 2012 – 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais**, Joinville – SC, de 4 a 8 de novembro de 2012, apresentação de pôster.
2. CURSINO, A. C. T.; CALVINHO, K. U. D.; WYPYCH, F.; Adsolubilization of benzophenone into layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants. **IV International Workshop on Layered Materials**, Campinas – SP, de 26 a 28 de novembro de 2012, apresentação oral.
3. CURSINO, A. C. T.; WYPYCH, F.; Layered hydroxide salts intercalated with anionic surfactants adsolubilized with organic ultraviolet absorbers. **XVII BMIC – Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, Araxá – MG, de 10 a 14 de agosto de 2014, apresentação de pôster.
4. CURSINO, A. C. T.; BORGES, R.; WYPYCH, F.; Luminescent materials based on Layered Hydroxide Salts intercalated with 2-aminobenzoate anions. **XIII Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, João Pessoa – PB, de 28 de setembro a 2 de outubro de 2014, apresentação de pôster.

# Hybridization of the natural antibiotic, cinnamic acid, with layered double hydroxides (LDH) as green pesticide

Man Park · Chang-Il Lee · Young Jin Seo ·  
Sang Ryung Woo · Dongill Shin · Jyung Choi

Received: 8 May 2009 / Accepted: 18 August 2009 / Published online: 15 September 2009  
© Springer-Verlag 2009

## Abstract

**Background, aim, and scope** Heavy application of highly toxic synthetic pesticides has been committed to protect crops against insects and diseases, which have brought about serious environmental problems. Thus, an inevitable and fundamental issue has been how to protect crops without harmful effects on nature. As a fascinating nature-compatible approach, we have attempted to hybridize soil-compatible layered double hydroxides (LDHs) with natural antibiotic substances. Only a few of natural antibiotic substances are available for pest control mainly because of their inherent properties such as easy degradability, high minimum inhibition concentration for practical application, and often extremely low availability, whereas LDHs exhibit unique properties such as anion exchange capacity, acid lability, and high affinity to ubiquitous carbonate ion which make them an excellent inorganic matrix to carry labile

biomolecules in soils. This study focuses on the behavior of cinnamate–LDH hybrid in soils and the evaluation of its potentials as a green pesticide.

**Materials and methods** The cinnamate–LDH hybrid was synthesized by a typical coprecipitation method. Cinnamic acid was analyzed by high performance liquid chromatography which was operated at 280 nm with C<sub>18</sub> column. Its controlled release property was evaluated in a cultivated soil as well as a simulated soil solution. Its antifungal activity was examined against the growth of *Phytophthora capsici* in a potato dextrose agar medium and a red pepper seedling, respectively.

**Results and discussion** Structural characterization by X-ray diffraction, infra-red, and thermal analysis indicates that cinnamate molecules are safely intercalated into the interlayer space of inorganic layers of LDH by the electrostatic interaction to have an empirical formula of Mg<sub>3</sub>Al(OH)<sub>8</sub>·CAN·3.1H<sub>2</sub>O. The overall release pattern of the intercalated cinnamate in the soil solution could be best described by the power-function equation,  $C_t = a t^b$  or  $\ln C_t = \ln(a) + b \ln(t)$ . This suggests that diffusion-controlled processes besides simple ion-exchange process play an important role in release of the intercalated cinnamate. Furthermore, its behavior in a cultivated soil clearly shows that hybridization leads to protection of cinnamate against the degradation as well as to a controlled release in soils. Its antifungal activity against the growth of *P. capsici* in a potato dextrose agar medium and a red pepper seedling definitely shows that the hybrid is very effective in controlling the root rot of red pepper.

**Conclusion** This study demonstrates that the hybridization of natural antibiotic substances with layered double hydroxides could be a fascinating alternative for green formulation of pesticides. This unique hybrid system leads to the salient features such as protection of the substances

---

Responsible editor: Zhihong Xu

M. Park (✉) · C.-I. Lee · Y. J. Seo · J. Choi  
Department of Agricultural Chemistry,  
Kyungpook National University,  
Daegu 702-701, Korea  
e-mail: manpark@knu.ac.kr

S. R. Woo  
Farmtech 21 Co., Ltd Business Incubator,  
Catholic University of Daegu,  
Hayang, Kyungsan,  
Kyungpook 712-702, Korea

D. Shin  
Department of Biotechnology,  
Catholic University of Daegu,  
Hayang, Kyungsan,  
Kyungpook 712-702, Korea

against chemical and microbial degradations, controlled release, and nature compatibility.

**Recommendations and perspectives** This study suggests one of the sound strategies to make a breakthrough in the formulation of green pesticides. Hybridization with inorganic matrixes not only enables the natural antibiotic substances to replace the synthetic ingredients but also adjuvants to be excluded from the formulations. Furthermore, the resulting hybrid exhibits a controlled release of the intercalated substances. Although substantiated further, this study is expected to attract a great deal of attention to reliable application of natural antibiotic substances in green protection of crops and agricultural products.

