

**Como citar este artigo:**

Silva TA, Silva TA, Nascimento TG, Yatsuzuka RE, Grillo LA, Dornelas CB. Recentes avanços dos hidróxidos duplos lamelares aplicados à fotoproteção. *einstein* (São Paulo). 2019;17(1):eRW4456. [http://dx.doi.org/10.31744/einstein\\_journal/2019RW4456](http://dx.doi.org/10.31744/einstein_journal/2019RW4456)

**Autor correspondente:**

Camila Braga Dornelas  
Campus A. C. Simões  
Avenida Lourival Melo Mota, s/n  
Tabuleiro do Martins  
CEP: 57072-900 – Maceió, AL, Brasil  
Tel.: (82) 3214-1154  
E-mail: dornelascb@yahoo.com.br

**Data de submissão:**

1/3/2018

**Data de aceite:**

1/11/2018

**Copyright 2019**

Esta obra está licenciada sob  
uma Licença *Creative Commons*  
Atribuição 4.0 Internacional.

**REVISÃO**

# Recentes avanços dos hidróxidos duplos lamelares aplicados à fotoproteção

## Recent advances in layered double hydroxides applied to photoprotection

Tamires Andrade da Silva<sup>1</sup>, Tamares Andrade da Silva<sup>1</sup>, Ticiano Gomes do Nascimento<sup>1</sup>, Rebeca Evahides Yatsuzuka<sup>2</sup>, Luciano Aparecido Meireles Grillo<sup>1</sup>, Camila Braga Dornelas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brasil.

<sup>2</sup> Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

**DOI:** 10.31744/einstein\_journal/2019RW4456

**RESUMO**

Os hidróxidos duplos lamelares vêm ganhando maior atenção de pesquisadores, em decorrência da gama de aplicações, da facilidade de síntese e do baixo custo de produção. Com o crescente conhecimento sobre diversos efeitos da radiação solar sobre o organismo, a utilização de fotoprotetores tem se tornado indispensável. A capacidade de nanoestruturas, como os hidróxidos duplos lamelares, atuarem como matrizes possibilitou melhorias nas formulações fotoprotetoras, tendo em vista os problemas provocados pela radiação, bem como por alguns filtros solares. Este artigo de revisão reúne os avanços mais recentes destas argilas, os hidróxidos duplos lamelares, aplicados à fotoproteção.

**Descritores:** Nanotecnologia; Nanoestruturas; Argila; Radiação solar; Filtros ultravioletas

**ABSTRACT**

Layered double hydroxides have received more attention from researchers due to their range of applications, ease of synthesis and low cost of production. With broader knowledge about solar radiation effects on the body, the use of sunscreens has become even more important. The ability of some nanostructures, such as layered double hydroxides, to act as matrices has made it possible to obtain improvements in photoprotective formulations, with solutions to problems caused by radiation and sunscreens. This review article brings together the most recent advances of these clays, the layered double hydroxides, applied to photoprotection.

**Keywords:** Nanotechnology; Nanostructures; Clay; Solar radiation; Ultraviolet filters

**INTRODUÇÃO**

Filtros solares são usados para proteger a pele da radiação ultravioleta (UV) solar, que é prejudicial aos seres humanos. Os efeitos dessa radiação variam desde queimaduras leves até o desenvolvimento do câncer de pele.<sup>(1)</sup> Algumas moléculas responsáveis pela absorção de raios UV, contidas nos filtros solares, apresentam desvantagens e podem até causar danos quando usadas em altas concentrações.<sup>(2)</sup> Isso incentiva a investigação de novas abordagens.

A nanotecnologia envolve o desenvolvimento, a caracterização e a aplicação de sistemas de escala nanométrica. O direcionamento e o controle da liberação de princípios ativos na pele, possibilitada pela nanotecnologia, tornaram-se objeto de estudo em todo o mundo.<sup>(3)</sup> Nesse contexto, vários tipos

de nanoestruturas, incluindo as nanopartículas lipídicas sólidas,<sup>(4)</sup> nanopartículas de dióxido de titânio e óxido de zinco,<sup>(5)</sup> nanopartículas poliméricas<sup>(6)</sup> e lipossomos,<sup>(7)</sup> entre outros, prometem grande impacto científico e tecnológico, principalmente devido a suas propriedades particulares.

