

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MILIANE APARECIDA DE LIMA

APLICAÇÃO DA MOF HKUST-1 NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE  
EFLUENTES GERADOS NA INDÚSTRIA DE DERMOCOSMÉTICOS

LONDRINA

2023

**MILIANE APARECIDA DE LIMA**

**APLICAÇÃO DA MOF HKUST-1 NO PROCESSO DE TRATAMENTO  
DE EFLUENTES GERADOS NA INDÚSTRIA DE  
DERMOCOSMÉTICOS**

**APPLICATION OF MOF HKUST-1 IN THE TREATMENT PROCESS  
OF EFFLUENTS GENERATED IN THE DERMOCOSMETICS  
INDUSTRY**

Trabalho de conclusão de curso de Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestra em Engenharia Ambiental do Programa de Pós-graduação em Engenharia ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Fabricio Maesta Bezerra.

Coorientador: Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés..

**LONDRINA**

**2023**

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



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



**Ministério da Educação Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná Campus  
Londrina**



MILIANE APARECIDA DE LIMA

**APLICAÇÃO DA MOF HKUST-1 NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS NA  
INDÚSTRIA DE DERMOCOSMÉTICOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 19 de Abril de 2023

Fabricio Maesta Bezerra, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Fabio Alexandre Pereira Scacchetti, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Kesia Karina Oliveira Souto Silva, Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Ufrn)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 07/05/2023.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças e coragem diante de todos os obstáculos que surgiram nesse período.

A minha família e amigos, que sempre me apoiaram e motivaram durante esse desafio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fabrício Maesta Bezerra e ao meu coorientador Prof. Dr. Murilo Pereira Moises, pela sabedoria, paciência e dedicação com que me guiaram nesta trajetória.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana e alunos de iniciação científica, pelo suporte prestado durante toda pesquisa.

-As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos, lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos.  
(Paulo Beleki)

## RESUMO

Diariamente, muitos produtos dermocosméticos são utilizados em todo o mundo, pois possuem efeitos farmacológicos e podem ser empregados em diversos tratamentos dermatológicos, além de se utilizar diversos produtos de cuidados pessoais, as indústrias de cosméticos tem aumentado sua produção, gerando grandes volumes de efluentes, que acabam sendo despejados muitas vezes sem o tratamento adequado diretamente no ambiente aquático, gerando uma grande preocupação com a contaminação ambiental. Diante dessa preocupação com esses tipos de poluentes, este projeto foi desenvolvido a fim de sintetizar, caracterizar e investigar o potencial de uso das redes metal-orgânicas na adsorção de efluentes da indústria dermocosmética. Estes materiais porosos são conhecidos como Metal-Organic Frameworks (MOFs) que abrangem um campo da química que tem crescido exponencialmente nas últimas décadas. MOFs são compostos cristalinos contendo espaços potencialmente vazios (poros) formados a partir de íons ou clusters metálicos entrelaçados por espaçadores orgânicos. Além de sua diversidade estrutural e topológica, esses materiais apresentam grande potencial para diversas aplicações, dentre elas na área ambiental, removendo poluentes em efluentes industriais por ser uma forma promissora. O clorohidróxido de alumínio é um composto encontrado na forma de sal de alumínio em vários cosméticos, principalmente os que contêm ação antitranspirante e está presente cotidianamente na higiene do ser humano. Neste contexto, o principal objetivo do trabalho foi remover o clorohidróxido de alumínio presente em efluente sintético por meio da aplicação de um material adsorvente denominado Metal-Organic Frameworks (MOFs) do tipo HKUST-1 utilizando a síntese realizada pelo método solvotérmico e posteriormente caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV,) difratometria de raio-X (DRX) e termogravimetria (TGA). Além disso, foi realizada a adsorção e dessorção do ativo, sendo este o principal aspecto a se analisar para a efetividade da utilização como material adsorvente. Os resultados obtidos com a realização destas caracterizações possibilitaram verificar que a MOF do tipo HKUST-1 sintetizada apresentou as características esperadas, tais como, cor, porosidade e padrão de cristalinidade e quando aplicada na remoção do composto de alumínio adsorveu-o e dessorveu totalmente, indicando ser um material promissor na remoção do clorohidróxido de alumínio presente em efluente dermocosmético.

Palavras-chave: adsorção, clorohidróxido de alumínio, indústria cosmética, Metal-Organic Frameworks (MOFs).

## ABSTRACT

On a daily basis, many dermocosmetic products are used all over the world, as they have pharmacological effects and can be used in various dermatological treatments, which end up being dumped many times without proper treatment directly into the aquatic environment, generating a great concern with environmental contamination. Faced with this concern with these types of pollutants, this project was developed in order to synthesize, characterize and investigate the potential use of metal-organic networks in the adsorption of effluents from the dermocosmetic industry. These porous materials are known as Metal-Organic Frameworks (MOFs) which cover a field of chemistry that has grown exponentially in recent decades. MOFs are crystalline compounds containing potentially empty spaces (pores) formed from ions or metal clusters intertwined by organic spacers. In addition to their structural and topological diversity, these materials have great potential for several applications, among them in the environmental area, removing pollutants in industrial effluents because it is a promising way. Aluminum chlorohydroxide is a compound found in the form of aluminum salt in various cosmetics, especially those with antiperspirant action, and is present in human hygiene every day. In this context, the main objective of this work was to remove aluminum chlorohydroxide present in synthetic effluent through the application of an adsorbent material called Metal-Organic Frameworks (MOFs) of the type HKUST-1 using the synthesis carried out by the solvothermal method and later characterized by scanning electron microscopy (SEM,) X-ray diffraction (DRX) and thermogravimetry (TGA). In addition, the adsorption and desorption of the active was carried out, which is the main aspect to be analyzed for the effectiveness of its use as an adsorbent material. The results obtained with these characterizations made it possible to verify that the synthesized HKUST-1 type MOF presented the expected characteristics, such as color, porosity and crystallinity pattern and when applied in the removal of the aluminum compound, it adsorbed and desorbed completely, indicating to be a promising material in the removal of aluminum chlorohydroxide present in dermocosmetic effluent.