**Keywords** Green pesticide · Hybridization · Cinnamic acid · LDH · Protective delivery · Controlled release

## Abbreviations

LDHs Layered double hydroxides

MIC Minimum inhibition concentration

## 1 Background, aim, and scope

Heavy application of highly toxic synthetic pesticides has been committed to protect crops against insects and diseases, which have brought about serious environmental problems (Hiller et al. 2009; Miglioranza et al. 2004; Newton et al. 2008; Tilman et al. 2001; Tilman et al. 2002). Not only do pesticides contaminate air, soil, and water environments but also their subsequent bioaccumulation exerts acute toxicity on all kinds of biosystems. Thus, an inevitable and fundamental issue has been how to protect crops without harmful effects on nature. Recent advances in biotechnology offer a high possibility to protect crops in the nature-compatible manners by exploitation of genetic engineering and natural enemies (Stevens and Lee 1979; Mao et al. 1998; Navon 2000). Unfortunately, these approaches have to be further substantiated for real applications. As another fascinating nature-compatible approach, we have attempted to hybridize soil-compatible layered double hydroxides (LDHs) with natural antibiotic substances.

Many natural compounds possess the antibiotic activities. However, only a few of them are available for pest control mainly because of their inherent properties such as easy degradability, high minimum inhibition concentration (MIC) for practical application, and often extremely low availability. Additionally, many of them are also slightly or poorly water soluble, similar to the synthetic pesticides. Here, we attempt to overcome these drawbacks by hybridization of abundant antibiotic molecules with the soil-compatible inorganic matrixes, LDHs. LDHs have the general formula of

$[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^- (A^{m-})_{x/m}, nH_2O$ , where  $M^{2+}$  and  $M^{3+}$  are metal cations ( $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, \dots$ ,  $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, \dots$ ) and  $A^{m-}$  is interlayer anion ( $A^{m-} = CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}$ , and other anionic species). Distinguished from other natural clays with negative framework charge, LDHs exhibit unique properties such as anion exchange capacity, acid lability, and high affinity to ubiquitous carbonate ion (Takagi et al. 1993; Boclair and Braterman 1999; Millange et al. 2000). In particular, acid lability and carbonate affinity make LDHs an excellent matrix to carry labile biomolecules in soils because these properties facilitate the complete and controlled release of the intercalated ones along with the beneficial effects on many cultivated soils, particularly those developing the acidic characteristics. Furthermore, the biomolecules intercalated between the two-dimensional inorganic layers could be safely protected against the biological, chemical, and thermodynamical degradations in soils. It is also plausible that their molecular-level arrangement within a confined interlayer space leads to an enhanced dispersion ability in soil solution because inorganic layer exhibits highly hydrophilic characteristics. In addition, their dispersion ability can also be readily accomplished by a fine control on the particle size within submicron level (Chang et al. 2005). This implies reasonable exclusion of harmful solvents and surfactants from pesticide formulations.

Hybridization of cinnamic acid with LDHs has been explored in this study as a representative example of green pesticides because it occurs throughout the plant kingdom, especially in the flavor compositions and products containing cinnamon oil (Hoskins 1984). Cinnamic acid and its derivatives exhibit high antibiotic activity against a broad spectrum of pests like bacteria (Ramanan and Rao 1987), fungi (Tawata et al. 1996), and insects (Watkins et al. 1996). On the other hand, cinnamic acid has low toxicity in rats and rabbits implying its safety for animals and human beings (Hoskins 1984). It is also known that it exerts some favorable effects on plant growth (Strobel 2001). Likewise, it has an excellent potential as the green pesticide that can control various crop pests without any harmful effects on the environment and human health. Unfortunately, its high susceptibility to rapid degradation in soils greatly limits its applications to crop protection (Strobel 2001), which can be overcome through its hybridization with LDHs. To date, many organic-LDH hybrids including cinnamate-LDH have been explored for both fundamental and the applied purposes (Choy et al. 1999; Choy et al. 2000; Choy et al. 2003; Greenwell et al. 2003). However, there have been no attempts to utilize them for nature-compatible control of plant diseases in spite of their outstanding potentials as a green pesticide, to the best of our knowledge. This study focuses on the behaviors of cinnamate-LDH hybrid in soils and the evaluation of its potentials as a green pesticide.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Synthesis of cinnamate–LDH hybrid

The hybrid was synthesized by typical coprecipitation method (Sun et al. 2008). *Trans*-cinnamic acid was dissolved in 50 ml of an aqueous ethanolic solution (a volume ratio of water/ethanol=7/3) with 1.7 M KOH to a concentration of 0.3 M. This solution was slowly added to the aqueous ethanolic solution (100 ml) of 0.1 M Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 0.3 M Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> over vigorous stirring. The resulting suspension was aged for 1 day in a flask with minimum void volume. After centrifugation, the separated solid was washed with the aqueous ethanolic solution, and vacuum-dried at 60°C. The pulverized hybrid was characterized by powder X-ray diffraction (XRD) patterns, thermal analysis curves, and infra-red (IR) absorption spectra.