As vantagens desses sistemas incluem o melhoramento químico e físico de moléculas, contribuindo para maior estabilidade;<sup>(8)</sup> maior penetração em áreas de difícil acesso; a possibilidade de liberação controlada, evitando a absorção sistêmica;<sup>(9)</sup> e, finalmente, a possibilidade de mascarar propriedades organolépticas indesejáveis.<sup>(10)</sup>

Particularmente, o uso de nanopartículas inorgânicas, em especial os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), chama a atenção dos pesquisadores, pois elas apresentam propriedades promissoras, incluindo a facilidade de síntese em laboratório, biocompatibilidade, baixa toxicidade, capacidade de troca iônica significativa, maior estabilidade das espécies inseridas, vetorização de compostos ativos e possibilidade de liberação controlada.<sup>(11,12)</sup>

## OBJETIVO

Apresentar informações concisas, mas detalhadas, sobre os mais recentes avanços no uso de hidróxidos duplos lamelares em formulações fotoprotetoras para a pele do rosto e do corpo.

## MÉTODOS

Este estudo consiste em uma revisão sistemática a respeito do uso de HDLs em formulações fotoprotetoras. Os seguintes descritores foram usados para busca nos bancos de dados eletrônicos ScienceDirect e PubMed: inicialmente, “*lamellar clays*” (argilas lamelares) e, depois, “*layered double hydroxides*”; (hidróxidos duplos lamelares); “*layered double hydroxides and sunscreens*” (hidróxidos duplos lamelares e filtros solares) e “*layered double hydroxides and photoprotection*” (hidróxidos duplos lamelares e fotoproteção).

A busca por artigos publicados foi realizada em fevereiro de 2018 e abrangeu o período de 2000 a 2018. As publicações que não abordavam o tópico pesquisado e não ofereciam informações concisas sobre a metodologia aplicada e/ou os resultados foram excluídas. Foram priorizados os artigos originais. Após ler os resumos, selecionamos os artigos para este estudo, a fim de apresentar os resultados mais relevantes verificados pelos autores.

## RESULTADOS

### Argilas lamelares

As argilas referem-se a materiais naturais, compostos de finos grãos minerais que, quando umedecidos com água, apresentam propriedades de plasticidade.<sup>(13)</sup> As argilas lamelares são organizadas em lamelas cristalinas, que representam sua estrutura conformacional<sup>(14)</sup> e apresentam duas dimensões da ordem de nanômetros.<sup>(15)</sup>

Entre as argilas aniônicas naturais, a hidrotalcita natural, com estrutura semelhante à brucita ou hidróxido de magnésio –  $Mg(OH)_2$  –, é a mais conhecida, na qual os átomos de magnésio são coordenados por grupos hidroxila em geometria octaédrica.<sup>(16)</sup> É nesse contexto que se incluem os HDLs.

### Hidróxidos duplos lamelares

Os HDL, também chamados argilas aniônicas, constituem grande família de sólidos lamelares.<sup>(16)</sup> Esses compostos são representados pela fórmula geral  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^- (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ , na qual  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são cátions bi- e trivalentes, respectivamente, que ficam na posição octaédrica nas lamelas do HDL.<sup>(17)</sup> Os cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, e as lamelas continuam com carga positiva residual. Para compensar essa carga, são necessários ânions. Junto da água, eles promovem o empilhamento das camadas. Praticamente, não há limitações à natureza dos ânions que podem compensar a carga positiva nas lamelas do HDL.<sup>(18,19)</sup>