Keywords: adsorption, aluminum chlorohydroxide, cosmetic industry, Metal-Organic Frameworks (MOFs).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Os principais tipos de produtos cosméticos e/ ou cosmecêuticos disponíveis no mercado, dividido por categorias .....	25
Figura 2 – Termos básicos do processo de adsorção .....	37
Figura 3 – Processos da cinética de adsorção.....	38
Figura 4 – Formas possíveis de isotermas cinética de adsorção .....	41
Figura 5 – Metodologia de sínteses, faixas de temperaturas e reação e tipos de produtos resultantes da reação de síntese de MOFs .....	45
Figura 6 - Obtenção e estrutura da MOF HKUST-1.....	48
Figura 7 – Representação esquemática dos blocos de construção da HKUST-1. Dois íons $\text{Cu}^{2+}$ e quatro ligantes benzeno-1,3,5-tricarboxilato são ligados para dar origem à estrutura 3D final. Moléculas de água liadas diretamente a $\text{Cu}^{2+}$ são representadas apenas por um átomo de oxigênio. $\text{Cu}^{2+}$ é preto; O é cinza escuro e C é cinza claro .....	49
Figura 8 - Representação da roda de pás .....	50
Figura 9 – Representação da estrutura porosa do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ .....	51
Figura 10 - Difratoograma (DRX) da amostra de MOF HKUST-1 .....	56
Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra HKUST-1 .....	57
Figura 12 - Coloração do: (a) material precursor da HKUST-1 antes da síntese e (b) material sintetizado.....	58
Figura 13 – (a) Análise termogravimétrica (TGA e DGTA) e (b) diminuição mássica da amostra de MOF HKUST-1.....	59
Figura 14 - Curva cinética da concentração de alumínio adsorvida pela HKUST-1 utilizando a (a) Solução 1 e (b) Solução 2 .....	61
Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra de MOF HKUST-1 com ativo .....	62
Quadro 1 - Classificação e utilização das matérias-primas mais comuns para cosméticos .....	28
Quadro 2 - Breve comparação entre adsorção física e adsorção química .....	42



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos cinéticos e suas equações .....	39
Tabela 2 - Principais modelos isotérmicos e suas equações .....	40
Tabela 3 – Áreas e volume de poros da MOF HKUST-1 .....	60
Tabela 4 - Dados da concentração de alumínio adsorvida pelo tempo de agitação da amostra para as soluções 1 e 2 .....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
Air stripping	Arraste com ar
ACH	Clorohidróxido ou cloridrato de alumínio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET/BJH	Fisissorção de Nitrogênio
BET	Brunauer Emmett Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DMF	N,N-dimetilformamida
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
G	Grama
gL <sup>-1</sup>	Grama por litro
haste-roda	Paddlewheel
HKUST	Hong-Kong University of Science and Technology
HPPC	Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
IRMOF	Isorecticular Metal–Organic Frameworks
J	Joule
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
Mg	Miligrama
mgL <sup>-1</sup>	Miligrama por litro
MIL	Metallic-intermetallic laminate
Min	Minuto
mL	Mililitro
MOF	Redes metal-orgânicas (metal organic frameworks)
NBR	Normas Brasileiras PAC
Policloreto de alumínio	pH
Potencial hidrogeniônico	PNP
p-nitrofenol	
R	Constante dos gases
RPF	Rare-earth Polymeric Frameworks
SBU	Secondary Building Units
T	Temperatura
TMA	Ácido trimésico
UCPs	Produtos cosméticos para as axilas
UPC	Unidade primária de construção
USC	Unidade secundária de construção
V	Volume
ZIF	Zeolitic-imidazolate Frameworks
ZMOF	Zeolite-like Metal-Organic Frameworks

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
1.1	Objetivos .....	21
1.1.1	Objetivo geral.....	21
1.1.2	Objetivos específicos.....	21
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	22
2.1	História dos cosméticos .....	22
2.2	História e Indústria dos Cosméticos e Dermocosméticos .....	23
2.3	Efluentes na Indústria de Cosméticos e Dermocosméticos .....	30
2.4	Clorohidróxido de alumínio.....	31
2.5	Tratamento de Efluentes na Indústria de Cosméticos e Dermocosméticos.....	33
2.6	Adsorção .....	36
2.6.1	Cinética de adsorção.....	37
2.6.2	Isotermas de adsorção.....	39
2.6.3	Processos de adsorção na remoção de efluentes .....	41
2.7	Estruturas metal-orgânicas.....	43
2.7.1	Estruturas metal-orgânicas do tipo HKUST-1.....	47
2.8	Metodologia.....	52
2.8.1	Materiais e Métodos .....	52
<u>2.8.1.1</u>	<u>Síntese da MOF HKUST-1 .....</u>	<u>52</u>
<u>2.8.1.2</u>	<u>Caracterização da MOF HKUST-1 .....</u>	<u>53</u>
2.8.1.2.1	Difração de raios X .....	53
2.8.1.2.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	54
2.8.1.2.3	Análise termogravimétrica .....	54
2.8.1.2.4	Determinação das propriedades texturais da MOF HKUST-1 .....	55
2.8.1.2.5	Estudo da Dessorção usando MOF HKUST-1 .....	55
3.	Resultados e Discussões .....	56
3.1	Difração de raios X.....	56
3.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	57
3.3	Análise térmica .....	58
3.4	Área específica .....	60
3.5	Dessorção.....	60
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	63

REFERÊNCIAS .....	64
-------------------	----

## 1 INTRODUÇÃO

Na cultura brasileira, beleza é traduzida como "bem cuidado" e está relacionada a status social. Investir em produtos de beleza é sinal de status. Assim, a beleza que vem com o uso de cosméticos reduz possíveis preconceitos e diferenças percebidas entre as classes sociais. Como a beleza se torna uma ferramenta eficaz para reduzir sentimentos de inferioridade e gerar um sentimento de pertencimento (LIVRAMENTO, HORMEYLL, PESSOA, 2013).