### 2.2 Disintercalation and antifungal activity

The hybrid was dispersed in a simulated soil solution containing 5 mM CaCl<sub>2</sub>, 1 mM MgCl<sub>2</sub>, and 0.25 mM KCl (Park and Komarneni 1997). The suspension was aerated at a flow rate of 60 ml/min over continuous stirring. The concentration of cinnamic acid was monitored for 4 days. Cinnamic acid was analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) which was operated at 280 nm with C<sub>18</sub> column (4×300 mm) in a flow rate of 1 ml/min with the mobile phase of acetonitril–acetate–water (volume ratio of 4:2:6). The total content of cinnamic acid in the hybrid was also determined by HPLC after dissolution of the hybrid in an aqueous ethanolic solution of 0.1 M HCl. Antifungal activity was examined in a potato dextrose agar medium against the growth of *Phytophythora capsici* which causes root rot and blight, a serious disease in agricultural soils. Cinnamic acid or the hybrid was incorporated into the growth medium in a concentration range of cinnamic acid from 100 to 500 ppm. *P. capsici* was inoculated into the growth medium 3 days after its preparation. Antifungal activity was estimated by colonized area in comparison with that of the control without cinnamate.

### 2.3 Degradation of cinnamate in soils

Cinnamic acid or the hybrid was mixed throughout a cultivated soil and passed through a 2-mm sieve. The physico-chemical properties of the soil are given in Table 1. The soil was incubated at 25°C in relative humidity of >90%. A portion of the soil was taken and extracted with the mobile phase of HPLC. Cinnamate in the extractant was analyzed by HPLC.

### 2.4 Pot experiment

The soil was thoroughly mixed with cinnamic acid or the hybrid at a level of 300 mg/kg soil. The treated soil (300 g) was packed into the plastic pots (void volume of ca. 500 ml) of which bottom had small holes (5 mm in diameter). Red pepper seedling grown for 1 month was transplanted into the pots. Five pots were placed over wet filter papers on a shelf in a green house which was maintained at 30°C during daytime and at 18°C during nighttime in a relative humidity of <75%. One week after transplantation, the soils were inoculated with an excess of *P. capsici* solution with a cell density of 10<sup>5</sup> cells/ml, which is enough to saturate the field capacity for water retention of the soil.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Characterization of cinnamate–LDH hybrid

Cinnamate–LDH hybrid exhibits a well-developed lamellar structure, as indicated by a series of *001* peaks in the XRD pattern (Fig. 1). The observed interlayer spacing is estimated to be 1.77 nm from the series of *001* peaks. Greenwell et al. suggested that cinnamate–Mg<sub>3</sub>Al hybrid containing 20 wt.% water was estimated to have the spacing of 1.73 nm (Greenwell et al. 2003; Sun et al. 2008). In this study, the content of the intercalated cinnamate was estimated to be 42.0 wt.% by HPLC analysis and the water content to be 16.2 wt.% from the weight loss at 105°C. These results lead to an empirical formula of Mg<sub>3</sub>Al(OH)<sub>8</sub>·CAN·3.1H<sub>2</sub>O. It seems that more expansion of the interlayer spacing results from an increased amount of intercalated cinnamate. Provided that carboxyl group is attached to the hydroxide sheet by electrostatic interaction, phenyl rings are likely to be overlapped each other between the layers in a slightly tilted bilayer arrangement (Greenwell et al. 2003; Sun et al. 2008).

Crystal morphology of the hybrid shown in Fig. 1 exhibits the book-like aggregates of flake-shaped crystals in a size of ca. 1–3 μm. Aggregation results surely from the hydrophobic interaction of surface-adsorbed cinnamate among the flake-like crystals. The aggregates were homogeneously dispersed in ethanol to form a suspension when exposed to simple sonication.

When the hybrid was treated with aerated water, the basal spacing was remarkably decreased to 0.74 nm along with a noticeable deterioration of the crystallinity. Disintegration of LDH framework seems to take place by the increased acidity that develops during carbonation and ion exchange. The decreased basal spacing is corresponding to

**Table 1** Physico-chemical property of the used soil

pH (1:5)	Organic matter (%)	$P_2O_5$ (mg/kg)	Exchangeable cations (cmol/kg)			EC (dS/m)	T-N (g/kg)	$NO_3^-$ (ppm)	Texture (wt.%)		
			K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>				Clay	Silt	Sand
5.8	1.9	177	0.28	3.31	1.49	0.21	1.4	11.25	34	32	34

that of carbonate form of LDH. This result implies that the intercalated cinnamate is readily released both by ion-exchange reaction with carbonate anions and also by disintegration of LDH framework.

Chemical integrity of the intercalated cinnamate was examined by IR absorption properties. As shown in Fig. 2, *trans*-cinnamic acid exhibits the strong characteristic vibrations at the frequencies of  $1,687\text{ cm}^{-1}$  attributed to C=O stretching,  $1,633\text{ cm}^{-1}$  to C=C stretching,  $1,300\text{ cm}^{-1}$  to C—O stretching, and  $1,418\text{ cm}^{-1}$  to OH in-plane bending, respectively. On the other hand, the hybrid exhibits most of the vibrations assigned to both cinnamate and LDH, although several vibrations are overlapped. In particular, the strong vibrations due to COO<sup>−</sup> stretching of the intercalated cinnamate appear at  $1,544$  and  $1,398\text{ cm}^{-1}$ , whereas OH bending of LDH leads to the peaks at  $1,650$  and  $3,480\text{ cm}^{-1}$ . This result clearly confirms that cinnamic acid is stably intercalated in its anion form to electrostatically interact with positively charged LDH layers.