Esses materiais podem ser sintetizados em laboratório usando-se métodos simples,<sup>(10)</sup> mas alguns fatores devem ser avaliados, incluindo o grau de agitação, a velocidade de adição de uma solução à outra, o pH final da suspensão resultante (para métodos de pH variável), a temperatura da solução final (geralmente temperatura ambiente) e, em alguns casos, o controle atmosférico.<sup>(19)</sup>

A facilidade de manipulação das respectivas propriedades, a ampla gama de composições químicas e o baixo custo<sup>(20,21)</sup> são características que conferem aos HDLs grande versatilidade em diversas áreas de aplicação.<sup>(22,23)</sup> Uma das aplicações mais salientadas dos HDLs é fotoproteção.<sup>(24,25)</sup>

### Filtros ultravioleta intercalados em hidróxidos duplos lamelares

A incorporação de moléculas orgânicas (filtros solares) em materiais inorgânicos bidimensionais HDLs é uma forma interessante de preservar as moléculas orgânicas, já que os HDLs evitam o contato direto entre as moléculas orgânicas e a pele humana. Além disso, os

ânions entre as lamelas conectam-se por interação eletrostática. Assim, pode-se obter estabilização química e proteção.<sup>(1,26,27)</sup>

Do total de artigos pesquisados, a tabela 1 mostra aqueles que se relacionam diretamente ao objeto deste estudo e são aqui discutidos.

Li et al.,<sup>(24)</sup> intercalaram ácido cinâmico, usado como absorvedor de UV, em lamelas de ZnTi-HDL, usando o método de troca iônica. O objetivo era melhorar as propriedades do agente ativo e obter efeitos sinérgicos, considerando que os cátions de zinco e titânio já são usados em formulações fotoprotetoras. As técnicas usadas na caracterização mostraram que o produto formado apresentava características superiores em relação aos precursores, indicando melhor estabilidade térmica e maior capacidade de bloqueio da radiação UV.

Em outro estudo do mesmo grupo, Li et al.,<sup>(28)</sup> prepararam um nanocompósito (orgânico-inorgânico) forma-

do pela intercalação do ácido p-aminobenzoico (PABA) com o mesmo tipo de HDL mencionado acima. Os resultados sugerem que o material obtido tinha potencial para ser usado como um filtro solar seguro, considerando-se a pequena quantidade de radicais livres (OH e O<sub>2</sub><sup>-</sup>) gerados em comparação a outros compostos.

Da mesma forma, Sun et al.,<sup>(29)</sup> investigaram nanocompósitos obtidos pela intercalação de ácido cinâmico e ácido p-metoxicinâmico em Zn<sub>2</sub>Al-HDL. O método usado nas reações foi a coprecipitação. Os autores concluíram que os nanocompósitos conseguiram absorver a radiação UV e poderiam ser considerados protetores solares potentes.

O ácido cinâmico, o ácido 3,4-dimetoxicinâmico e o ácido p-hidroxicinâmico foram intercalados com Zn<sub>2</sub>Al-HDL com êxito, pelo método da coprecipitação, e sua atividade oxidativa foi investigada usando-se óleo de rícino como material oxidado. Os autores