A procura por cosméticos tem aumentado e prevê-se que se mantenha nesta tendência nos próximos anos. Com esse mercado em constante expansão, mais linhas de produtos e tratamentos continuam surgindo. Recentemente, os produtos dermocosméticos, que diferem dos produtos cosméticos com efeito superficial na pele, são utilizados diretamente para tratar o problema, pois possuem efeitos farmacológicos e podem ser utilizados em diversos tratamentos dermatológicos (ROCHA et al., 2019).

A indústria de cosméticos é dividida em cinco categorias principais, como: cuidados com a pele, cuidados com os cabelos, maquiagem, fragrâncias e higiene bucal. A indústria de cuidados com a pele responde pela maior parte do mercado nesse segmento industrial, respondendo por 60% da economia norte-americana no ano de 2019 (AMBERG, FOGARASSY, 2019).

Inovações científicas e tecnológicas expressivas promoveram aproximação entre as indústrias farmacêutica, nutricional e cosmética, permitindo a criação de novas áreas de atividade e novas classes de produtos de cuidados pessoais. Exemplos destes são: os cosmecêuticos, nutracêuticos e nutricosméticos. O termo cosmecêutico é derivado entre a junção de produtos farmacêuticos e cosméticos. Cosmecêuticos ou dermocosméticos são definidos como produtos de aplicação tópica que não são meramente cosméticos porque são capazes de alterar a estrutura e a fisiologia da pele e do cabelo, mas não são considerados medicamentos porque não passaram pelos mesmos testes rigorosos (HUSEIN EL HADMED, CASTILLO, 2016). Exemplos de cosmecêuticos populares incluem hidratantes, retinoides, antioxidantes e despigmentantes (BRANDT, CAZZANIGA, HANN, 2011).

Considerando a preocupação atual da sociedade, com a beleza e saúde corporal, o mercado da cosmética tem utilizado a nanotecnologia para a produção dos cosmecêuticos, também conhecidos como dermocosméticos (DRAELOS, 2014).

Os dermocosméticos ou cosmecêuticos são formulados a partir de nanoestruturas, essas estruturas se referem a pequenas partículas que contém ingredientes ativos capazes de penetrar nas camadas mais profundas da pele, potencializando o efeito do produto e evitando que reações indesejadas ocorram após a sua penetração. As nanoestruturas podem ser classificadas em: nanocápsulas, nanoesferas, nanopartículas lipídicas sólidas, nanoemulsões, lipossomas e niossomas; e cada uma proporciona benefícios como aumentar a biodisponibilidade das substâncias, direcionar a comunicação dessas substâncias para os tecidos alvo e melhorar a penetração na pele (ZYCHAR, KATAOKA, AUDI, 2016).

A palavra cosmecêutico passou a existir no ano de 1984 com o Professor Albert Kligman, e foi admitido no "National Scientific Meeting of the Society of Cosmetic Chemists". Quando aplicados topicamente, eles são mais do que cosméticos, pois atuam mais profundamente na pele, mas não são considerados medicamentos; uma substância cosmética, não tanto uma droga terapêutica. Os cosmecêuticos, de fato, pretendem ser um produto de cuidados com a pele, como cosméticos com ingredientes bioativos que afetam a barreira da pele, mas não têm a intenção de alterá-la (BAUMANN, 2018; KLIGMAN, 2005).

Nas últimas décadas, o consumismo por grande variedade de produtos para a beleza e cuidado pessoal, levou as indústrias de cosméticos ao crescimento em escala mundial, aumentando sua produção exponencialmente e conseqüentemente gerando mais resíduos (ABIHPEC, 2019).

Muitas pessoas, especialmente os jovens, usam uma variedade de produtos para cuidados com a pele, como produtos de limpeza facial, cremes, loções e produtos para os lábios. Uma pesquisa com mais de 2.300 pessoas nos Estados Unidos constatou que, em média, as mulheres usam doze produtos para a pele por dia, enquanto os homens usam seis produtos (FICHEUX et al., 2015). Como resultado desse vasto uso, os consumidores podem estar expostos a diferentes metais (BIESTERBOS et al., 2013). A liberação de metais de produtos para cuidados com a pele após a aplicação pode levar ao seu acúmulo no corpo humano, causando efeitos subseqüentes na saúde (BOROWSKA, BRZÓSKA, 2015). Por

exemplo, as pálpebras, com córneas finas, correm maior risco de inflamação aguda da pele devido à liberação de metais pesados de produtos cosméticos para os olhos (VOLPE et al., 2012).

A absorção pela pele através do uso prolongado de produtos para a pele também pode representar sérios riscos. Sem contato mínimo com cada sistema, os metais podem interagir diretamente com a pele ou serem absorvidos pela corrente sanguínea e se acumularem em vários órgãos, levando a efeitos tóxicos locais e sistêmicos na saúde (BOCCA et al., 2014).

A tecnologia de produção de cosméticos é baseada nas operações unitárias de homogeneização, aquecimento e/ou resfriamento, sendo a produção geralmente realizada em reatores bateladas, ou seja, de forma descontínua. Apesar da relativa simplicidade do processo, o problema da geração de efluentes tem sido avaliado até mesmo em pequenas indústrias (MELO, 2012).

Na fabricação de cosméticos, grandes quantidades de água purificada são utilizadas para gerar vapor em caldeiras, máquinas de lavar e sanitizar, reatores, equipamentos e utensílios. Além do fato de que a água é um ingrediente importante na maioria dos cosméticos, pois é a matéria-prima mais utilizada. Dados mostram que do total de água consumida na indústria, aproximadamente 26% são incorporados aos produtos, resultando em grandes volumes de efluentes (ALVES, 2009).