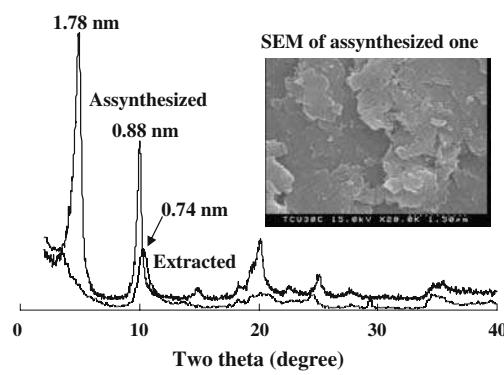
Stabilization of cinnamate within the interlayer space was further supported by thermal behaviors of the hybrid (Fig. 3). Free cinnamic acid exhibits a typical thermal behavior of organic substances, oxidative combustion in air above about  $130^\circ\text{C}$ . However, the hybridization with inorganic matrix results in a significant improvement of thermal stability. As revealed in Fig. 3, thermal decomposition of the hybrid takes place at about  $240^\circ\text{C}$ , coinciding with the dehydration of interlayered water. A weight loss

below  $150^\circ\text{C}$  arises from the desorption of water molecules adsorbed on the external surface. The hydroxide framework transforms finally into its corresponding oxide by dehydroxylation above  $500^\circ\text{C}$  (Boclair and Braterman 1999). The thermal behavior suggests two facts: a stable interaction of cinnamate with inorganic layer and the protective role of LDH layer.

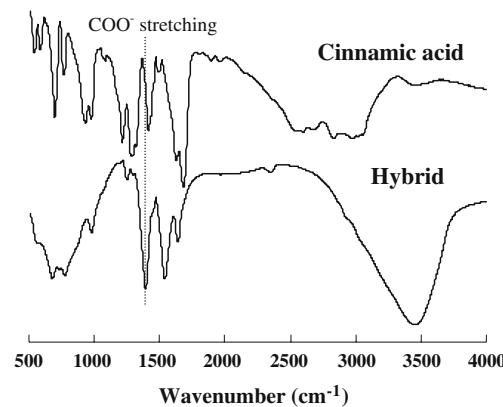
The above results indicate that cinnamate molecules are safely intercalated into the interlayer space of inorganic layers of LDH by the electrostatic interaction. The intercalated cinnamate molecules could not only be protected by the inorganic layers but also released in a controlled manner through ion-exchange reaction and framework disintegration. Therefore, it is highly feasible that LDH could play a role as an excellent reservoir of anionic cinnamate even in the soil environment.

### 3.2 Release property of cinnamate from the hybrid

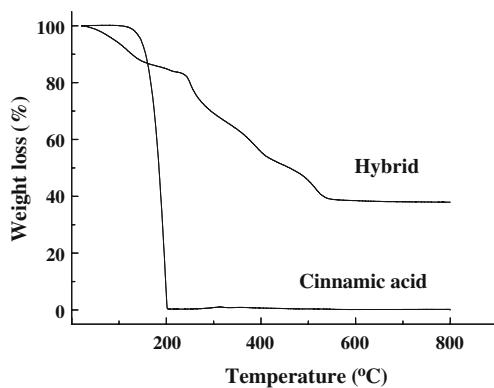
The release pattern of the intercalated cinnamate was examined in a simulated soil solution over air bubbling to evaluate its release behavior in soils (Fig. 4). Air bubbling was conducted to saturate the solution with CO<sub>2</sub> because typical soil solutions contain high CO<sub>2</sub> concentration (Mcbride 1994). As shown in Fig. 4, the intercalated cinnamates are readily released. The initial release within 1 h amounts to 40% of the intercalated cinnamates. And then, their release becomes slow and steady. Approximately



**Fig. 1** XRD patterns of the as-synthesized hybrid and the hybrid extracted with a simulated soil solution together with SEM of the as-synthesized one



**Fig. 2** Fourier transform infra-red spectra of cinnamic acid and the cinnamic-LDH hybrid

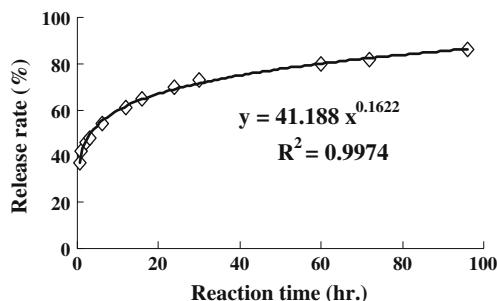


**Fig. 3** TGA curves of cinnamic acid and the cinnamic-LDH hybrid (the content of the intercalated cinnamate was estimated to be 42.0 wt. % by HPLC analysis)

more than 80% of them are released into the solution within 3 days from the hybrid.