**Tabela 1.** Descrição dos artigos

Autores	HDL	Absorvedor de UV	Método
Khan et al. <sup>(1)</sup>	ZnAl	Ácido 3,4-di-hidroxicinâmico (ácido cinâmico) Ácido 4-hidróxi-3,5-dimetoxicinâmico (SA) Ácido 3-amino-5-trifluorometilbenzoico (FBA)	Coprecipitação
Li et al. <sup>(2)</sup>	ZnAl	2,4-di-hidroxibenzofenona-5-sulfonato	Coprecipitação
Li et al. <sup>(24)</sup>	ZnTi	Ácido cinâmico	Troca iônica
Wang et al. <sup>(25)</sup>	MgAl ZnAl ZnTi	Zinco Sais de titânio	Coprecipitação
He et al. <sup>(26)</sup>	ZnAl	Ácido 4-hidróxi-3-metoxibenzoico Ácido 2-hidróxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfônico Ácido 4-hidróxi-3-metoxicinâmico Ácido 4,4'-diaminoetilbeno-2,2'-dissulfônico Ácido p-aminobenzoico Ácido urocânico	Troca de ânions e/ou coprecipitação
Sun et al. <sup>(27)</sup>	ZnAl	Ácido cinâmico Ácido 3,4-dimetoxicinâmico Ácido p-hidroxicinâmico	Coprecipitação
Li et al. <sup>(28)</sup>	ZnTi	Ácido p-aminobenzoico	Troca iônica
Sun et al. <sup>(29)</sup>	ZnAl	Ácido cinâmico Ácido p-metoxicinâmico	Coprecipitação
Perioli et al. <sup>(30)</sup>	MgAl ZnAl	Ácido p-aminobenzoico	Troca de ânions
Perioli et al. <sup>(31)</sup>	MgAl ZnAl	Ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfônico (Eusolex 232)	Troca de ânions e/ou reação de coprecipitação
Perioli et al. <sup>(32)</sup>	ZnAl	Ácido 5-benzoil-4-hidróxi-2-metóxi-benzenossulfonato	Troca iônica
Cursino et al. <sup>(33)</sup>	ZnAl	Dodecil sulfato Dodecilbenzeno sulfonato	Coprecipitação
Mohsin et al. <sup>(34)</sup>	ZnAl	Benzenofenona 9	Coprecipitação e troca iônica

HDL: hidróxidos duplos lamelares; UV: ultravioleta; ZnAl: zinco-alumínio; ZnTi: zinco-titânio; MgAl: magnésio-alumínio.

demonstraram que a oxidação foi consideravelmente inibida e concluíram que os HDLs conseguiram conter a reação de oxidação. Portanto, formularam a hipótese de que esses materiais funcionam como removedores de radicais.<sup>(27)</sup>

No estudo de He et al.,<sup>(26)</sup> seis moléculas, a saber ácido 4-hidróxi-3-metoxibenzoico, ácido 2-hidróxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfônico, ácido 4-hidróxi-3-metoxicinâmico, ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico, PABA e ácido urocânico, foram intercaladas entre as lamelas de  $Zn_2Al$ -HDL. Os autores demonstraram que todos os nanocompósitos apresentaram excelente proteção contra radiação UV. Particularmente, os seguintes nanocompósitos ofereceram proteção superior contra UVA:  $Zn_2Al$ -HDL/ácido 2-hidróxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfônico,  $Zn_2Al$ -HDL/ácido 4-hidróxi-3-metoxicinâmico e  $Zn_2Al$ -HDL/ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico.

Perioli et al.,<sup>(30)</sup> demonstraram que a intercalação do ácido PABA ao HDL representa nova estratégia de aprimoramento da proteção solar. A escolha desse filtro baseou-se em sua fotoestabilidade e fotossensibilidade. Os resultados sugerem que a molécula do filtro apresenta maior fotoestabilização e, evitando-se o contato direto entre a molécula e a pele, foi possível reduzir as reações cutâneas e os problemas de alergia. Além disso, como o filtro solar interagiu bem ao ser intercalado à argila, a liberação na pele foi muito baixa ou insignificante.

Em outro estudo, Perioli et al.,<sup>(31)</sup> usaram o ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfônico (Eusolex 232) como molécula de filtro solar em HDLs. O armazenamento do filtro em HDLs levou à diminuição da liberação do filtro solar, conforme demonstrado no estudo anterior, com aumento subsequente de sua fotoestabilidade e sem contato direto com a pele. Esses resultados permitem afirmar que essas argilas aniônicas são boas matrizes para formulações de filtros solares. Resultado semelhante foi obtido por Perioli et al.,<sup>(32)</sup> que intercalaram ácido 5-benzoil-4-hidróxi-2-metóxi-benzenossulfônico (4BHF) em HDL.