Segundo Moraes e De Brito (2015), a indústria de cosméticos é uma atividade que envolve a geração de grandes volumes de efluentes que, uma vez incorporados aos produtos, acabam sendo lançados em pequenos córregos e grandes rios. Os efluentes deste setor industrial contêm elevadas concentrações de compostos orgânicos, muitos dos quais aromáticos, que são particularmente reativos em processos biológicos de degradação de poluentes. Para reduzir essas cargas poluidoras, a indústria cosmética busca alternativas que atendam suas necessidades, sejam viáveis, sustentáveis e atendam a Resolução Do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA-430/2011) que regulamenta as condições de lançamento de efluentes em receptores e a NBR 9800/1987 que regulamenta o descarte de águas residuais em descarte na rede coletora de esgoto doméstico. O maior desafio na aplicação dessa estratégia é a adoção de tecnologias de tratamento de águas residuais de baixo custo que maximize a eficiência do tratamento e o beneficiamento na reciclagem da água (XAVIER, et al., 2020).

A contaminação de produtos para cuidados com a pele contendo metais pesados tornou-se um problema ambiental crescente (BOCCA et al., 2014; KLASCHKA et al., 2017; MARINOVICH et al., 2014). Os metais nesses produtos podem atuar como agentes esfoliantes, aditivos de cor em cosméticos ou ingredientes ativos em cosmeceuticos (BOCCA et al., 2014; BOROWSKA, BRZÓSKA, 2015). E os metais também são frequentemente incorporados em produtos finais devido ao uso de vários materiais naturais, que podem conter metais, na produção desses produtos (KLASCHKA, 2015; KLASCHKA, 2016). Foi relatado que matérias-primas naturais usadas na fabricação de cosméticos estão contaminadas com vários metais, incluindo Pb, Cd, Hg e Al (KLASCHKA, 2017). Por exemplo, lama do Mar Morto em loções para o corpo, mica em brilho labial, henna em tinturas de cabelo e kohl em delineadores contêm metais tóxicos em concentrações semelhantes às encontradas na crosta superior da Terra (BOCCA et al.; MARINOVICH et al., 2014).

O corpo humano está exposto a cosméticos e produtos de cuidados pessoais produtos que contenham sais de alumínio diariamente. Tem sido pressuposto que o alumínio nesses produtos pode prejudicar a saúde humana; conseqüentemente, deve ser removido de cosméticos e produtos de higiene pessoal (DARBRE, 2016; FAKRI, AL AZZAWI, AL TAWIL, 2006; FLAREND et al., 2001; RODRIGUES-PERES et al., 2013). No entanto, antitranspirantes contendo esses sais de alumínio com o clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH) ainda são prescritos em tratamento da hiperidrose (HOSP, HAMM, 2017) que é um distúrbio crônico de excesso de suor produção que pode afetar significativamente a qualidade de vida (LEE, LEVELL, 2014; NAWROCKI, CHA, 2019).

Até o momento, a maioria dos estudos se concentrou nos efeitos nocivos de Hg, Pb, Cd e, em vez de Al e Zn (GAO et al., 2018, ZHAO et al., 2016). Há pouca literatura sobre a toxicidade do Al em diferentes países, e apenas alguns estudos examinaram a toxicidade do Al em produtos para cuidados com a pele. No entanto, o Al é o metal mais abundante na crosta terrestre e representa um grande risco para os consumidores devido à sua alta biodisponibilidade no meio ambiente (DA COSTA et al., 2018; PINEAU et al., 2014).

Ainda que um grande número de produtos cosméticos seja produzido e comercializado, a indústria não possui solução própria para estabelecer normas e métodos que descrevam o tratamento específico do tipo de efluente produzido.



Esses efluentes são caracterizados por altos níveis de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos, corantes e detergentes (SILVA, 2016).

Dada à ocorrência comum de metais e sua toxicidade, é importante identificar metais em produtos para cuidados com a pele e analisar os níveis de absorção dos produtos para cuidados com a pele, avaliar riscos e desenvolver regulamentações apropriadas (CHEVILLOTTE et al., 2014; GOMEZ-BERRADA et al., 2018). Mas, ao avaliar a exposição e os riscos aos metais, várias variáveis precisam ser consideradas (ERNSTOFF et al., 2016). Esses fatores incluem, entre outros, características da pele (sensibilidade, erupções cutâneas e acne), padrões de uso (frequência, quantidade e combinações de uso), idade e sexo dos usuários (LYNN et al., 2016; FEETHAM et al., 2018; FICHEUX et al., 2016a; FICHEUX et al., 2016b; GARCIA-HIDALGO et al., 2017; HUANG et al.; PERERA et al., 2018).

Uma característica cada vez mais comum dos efluentes da indústria cosmética são as altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) dependendo dos tipos de componentes presentes em sua composição (BAUTISTA, 2010).

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente nas águas residuais. Segundo Cassini (2008, p. 10), -a análise da demanda química de oxigênio foi utilizada para estimar o teor de oxigênio equivalente de um determinado efluente utilizando um agente químico que oxida a matéria orgânica presente na amostra. Quanto maior o teor de oxigênio equivalente de um determinado efluente, maior será sua demanda química de oxigênio (DQO) e, conseqüentemente, maior será seu poder poluidorll.

Há indícios de que vários compostos presentes no efluente gerado na fabricação de cosméticos, como triclosan, surfactantes e parabenos são persistentes no meio ambiente e nos organismos aquáticos, bioacumulativos, causando efeitos endócrinos, além de possuir toxicidade elevada, a qual interfere na reprodução e nos ciclos biogeoquímicos (CASSANI, GRAMATICA, 2015; VITA et al., 2018).

Contudo, têm existido poucas pesquisas de avaliação da toxicidade e genotoxicidade e o impacto ambiental dos produtos cosméticos em ambientes aquáticos, embora sejam usados com frequência no cotidiano das pessoas (VITA et al., 2018).