The overall release pattern could be best described by the power-function equation,  $C_t = a t^b$  or  $\ln C_t = \ln(a) + b \ln(t)$ , where  $C_t$  is the amount of ion released at time  $t$  and  $a$  and  $b$  are constants. The power-function model is well known to describe the kinetics of slow reactions that can be controlled by a combination of the activated transport processes typically mediated by aeration and stirring (Allen et al. 1995). This suggests that diffusion-controlled processes besides simple ion-exchange process play an important role in release of the intercalated cinnamate. Both the access of anions like carbonate to hydrophobic interlayer space and the disintegration of hydroxide layer could be the major diffusion-controlling processes. Thus, it seems that the hybrid in soils could release the intercalated cinnamate in a controlled manner mainly through anion exchange reaction and layer disintegration.

Cinnamic acid is easily degraded in soils mainly by soil microbes (Strobel 2001), which poses a great limitation on its utilization as a pesticide. In order to examine the effects of hybridization on stability of cinnamate in soils, the hybrid was applied to a cultivated soil of which physical and chemical properties are typical of the upland soils in

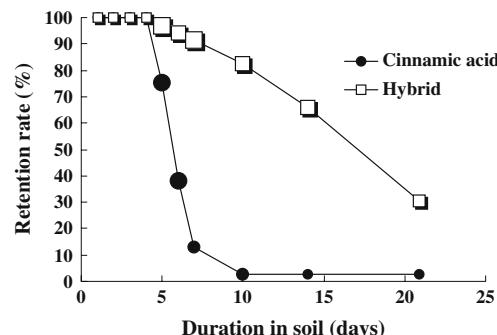


**Fig. 4** Release pattern of cinnamate from the hybrid by a simulated soil solution with aeration

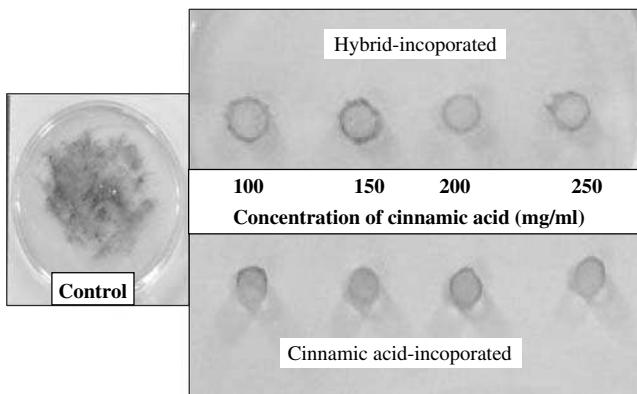
Korea (Table 1). As shown in Fig. 5, protective role of LDH against the degradation of cinnamic acid in soils is clearly supported by both the slower degradation and the longer retention rates of cinnamate in the hybrid-treated soil (H-soil) than those in cinnamic acid-treated soil (C-soil). During the initial 3 days, any noticeable decrease in the content of cinnamate is not found in both soils, which seems to result from induction period for activation of cinnamate degradation by soil microbes. Since then, cinnamic acid in C-soil rapidly decomposes. Within the next 3 days, only less than 50% of the applied cinnamic acid remains. On the other hand, it is found that cinnamate degradation proceeds much more slowly in H-soil than in C-soil. In H-soil, more than 50% of the applied cinnamate is persistent for more than 2 weeks. This result clearly illustrates that hybridization leads to protection of cinnamate against the degradation as well as to a controlled release in soils. These results strongly suggest that the hybridization allows cinnamic acid to be applied as a practical green pesticide to soils. These fascinating effects are further confirmed by the efficiency of the hybrid against the incidence of root rot in red pepper.

### 3.3 Antifungal activity of the hybrid

Antifungal activities of both the hybrid and free cinnamic acid are compared in vitro against the growth of *P. capsici* to confirm the safe release of the intercalated cinnamate. As shown in Fig. 6, any noticeable growth was not found in all inocula except for the control, which clearly supports the safe release. A minimum inhibition concentration (MIC) was estimated from the thick blue color (due to a limited growth of *P. capsici*) around the borders of inocula; 100 ppm for free cinnamic acid and 150 ppm for the hybrid, respectively. The increase in MIC by hybridization is surely due to incomplete release of the intercalated cinnamate into the solid growth medium. As indicated in Fig. 4, the intercalated cinnamate is slowly released even in the soil solution, which implies much slower and delayed



**Fig. 5** Protective effect of hybridization against degradation of cinnamate in soil



**Fig. 6** Comparative antifungal activity of cinnamic acid and the hybrid against growth of *P. capsici*

release into the solid media. Antifungal activity along with the IR spectrum of the hybrid confirms that the intercalated cinnamate possesses intact antibioactivity.