Cursino et al.,<sup>(33)</sup> mostraram que é possível sintetizar compostos de  $Zn_xAl$ -HDL intercalados a surfactantes aniônicos (dodecil sulfato ou dodecil benzenossulfonato) para promover a solubilização da benzofenona (inserção de uma espécie neutra em HDLs). Os produtos demonstraram boa adsorção de UVC a UVA, e os testes de toxicidade dérmica em coelhos não mostraram nenhum sinal de irritação cutânea, toxicidade ou perda de peso. Em estudo mais recente, Cursino et al.,<sup>(35)</sup> também realizaram a solubilização de salicilatos, cinamatos e benzofenona.

Wang et al.,<sup>(25)</sup> sintetizaram HDLs contendo cátions de zinco e diferentes quantidades de titânio e, depois, avaliaram as propriedades de absorção desses produtos. Os resultados indicaram que um teor mais alto de  $Ti^{4+}$  favoreceu o aumento da capacidade de absorção de radiação UV, o que sugere que o titânio elementar facilitou a absorção de fótons e a transição eletrônica decorrente. Além disso, comparado ao  $TiO_2$  e ao  $ZnO$ , o produto  $ZnTi$ -HDL gerou menos radicais ativos.

Khan et al.,<sup>(1)</sup> confirmaram a intercalação de três filtros inorgânicos, ácido 3,4-di-hidroxicinâmico (CA), ácido 4-hidróxi-3,5-dimetoxicinâmico (SA) e ácido 3-amino-5-trifluorometilbenzoico (FBA) ao  $Zn_2Al$ -HDL, usando as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Eles observaram que a capacidade de bloqueio de raios UV foi fraca ao analisarem o espectro de transmitância UV-Vis do HDL. No entanto, todos os nano-híbridos apresentaram capacidade de absorver raios UV na faixa UVA, principalmente o CA/HDL e o SA/HDL. No mesmo estudo, eles investigaram a atividade de oxidação catalítica desses nano-híbridos. Os resultados indicaram que o HDL conseguiu conter a atividade de oxidação catalítica dos filtros intercalados e reduziu a oxidação ao ar do óleo de rícino.

A estabilidade térmica e a capacidade de absorção UV dos nano-híbridos de 2,4-di-hidroxibenzofenona-5-sulfonato (DHBS)-  $ZnAl$ -HDL foram investigadas por Li et al.,<sup>(2)</sup> O micrográfico obtido por microscopia eletrônica de varredura mostra aglomerados de uma estrutura compacta e não porosa, típicos de HDLs intercalados, e as técnicas de DRX e FTIR confirmam o sucesso da síntese por coprecipitação. Em relação à estabilidade térmica, os dados de termogravimetria indicam que a temperatura de início da decomposição do DHBS muda de 190 para 380°C, ou seja, há aumento da estabilidade térmica do DHBS, além do aumento da capacidade de absorção UV, de 200 para cerca de 500nm.

Mohsin et al.,<sup>(34)</sup> prepararam um nanocompósito de benzofenona 9 e  $ZnAl$ -HDL, eficaz na proteção contra raios UVA, usando os métodos de coprecipitação e troca iônica. O objetivo dos autores foi melhorar a fotoestabilidade do filtro UV. O DRX confirmou a intercalação do material em ambos os métodos, com aumento no espaçamento basal, de 8,8Å para 15,9Å e 16,6Å, respectivamente. Além disso, os ânions de benzofenona 9 foram liberados durante um longo período de tempo, uma consideração importante em vista da possibilidade de liberação controlada. Os ensaios de citotoxicidade realizados nas concentrações de 1,562, 3,125, 6,25, 12,5, 25 e 50µg/mL por 24 horas demonstraram que os produtos expostos a mais de 25µg/mL causaram redução de mais de 40% na viabilidade celular.

## I CONCLUSÃO

O potencial de aplicação dos hidróxidos duplos lamelares na fotoproteção já levou a diversos estudos que investigam a associação de filtros solares orgânicos a esses nanocarreadores inorgânicos.