A presença de detergentes, surfactantes, hormônios e compostos orgânicos recalitrantes em águas residuais cosméticas, dificultam a aplicação de sistemas biológicos convencionais para o tratamento deste efluente (PUYOL et al., 2011). O impacto ambiental causado pelo efluente depende de precedente caracterização do mesmo, a fim de que seja possível estimar os danos causados (SILVA, SIQUEIRA, NOGUEIRA, 2018).

Apesar do baixo custo operacional, flexibilidade e versatilidade para tratar diferentes efluentes, concentrações elevadas especialmente de surfactantes em efluentes da indústria cosmética podem causar a formação de espuma e afetar o processo de tratamento biológico (FRIHA et al., 2014). De acordo com Abidemi et al. (2018), os componentes de produtos cosméticos tendem a ser ambientalmente persistentes, bioativos e possuem potencial de bioacumulação, o que os caracteriza como poluentes emergentes, devido ao dano que causam a ambientes aquáticos e ao solo.

Os produtos de cuidados pessoais ou cosméticos estão entre os compostos mais comumente detectados em águas superficiais em todo o mundo, porém pouca atenção tem sido dada à determinação do risco potencial da sua liberação em ambientes aquáticos (BRAUSCH, RAND, 2011). Assim, representa um desafio importante para os tratamentos convencionais, que desejam remover contaminantes orgânicos, pois a remoção completa é apenas um reflexo dos limites de detecção e de tratamentos adequados para os compostos identificados, de forma a minimizar a geração de subprodutos com potencial tóxico (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017).

Os métodos de tratamento atuais para remoção de produtos de cuidados pessoais ou cosméticos incluem adsorção (RAO et al., 2021), floculação e deposição (JUNG, OH, YOON, 2015), sonodegradação (AL-HAMADANI et al., 2017), processos oxidativos avançados (POAs) (KUMAR et al., al., 2020; LI et al., 2022; LIANG et al., 2022; WANG, BAI, 2017), tratamento por membrana (CHEN et al., 2020; CHEN, HUANG, ZHANG, 2022; GANYU et al., 2015; LI et al., 2021; XIN; ZHAN et al., 2022) e zonas úmidas artificiais (WANG et al., 2019).

Dentre esses métodos, a adsorção é considerada a forma mais promissora de tratar produtos de cuidados pessoais ou cosméticos na água por ser barata, natural e fácil de usar (FALLAH et al., 2021; IBRAHIM et al., 2021), é também empregado na remoção de contaminantes de águas residuais, onde vários materiais

adsorventes têm sido utilizados para a adsorção de contaminantes de efluentes industriais (AHMARUZZAMAN, SHARMA, 2005; COELHO et al., 2014).

Entretanto, ainda existem muitos problemas com os adsorventes existentes para remover os produtos de cuidados pessoais ou cosméticos. Os adsorventes comerciais, como o carvão ativado, são muito fortes para poluentes orgânicos fracamente polares e fracos para poluentes orgânicos fortemente polares, por isso é difícil realizar vários ciclos de adsorção-dessorção, resultando em baixa eficiência de tratamento (LI, MOE, 2005; WAN et al., 2019 ).

A Alumina ativada e a zeólita são utilizadas sobretudo para remover poluentes inorgânicos da água e não são adequadas para a remoção de produtos de cuidados pessoais ou cosméticos. Portanto, adsorventes de produtos de cuidados pessoais ou cosméticos precisam ser desenvolvidos. Os processos oxidativos avançados (POAs) também são amplamente utilizados no tratamento de água devido à sua alta eficiência de oxidação, ampla gama de aplicações e baixa poluição secundária (GARRIDO-CARDENAS et al., 2020). Sob condições especiais (como luz, eletricidade, ozônio, etc.), o catalisador pode gerar radicais oxidantes fortes para decompor poluentes para purificar a água (LI et al., 2022; LIANG et al. 2022a; LIANG et al., 2022b). Portanto, aprimorar a eficiência catalítica é um tópico importante para os pesquisadores, e muitos catalisadores novos foram desenvolvidos para esse fim.

Os adsorventes porosos denominados estruturas metal-orgânicas (MOFs) têm as vantagens de ter múltiplos sítios ativos, facilidade de modificação e forte reatividade para serem eficazes na remoção de contaminantes ambientais. Contudo, analisando o equilíbrio químico e possível contaminação, mais pesquisas são necessárias antes que possa ser usado em larga escala. (DIAS, PETIT, 2015; RANOCCHIARI, VAN BOKHOVEN, 2011).

Os Metal-organic Frameworks (MOFs) são materiais com estrutura cristalina microporosa com poros pequenos, formados por uma rede tridimensional de compostos orgânicos (ligantes) coordenados em aglomerados metálicos, sendo muito úteis no meio ambiente, entre diversas outras aplicações. O crescimento das pesquisas relacionadas à síntese e aplicação de MOFs pode ser observado de acordo com Kitagawa et al. (2014), em que aponta cada vez mais possibilidades de produção de MOF a partir da modificação do ligante, permitindo a criação de novas estruturas.

Devido às suas propriedades vantajosas, as estruturas metal-orgânicas têm sido estudadas para várias aplicações, como adsorção e separação química (LV et al., 2019; BHADRA, JHUNG, 2018; ZHUANG, CHENG, WANG, 2019), armazenamento de gás (LI B. et al., 2016; DECOSTE et al., 2014) catálise (WU, ZHAO et al.; WANG et al., 2016; LI H. et al., 2016), armazenamento de energia (ZHANG et al., 2014), drug delivery (HORCAJADA et al., 2012), sensores (TALIN, et al., 2014), entre outros.

Em meio a todas essas aplicações, os MOFs e os materiais nanoestruturados à base de MOFs são amplamente utilizados para remover contaminantes ambientais, especialmente produtos de cuidados pessoais ou cosméticos, de amostras de água e águas residuais (FREYRIA, GEOBALDO, BONELLI, 2018).