The hybrid is mixed with a cultivated soil at a level of 300 mg/kg soil, twice of MIC, to evaluate its efficiency against root rot (Fig. 7). It was noticed in the cinnamic acid-treated soil (C-soil) that the red pepper developed brownish yellow color in its leaf stems 3 days after transplantation. This symptom, probably resulted from a high concentration of cinnamic acid, quickly recovered within the next 2 days mainly due to its microbial degradation indicated in Fig. 5. On the other hand, this symptom was not observed in hybrid-treated soil (H-soil) partially due to the shielding effect of hydroxide layer and partially due to the controlled release of intercalated cinnamate. Within the 6 days after inoculation, the red pepper in the C-soil gets infected with root rot and wilts to die, as shown in Fig. 7c. However, outbreak of root rot is not observed in the H-soil (Fig. 7d). Rather, the red pepper is vigorously grown to develop slightly thicker green color in their leaves compared to that in the C-soil. Enhanced growth is due to the positive effects of cinnamate as an organic acid in soils (Strobel 2001). These results definitely show that the hybrid is very effective in controlling root rot of red pepper.

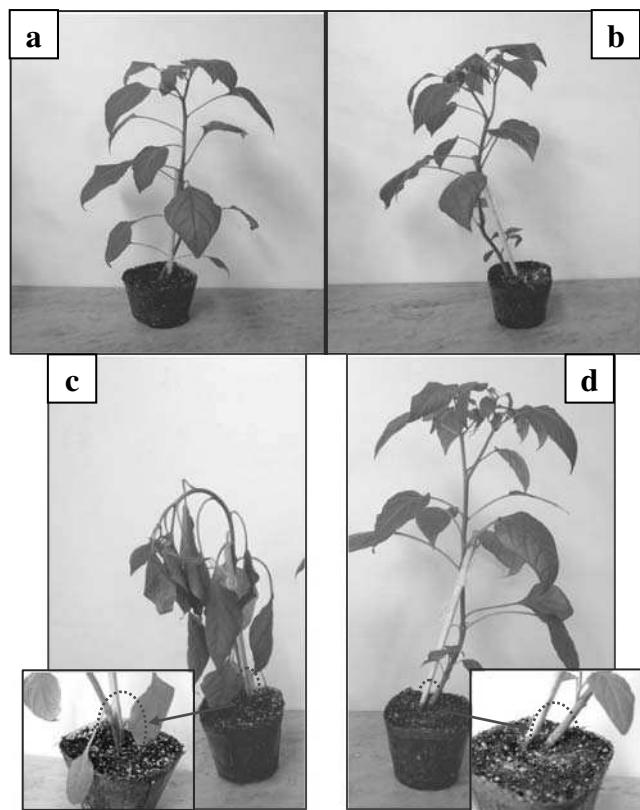
#### 4 Conclusions

This study demonstrates that hybridization of natural antibiotic substances with layered double hydroxides could be a fascinating alternative for green formulation of pesticides. Because many anionic molecules that exhibit diverse antibiotic activities could be readily hybridized via simple ion exchange or/and coprecipitation routes (Fogg et al. 1998; Costantino et al. 2008), this unique hybrid system leads to the salient features such as protection of the substances against chemical and microbial degradations,

controlled release, and nature compatibility. These features would greatly contribute to green protection of crops and agricultural products without any harmful effects on the environment.

#### 5 Recommendations and perspectives

Major concern about pesticides arises from both acute synthetic ingredients and adjuvants which lead to serious environmental problems (Krogh et al. 2003). However, massive use of synthetic pesticides seems to be inevitable to meet the global need of agricultural products for the present. This study suggests one of the sound strategies to make a breakthrough in the formulation of green pesticides. Hybridization with inorganic matrixes not only enables natural antibiotic substances to replace synthetic ingredients but also adjuvants to be excluded from the formulations. Furthermore, the resulting hybrid exhibits a controlled release of the intercalated substances. Although substantiated further, this study is expected to attract a great deal of attention to reliable



**Fig. 7** Relative control activity of cinnamic acid and the hybrid against incidence of root rot in red pepper. **a** Cinnamic acid-treated pot before inoculation with *P. capsici*. **b** Hybrid-treated pot before inoculation with *P. capsici*. **c** Cinnamic acid-treated pot 1 week after inoculation with *P. capsici*. **d** Hybrid-treated pot 1 week after inoculation with *P. capsici*

application of natural antibiotic substances in green protection of crops and agricultural products.