Com base nos resultados desses estudos, fica evidente que essas argilas aniônicas são boas matrizes para formulações fotoprotetoras para aplicação na pele do rosto e do corpo. A formação de nanocompósitos de filtro solar/hidróxidos duplos lamelares (orgânico-inorgânico) pode solucionar os problemas relativos ao uso dos filtros solares convencionais.

## I AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro por meio de bolsas de estudos.

## I INFORMAÇÃO DOS AUTORES

Silva TA: <http://orcid.org/0000-0002-5377-1402>

Silva TA: <http://orcid.org/0000-0002-9580-1833>

Nascimento TG: <http://orcid.org/0000-0002-3856-8764>

Yatsuzuka RE: <http://orcid.org/0000-0001-8742-2756>

Grillo LA: <http://orcid.org/0000-0001-8812-6342>

Dornelas CB: <http://orcid.org/0000-0002-2268-2650>

## I REFERÊNCIAS

- Khan SB, Liu C, Jang ES, Akhtar K, Han H. Encapsulation of organic UV ray absorbents into layered double hydroxide for photochemical properties. *Mater Lett*. 2011;65(19-20):2923-6.
- 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. *Ind Eng Chem*. 2014;20(4):1280-4.
- Katz LM, Dewan K, Bronaugh RL. Nanotechnology in cosmetics. *Food Chem Toxicol*. 2015;85:127-37.
- Schäfer-Korting M, Mehnert W, Korting HC. Lipid nanoparticles for improved topical application of drugs for skin diseases. *Adv Drug Deliv Rev*. 2007;59(6):427-43.
- Sadrieh N, Wokovich AM, Gopee NV, Zheng J, Haines D, Parmiter D, et al. Lack of significant dermal penetration of titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano- and submicron-size TiO<sub>2</sub> particles. *Toxicol Sci*. 2010;115(1):156-66.
- Marcato PD, Caverzan J, Rossi-Bergmann B, Pinto EF, Machado D, Silva RA, et al. Nanostructured polymer and lipid carriers for sunscreen. Biological effects and skin permeation. *J Nanosci Nanotechnol*. 2011;11(3):1880-6.
- Redziniak G, Perrier P. Cosmetic applications of liposomes. In: Benita S, editor. *Microencapsulation: methods and industrial applications*. New York: Marcel Dekker Inc.; 1996. p. 577-9.
- Liu Y, Feng N. Nanocarriers for the delivery of active ingredients and fractions extracted from natural products used in traditional Chinese medicine (TCM). *Adv Colloid Interface Sci*. 2015;221:60-76.
- Patravale VB, Mandawgade SD. Novel cosmetic delivery systems: an application update. *Int J Cosmet Sci*. 2008;30(1):19-33.
- Costa R, Santos L. Delivery systems for cosmetics - From manufacturing to the skin of natural antioxidants. *Powder Technol*. 2017;322:402-16.
- Cunha VR, Ferreira AM, Constantino VR, Tronto J, Valim JB. Hidróxidos Duplos Lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Quim Nova*. 2010;33(1):159-71.
- Yang JH, Lee JH, Ryu HJ, Elzatahry AA, Allothman ZA, Cho JH. Drug-clay nanohybrids as sustained delivery systems. *Appl Clay Sci*. 2016;130:20-32.
- Neumann MG, Gessner F, Cione AP, Sartori RA, Cavalheiro CC. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Quim Nova*. 2000;23(6):818-24.
- Azeez AA, Rhee KY, Park SJ, Hui D. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: a review. *Compos B Eng*. 2013;45(1):308-20.
- San Roman MS, Holgado MJ, Salinas B, Rives V. Characterisation of Diclofenac, Ketoprofen or Chloramphenicol Succinate encapsulated in layered double hydroxides with the hydrocalcite-type structure. *Appl Clay Sci*. 2012;55:158-63.
- Rives V, Del Arco M, Martín C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): a review. *J Control Release*. 2013;169(1-2):28-39.
- Fan G, Li F, Evans DG, Duan X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev*. 2014;43(20):7040-66.
- Costantino U, Ambrogi V, Morena N, Perioli L. Hydrocalcite-like compounds: versatile layered host of molecular anions with biological activity. *Microporous Mesoporous Mater*. 2008;107(1-2):149-60.
- Benicio LP, Silva RA, Lopes JA, Eulalio D, Santos RM, Aquino LA, et al. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Rev Bras Ciênc Solo*. 2015;39(1):1-13.
- Choi SJ, Choy JH. Layered double hydroxide nanoparticles as target-specific delivery carriers: uptake mechanism and toxicity. *Nanomedicine (Lond)*. 2011;6(5):803-14. Review.
- Zhang K, Xu ZP, Lu J, Tang ZY, Zhao HJ, Good DA, et al. Potential for layered double hydroxides-based, innovative drug delivery systems. *Int J Mol Sci*. 2014;15(5):7409-28.
- Mishra G, Dash B, Pandey S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Appl Clay Sci*. 2018;153:172-86.
- Constantino U, Nocchetti M. Layered double hydroxide and their intercalation compounds in photochemistry and in medical chemistry. In: Rives V, editor. *Layered double hydroxides: present and future*. New York: Nova Science Publishers; 2001. p. 383-412.
- Li Y, Tang L, Ma X, Wang X, Zhou W, Bai D. Synthesis and characterization of Zn-Ti layered double hydroxide intercalated with cinnamic acid for cosmetic application. *J Phys Chem Solids*. 2017;107:62-7.
- Wang XR, Li Y, Tang LP, Gan W, Zhou W, Zhao YF, et al. Fabrication of Zn-Ti layered double hydroxide by varying cationic ratio of Ti<sup>4+</sup> and its application as UV absorbent. *Chin Chem Lett*. 2017;28(2):394-9.
- He Q, Yin S, Sato T. Synthesis and photochemical properties of zinc-aluminum layered double hydroxide/organic UV ray absorbing molecule/silica nanocomposites. *J Phys Chem Solids*. 2004;65(2-3):395-402.
- Sun W, He Q, Lu L, Liu H. Synthesis and properties of layered double hydroxides intercalated with cinnamic acid series organic UV ray absorbents. *Mater Chem Phys*. 2008;107(2-3):261-5.
- Li Y, Tang LP, Zhou W, Wang XR. Fabrication of intercalated p-aminobenzoic acid into Zn-Ti layered double hydroxide and its application as UV absorbent. *Chin Chem Lett*. 2016;27(9):1495-9.
- Sun W, He Q, Luo Y. Synthesis and properties of cinnamic acid series organic UV ray absorbents—interleaved layered double hydroxide. *Mater Lett*. 2007;61(8-9):1881-4.