Os MOFs apresentam propriedades promissoras, como grandes áreas superficiais, cristalinidade, porosidade permanente, estruturas diversificadas com metais e grupos funcionais sintonizáveis, alta capacidade de adsorção, sítios ativos gerados nas estruturas, baixa densidade, flexibilidade estrutural, que ligante orgânico, excelente capacidade de troca iônica, boa seletividade e atividade catalítica, com propriedades eletrônicas interessantes desde isolantes até condutores e semicondutores. Essas propriedades das MOFs representam grandes vantagens em relação a outros materiais que permitem que sejam utilizadas em uma ampla gama de aplicações, por exemplo, a existência de possíveis resíduos inorgânicos ou orgânicos na estrutura faz com que partes hidrofílicas e hidrofóbicas se desintegram podendo afetar os processos de adsorção de outros compostos (BUTOVA; REINSCH, 2016).

Pouco se sabe sobre a extensão da absorção de metais através da pele e os subsequentes riscos à saúde decorrentes do uso de produtos para cuidados com a pele (NIJKAMP et al., 2015). Assim, o objetivo deste estudo foi utilizar a MOF HKUST-1 no processo de remoção do clorohidróxido de alumínio presente em efluente dermocosmético, visto que esse poluente é difícil de ser removido do efluente industrial por processos de tratamento convencionais, podendo ser descartado em rios e contribuindo para a contaminação do meio ambiente.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar processo de remoção do clorohidróxido de alumínio presente em efluente sintético de dermocosmético por meio da adsorção utilizando HKUST-1.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Sintetizar a MOF HKUST-1;

Avaliar as propriedades da HKUST-1 por meio de técnicas de caracterização;

Aplicar a MOF HKUST-1 para a remoção de clorohidróxido de alumínio em efluente sintético;

Avaliar a efetividade da MOF HKUST-1 sintetizada no processo de dessorção de efluente sintético contendo clorohidróxido de alumínio em sua composição.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 História dos cosméticos

A palavra "cosméticos" vem da palavra grega "kosmetikós" que significa práticas decorativas. O homem pré-histórico usava terra, casca de árvore e seiva de folhas para pintar seu corpo e tatuar. Muitos rituais dependiam da decoração corporal que proporcionava efeitos dramáticos, principalmente as pinturas de guerra (GALEMBECK, CSORDAS, 2011).

Os cosméticos surgiram no período paleolítico e eram usados por homens e mulheres de acordo com as hierarquias. Mas, no antigo Egito foram encontradas evidências do uso dos primeiros cosméticos. Dessa forma, cada nação aplicou o conhecimento de seus ancestrais para produzir sua própria maquiagem (RODRIGUES et al., 2018).

Os egípcios pintavam os olhos com sais de antimônio como khol (antimônio ou minério de manganês), verde malaquita (minério de cobre) e cinábrio (sulfeto de mercúrio). Além de usar extratos vegetais como a hena para evitar o contato direto com o deus Ra, representado pelo sol. Para proteger a pele das altas temperaturas e do ressecamento do clima desértico da região, elas recorriam à gordura animal e vegetal, cera de abelha, mel e leite no preparo de cremes para a pele. Há relatos de que a rainha Cleópatra do Egito, símbolo de beleza e vaidade no mundo, frequentemente se banhava em leite para manter a pele e os cabelos hidratados (TREVISAN; GALEMBECK; CSORDAS, 2011).

Com a queda do Império Romano, os banhos foram moderados, e apenas alguns impérios mantiveram a prática de banhos diários, como foi o caso do Império Bizantino. Os cabelos eram lavados com uma mistura de ervas e argila, garantindo limpeza e proteção contra infecções do couro cabeludo. (SATHLER, 2018).

O uso de cosméticos foi proibido na Idade Média, refletindo o sabão como um objeto ameaçador para a alma humana. Só no final do século XVI é que se começou a aceitar o uso de perfumes, cremes, pós e, em alguns países europeus, até banhos. O constante desprezo pelo banho na Europa fortaleceu a indústria cosmética, sendo necessário mascarar odores desagradáveis causados pela falta de higiene da população (SOUZA, 2019).

Ao longo da história, a prática do uso de cosméticos e higiene pessoal foram aceitas. A partir do século XX, os cosmeceuticos passaram a ser produzidos industrialmente. Hoje em dia, as mulheres são os alvos principais da indústria de cosméticos, principalmente devido a produtos de beleza, fazendo com que este mercado cresça cada vez mais (GALEMBECK, CSORDAS, 2015).

Após a Segunda Guerra Mundial, surgiu uma valorização da beleza e da limpeza e produtos como loções, xampus, pastas de dente, desodorantes, cremes, pomadas e sabonetes começaram a ser fabricados e vendidos. Ao longo dos anos, o Brasil ficou em terceiro lugar em vendas de cosméticos (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2020; FRANQUILINO, 2009).

## 2.2 História e Indústria dos Cosméticos e Dermocosméticos

O termo cosmeceutico foi usado pela primeira vez em 1961 por um membro fundador da Chemical Cosmetic Society of America chamado Raymond Reed. A indústria cosmética utiliza este termo para se referirem a produtos que têm efeito sobre a aparência da pele, seus sinônimos são, entre outros, dermatocosméticos, cosméticos funcionais, substâncias bioativas, neocélticos, dermocosméticos (NASCIMENTO, 2014).

Atualmente, cosméticos são produtos ou tratamentos aplicados à pele para melhorar sua aparência sem afetar sua estrutura e função. Os cosmeceuticos, conhecidos como dermocosméticos, ao contrário dos cosméticos, possuem em sua composição ingredientes biologicamente ativos que afetam profundamente as estruturas da pele com a capacidade de modificar suas funções fisiológicas (FONSECA, GUERRA, 2020).