**Acknowledgments** Rural Development Administration in Korea supported this research.

## References

- Allen ER, Hossner LR, Ming DW, Henninger DL (1995) Modeling transport kinetics in clinoptilolite–phosphate rock systems. *Soil Sci Soc Am J* 59:248–255
- Boclair JW, Braterman PS (1999) Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. *Chem Mater* 11:298–302
- Chang Z, Evans DG, Duan X, Vial C, Ghanbaja J, Prevot V, de Roy M, Forano C (2005) Synthesis of  $[Zn-Al-CO_3]$  layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions. *J Solid State Chem* 178:2766–2777
- Choy JH, Kwak SY, Park JS, Jeong YJ, Portier J (1999) Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide. *J Am Chem Soc* 121:1399–1400
- Choy JH, Kwak SY, Jeong YJ, Park JS (2000) Inorganic layered double hydroxide as a non-viral vector. *Angew Chem Int Ed* 39:4042–4045
- Choy JH, Sun JJ, Park M, Kang YW, Han OJ (2003) Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives. *Biomaterials* 25:3059–3064
- Costantino U, Ambrogi V, Nocchetti M, Perioli L (2008) Hydrotalcite-like compounds: versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. *Micro Meso Mater* 107:149–160
- Fogg AM, Dunn JS, Shyu S-G, Cary DR, O'Hare D (1998) Selective ion-exchange intercalation of isomeric dicarboxylate anions into the layered double hydroxide  $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot H_2O$ . *Chem Mater* 10:351–355
- Greenwell HC, Jones W, Newman SP, Coveney PV (2003) Computer simulation of interlayer arrangement in cinnamate intercalated layered double hydroxides. *J Mol Struct* 647:75–83
- Hiller E, Černanský S, Krascenits Z, Milička J (2009) Effect of soil and sediment composition on acetochlor sorption and desorption. *Environ Sci Pollut Res*. doi:10.1007/s11356-009-0113-9
- Hoskins JA (1984) The occurrence, metabolism and toxicity of cinnamic acid and related compounds. *J Appl Toxicol* 4:283–292
- Krogh KA, Halling-Sørensen B, Mogensen BB, Vejrup KV (2003) Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. *Chemosphere* 50:871–901
- Mao W, Lewis JA, Lumsden RD, Hebbar KP (1998) Biocontrol of selected soilborne diseases of tomato and pepper plants. *Crop Protect* 17:535–542
- Mcbride MB (1994) Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, p 189
- Miglioranza KSB, de Moreno JEA, Moreno VJ (2004) Land-based sources of marine pollution: organochlorine pesticides in stream systems. *Environ Sci Pollut Res* 11(4):227–232
- Millange F, Walton RI, Lei L, O'Hare D (2000) Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide  $Ca_2Al(OH)_6 \cdot NO_3 \cdot 2H_2O$ . *Chem Mater* 12:1990–1994
- Navon A (2000) *Bacillus thuringiensis* insecticides in crop protection: reality and prospects. *Crop Protect* 19:669–676
- Newton M, Cole EC, Tinsley IJ (2008) Dissipation of four forest-use herbicides at high latitudes. *Environ Sci Pollut Res* 15:573–583
- Park M, Komarneni S (1997)  $NH_4NO_3$  occlusion vs  $NH_4^+$  exchange in natural zeolites. *Soil Sci Soc Am J* 62:1455–1459
- Ramanan PN, Rao MN (1987) Antimicrobial activity of cinnamic acid derivates. *Ind J Exp Biol* 25:42–43
- Stevens RV, Lee AWM (1979) Stereochemistry of the Robinson–Schoepf reaction. A stereospecific total synthesis of the ladybug defense alkaloids precoccinelline and coccinelline. *J Am Chem Soc* 101:7032–7035
- Strobel BW (2001) Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. *Geoderma* 99:169–198
- Sun W, He Q, Lu L, Liu H (2008) Synthesis and properties of layered double hydroxides intercalated with cinnamic acid series organic UV ray absorbents. *Mater Chem Phys* 107:261–265
- Takagi K, Shichi T, Usami H, Sawaki Y (1993) Controlled photocycloaddition of unsaturated carboxylates intercalated in hydrotalcite clay interlayers. *J Am Chem Soc* 115:4339–4344
- Tawata S, Taira S, Kobamoto N, Zhu J, Ishihara M, Toyama S (1996) Synthesis and antifungal activity of cinnamic acid esters. *Biosci Biotechnol Biochem* 60:909–910
- Tilman D, Fargione J, Wolff B, D'Antonio C, Dobson A, Howarth R, Schindler D, Schlesinger WH, Simberloff D, Swackhamer D (2001) Forecasting agriculturally driven global environmental change. *Science* 292:281–284
- Tilman D, Cassman KG, Matson PA, Naylor R, Polasky S (2002) Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature* 418:671–677
- Watkins RW, Mossion HJ, Gurney JE, Cowan DP, Edwards JP (1996) Cinnamic acid derivatives: novel repellent seed dressings for the protection of wheat seed against damage by the field slug, *Deroceras reticulatum*. *Crop Prot* 15:77–83

## REVISÃO DE LITERATURA

# LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: NANOMATERIALS FOR APPLICATIONS IN AGRICULTURE

Luiz Paulo Figueiredo Benício<sup>(1)</sup>, Rejane Alvarenga Silva<sup>(2)</sup>, Júnia Aparecida Lopes<sup>(2)</sup>, Denise Eulálio<sup>(2)</sup>, Rodrigo Moraes Menezes dos Santos<sup>(2)</sup>, Leonardo Angelo de Aquino<sup>(3)</sup>, Leonardus Vergütz<sup>(1)</sup>, Roberto Ferreira Novais<sup>(3)</sup>, Liovando Marciano da Costa<sup>(1)</sup>, Frederico Garcia Pinto<sup>(2)</sup> and Jairo Tronto<sup>(2)\*</sup>

<sup>(1)</sup> Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, *Campus* Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

<sup>(2)</sup> Universidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, *Campus* de Rio Paranaíba, Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil.