30. Perioli L, Ambrogi V, Bertini B, Ricci M, Nocchetti M, Latterini L, et al. Anionic clays for sunscreen agent safe use: photoprotection, photostability and prevention of their skin penetration. *Eur J Pharm Biopharm.* 2006;62(2):185-93.
31. 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. *J Phys Chem Solids.* 2006;67(5-6):1079-83.
32. Perioli L, Nocchetti M, Ambrogi V, Latterini L, Rossi C, Costantino U. Sunscreen immobilization on ZnAl-hydrotalcite for new cosmetic formulations. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;107(1-2):180-9.
33. Cursino AC, Lisboa FS, Pyrrho AS, de Sousa VP, Wypych F. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. *J Colloid Interface Sci.* 2013;397:88-95.
34. Mohsin SM, Hussein MZ, Sarijo SH, Fakurazi S, Arulselvan P, Taufiq-Yap YH. Optimization of UV absorptivity of layered double hydroxide by intercalating organic UV-absorbent molecules. *J Biomed Nanotechnol.* 2014;10(8):1490-500.
35. Cursino AC, Rives V, Carlos LD, Rocha J, Wypych F. Layered zinc hydroxide salts intercalated with anionic surfactants and adsorbed with UV absorbing organic molecules. *J Braz Chem Soc.* 2015;26(9):1769-80.