Muitas substâncias ativas descritas como antienvhecimento estão incluídas nos chamados cosmeceuticos, que, embora nomeados por um termo ainda não reconhecido pelas agências reguladoras de medicamentos, formam uma classe de produtos tópicos colocados por mecanismo de ação entre cosméticos e cosmeceuticos (SILVA et al, 2021).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a definição de cosmético pode ser dividida em produtos de grau 1 e grau 2. Os de grau 1 são de higiene pessoal, cosméticos e perfumes que se caracterizam por possuir propriedades básicas ou elementares, cuja comprovação não seja inicialmente necessária, e que não requerem informações detalhadas quanto ao

modo de uso nem restrições. De acordo com a lista indicativa da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), seriam os cremes, loções e óleos para mãos, corpo e rosto, maquiagens e desodorantes. Produtos de grau 2, por sua vez, são de higiene pessoal, cosméticos que requerem informações sobre cuidados, modo e restrições de uso (ANVISA, 2015).

Os dermocosméticos são reconhecidos regulatoriamente pela ANVISA como pertencentes à categoria de cosméticos Grau 2.

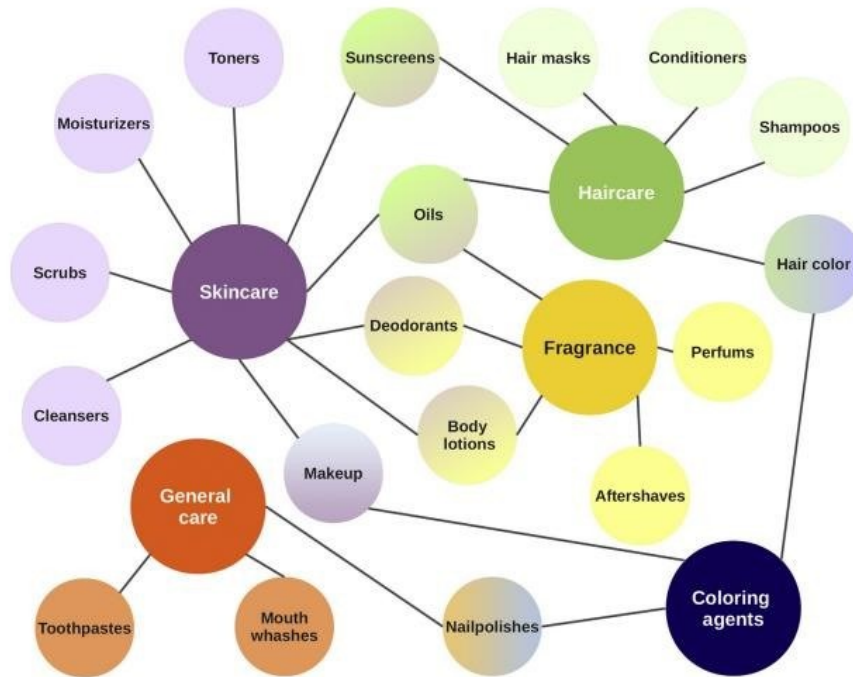
–Definição de Produtos Grau 2: são produtos de higiene pessoal cosméticos e perfumes que possuem indicações específicas, cujas características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados, modo e restrições de uso (ANVISA, 2015).

Segundo a ANVISA (2015), os critérios para essa classificação foram definidos de acordo com a probabilidade de ocorrência de efeitos adversos devido ao uso inadequado do produto, como esfoliantes químicos para a pele, sabonete antisséptico, protetor solar/antissol, produto para pele com tendência a acne, produto antirrugas, clareador, entre outros para a pele.

Como mostra a Figura 1, uma ampla gama de produtos pode ser categorizada como cosméticos e cosmecêuticos. Eles podem ser divididos em produtos para cuidados com a pele, produtos para cabelos, corantes, fragrâncias e produtos para cuidados gerais. Os produtos de cuidados com a pele são projetados para alterar a aparência ou a textura da pele. As preparações capilares, por sua vez, têm a função de modificar a aparência, a estrutura ou a cor dos cabelos. Os corantes são produtos decorativos capazes de alterar temporariamente a cor da pele, cabelos e unhas. As fragrâncias são formulações perfumadas projetadas para alterar os odores naturais do corpo. E os produtos de cuidado geral são produtos destinados a auxiliar na limpeza e cuidado de outras partes do corpo além da pele e cabelos. Cada uma dessas categorias pode ser dividida em várias subcategorias, sendo que alguns produtos podem pertencer a mais de uma categoria ao mesmo tempo, cumprindo assim mais de uma função (CAVINATO, 2018).



Figura 1 – Os principais tipos de produtos cosméticos e/ ou cosmecêuticos disponíveis no mercado, divididos por categorias.



Fonte: Cavinato (2018)

O avanço da dermatologia tem sido um dos fatores na crescente busca por uma pele mais jovem e saudável, tendo em vista que a pele é o maior órgão do corpo humano e necessita de cuidados específicos como a hidratação e também é um dos meios de ampla comunicação. São usados por mulheres que buscam cada vez mais beleza (SILVA et al., 2019).

Os dermocosméticos podem ser divididos em sete categorias: protetores solares, antioxidantes, antiinflamatórios, despigmentantes, reparadores de colágeno, esfoliantes e hidratantes. Isso permite evolução na escolha dos produtos e consequentemente o paciente apresenta uma resposta clínica mais acentuada, tendo em vista que ele tem necessidades diferentes e deve ser combinado com outros produtos para um melhor resultado (ROCHA, 2019).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), os produtos de banho e beleza lideraram o crescimento de vendas no setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC), apresentando desempenho ainda melhor em 2020 com crescimento de vendas de 5,8% em comparação Com relação a 2019, entre os fatores que têm contribuído para esse desempenho está o aumento dos hábitos de higiene para reduzir os riscos de contrair a Covid-19 (ABIHPEC, 2023).