<sup>(3)</sup> Universidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências Agrárias, *Campus* de Rio Paranaíba, Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil.

\* Corresponding author.

E-mail: jairotonto@ufv.br

## ABSTRACT

The current research aims to introduce Layered Double Hydroxides (LDH) as nanomaterials to be used in agriculture, with particular reference to its use as storage and slow release matrix of nutrients and agrochemicals for plant growing. Structural characteristics, main properties, synthesis methods and characterization of LDH were covered in this study. Moreover, some literature data have been reported to demonstrate their potential for storage and slow release of nitrate, phosphate, agrochemicals, besides as being used as adsorbent for the wastewater treatment. This research aims to expand, in near future, the investigation field on these materials, with application in agriculture, increasing the interface between chemistry and agronomy.

**Keywords:** layered compounds, nutrient slow release, eutrophication, nutrient reuse.

## RESUMO: HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: NANOMATERIAIS PARA APLICAÇÕES NA AGRICULTURA

Este trabalho de revisão tem como objetivo apresentar os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) como nanomateriais para serem aplicados na agricultura, com destaque para a utilização desses como matrizes para

Received for publication on December 20, 2014 and approved in January 20, 2015.

DOI: 10.1590/01000683rbcs20150817

*o armazenamento e a liberação lenta de nutrientes e agroquímicos para o cultivo de plantas. São abordadas as características estruturais, as principais propriedades e os principais métodos de síntese e de caracterização dos HDL. São também reportados trabalhos da literatura, demonstrando a potencial aplicação desses materiais no armazenamento e na liberação lenta de nitrato, fosfato, agroquímicos, além da utilização como adsorventes. Pretende-se com esta pesquisa expandir, em um futuro próximo, o campo de investigação desses materiais com aplicação na agricultura, aumentando a interface entre a química e a agronomia.*

*Palavras-chave:* compostos lamelares, liberação lenta de nutrientes, eutrofização, reuso de nutrientes.

## INTRODUCTION

Population growth in the coming years will have a direct impact on world agriculture. Increase food production together with environment preservation will be crucial factors for constant agricultural innovation. Raising the amount of arable land, not yet explored, can be one way to solve this problem. A further possibility is to develop new products with innovative techniques for increasing crop yields, by using environmentally clean chemistry, also known by several authors as "green chemistry" (Praveen et al., 2012; Krishnaswamy et al., 2014).

Some studies have demonstrated the use of nanomaterials and host matrices for storage and slow-release of biologically active products, which are referred as guests (Cunha et al., 2010; Zhao et al., 2010). The synergistic effect between host-matrix and guest, which may be a drug, a hormone, an agrochemical, among others, results in a material with unique chemical and physical properties that are not found in both host matrix and guest.

In this paper, it is presented a review on Layered Double Hydroxides (LDH) as nanomaterials with potential for agriculture, with emphasis on soil and plant nutrition. Structural aspects, main properties, besides the main methods of synthesis and characterization of LDH are presented. Furthermore, potential applications of these materials in plant growth and development are reported as slow release systems for nutrients and agrochemicals. Moreover, it is also approached their use in adsorption processes for environmental decontamination of soil and water.

## NANOPARTICLES

A nanometer is a metric unit of length and denotes one billionth of a meter or  $10^{-9}$  m. The term "nano" is used to describe objects, systems or phenomena occurring in nanometric scale. In turn, nanomaterials are arranged structurally in nanoscale, in general, between 1 to 100 nm. These materials can be classified according to structure

type: zero-dimensional (0-D), one-dimensional (1-D), two-dimensional (2-D) and three-dimensional (3-D). The first ones have all dimensions smaller than 100 nm (length = width) and are the simplest building blocks that may be used to form other materials (Richards, 2009). Nanoparticles, nanoclusters and nanocrystals are examples of 0-D nanomaterials. The second building block class are 1-D nanomaterials, in which one dimension is out of nanoscale (length > width), with the diameter ranging between 1 and 100 nm and length in micrometric range or larger. Nanowires, nanofibers and nanotubes are examples of that. On the other way, 2-D nanomaterials have two dimensions out of nanoscale; showing a plate form with width inferior to 100 nm; nanoclays and graphene are examples of them. Two and three dimension nanomaterials might be composed by spatial arrangements of 0-D and 1-D building blocks. Moreover, 3-D ones can also be formed by aggregation of amphiphilic molecules such as surfactants, lipids and some copolymers, thus forming micelles, liposomes etc.

The LDH, also known as hydrotalcite-like compounds or anionic clays, are 2-D nanomaterials that can be used as storage matrix (hosting), and control the release of different anionic species (Cavani et al., 1991; Forano et al., 2006). In this case, anion species (guests) are intercalated between the lamellae of the LDH, which is called interlayer space.

## LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH)

LDH have two-dimensional structures such as clay minerals (Cavani et al., 1991; Forano et al., 2006). Such materials may be represented by the following formula:



where M represents metallic ions and  $A^{n-}$  an interlamellar anion.

In order to understand LDH structure, it should start by observing brucite mineral. This mineral has the formula  $Mg(OH)_2$ , and Mg cations