Segundo o setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC), o setor que mais cresceu nos últimos dez anos foi o de cosméticos, que em 2014 apresentou um crescimento mais próspero do que o restante da indústria. Em 2017 e 2018 ficaram acima do PIB, em 2019 houve queda, mas em 2020 consolidaram com crescimento de 2,2% apesar da pandemia, devido à essencialidade dos produtos desse setor no combate à Covid-19 (ABIHPEC, 2023).

Nos anos de 2014 a 2019, o mercado global de dermocosméticos cresceu 16,6%, atingindo US\$ 14,4 bilhões em 2019, o Brasil teve um aumento de 57,5%, passando de R\$ 1,5 bilhão em 2014 para R\$ 2,4 bilhões R\$ em 2019, segundo a Euromonitor International (uma empresa global de pesquisa de mercado). Se considerarmos apenas a categoria de cuidados com a pele, o salto foi ainda maior: 78% em 2019, chegando a R\$ 1,4 bilhão, em relação a 2014, quando o faturamento foi de apenas R\$ 807,4 milhões (MENDONÇA, 2020).

Segundo a Euromonitor International (empresa global de pesquisa de mercado), o Brasil ocupa a 4ª posição no ranking mundial de maior mercado consumidor em 2021, atrás de Japão, China e Estados Unidos, segundo panorama atualizado pela Associação Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Indústrias Cosméticas (ABIHPEC, 2023).

O Brasil oferece um mercado forte na demanda por dermocosméticos que está em constante crescimento, o que se deve, além dos próprios consumidores, à grande variedade de matérias-primas que o território brasileiro representa, permitindo diversas inovações em produtos e uma maior variedade de produtos para os consumidores, os consumidores escolhem e consomem (MENDONÇA, 2020).

A indústria cosmética define dermocosméticos como produtos cosméticos que proporcionam efeitos semelhantes aos medicamentos, utilizando-os na forma semissólida, como emulsões (cremes) ou líquidos (loções), suspensões, géis, loções ou mesmo na forma de soluções, entre outras formas de preparo (SOUZA, 2011).

Os produtos da área de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) são definidos pela Resolução do Conselho Colegiado da ANVISA RDC nº 211, como: preparações constituídas de substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo em diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e mucosas da cavidade oral, com a finalidade única ou principal de limpar, perfumar, alterar sua aparência e/ou corrigir o odor corporal e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado condição (MELO, MONTEER, 2017).

O controle da produção e importação de cosméticos no Brasil é feito pelo Ministério da Saúde, pois por se tratar de produtos aplicados diretamente na pele, há um maior interesse em garantir sua segurança e qualidade. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável pela regulamentação do setor, instituído para regular, controlar e fiscalizar produtos, substâncias e serviços para saúde, incluindo produtos cosméticos (ABIHPEC, 2019).

A resolução regulatória do setor abrange padrões de registro, rotulagem e embalagem, bem como uma lista de categorias de produtos, listas de substâncias proibidas e restritas, corantes, conservantes e filtros UV aprovados. É importante destacar que o setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) no Brasil adota normas relacionadas ao Mercado Comum do Sul (MERCOSUL), que também são muito próximas às adotadas internacionalmente. Para a produção e armazenamento de produtos cosméticos, as empresas devem ser cadastradas na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e devem receber uma "Autorização de Funcionamento", além das exigências para empresas importadoras, transportadoras e distribuidoras. As normas e procedimentos necessários para obter o registro de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes ou para alterar o registro junto à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) são definidos em resolução especial (ABIHPEC, 2019).

Na indústria de cosméticos, a água é uma das principais matérias-primas utilizadas, representando 80% da composição de diversos produtos. A água destilada é a mais indicada para uso em produtos cosméticos por ser inofensiva, limpa e totalmente estéril. Há também água deionizada/desmineralizada que pode ser utilizada devido à ausência de minerais e íons (GOMES, DAMAZIO, 2013).

Segundo Galembeck e Csordas (2011), os ingredientes de um produto cosmecêutico são classificados de acordo com suas funções e podem ser divididos em veículos e/ou excipientes, adjuvantes e ativos cosméticos. Os veículos e excipientes são ingredientes inativos, aqueles que não têm efeito terapêutico e servem para dar forma aos cosméticos, transferir os ativos da formulação e garantir a estabilidade. Sua natureza pode ser sólida, semi-sólida ou líquida. Adjuvantes são aqueles que modificam ou modificam propriedades como plastificantes, silicones, ceras, umectantes, surfactantes, corantes, conservantes e fragrâncias.

Em um produto cosmético, a substância responsável pela característica desejada é chamada de princípio ativo. É aquele que representa o efeito ativo ou

ação pretendida para o produto cosmético. Os princípios ativos podem ser de origem natural, podem ser minerais, vegetais ou animais como extrato vegetal, óleo vegetal, óleo essencial, manteiga vegetal (REBELLO, 2017; SIMÃO et al., 2019)..

O quadro 1 lista os principais componentes da indústria cosmética e exemplos de substâncias utilizadas como matérias-primas.

Quadro 1 – Classificação e utilização das matérias-primas mais comuns para cosméticos

CLASSIFICAÇÃO	FUNÇÃO	MATÉRIA-PRIMA	PRODUTO UTILIZADO
Corantes e pigmentos	Perolizar	Mica, estareatos, quartzo micronizado	Xampus e loções cremosas
	Coloração	Dióxido de Titânio e Óxido de Zinco (branco), Negro de Fumo (preto), Índigo (azul), Clorofila (verde), Carmim (vermelho), Euxantina (amarelo), Açafraão (laranja), são exemplos de corantes naturais, entre outros	Todos os cosméticos que necessitem de cor
Essências	Aroma	Óleos essenciais extraídos de diversas flores, frutos, folhas e cascas de árvores e arbustos, musk, vários álcoois (como benzílico), terpenos, cetonas, acetatos e aldeídos	Perfumes e todas as aplicações que requeiram odor
Excipientes	Abrasivos e cargas minerais	Caulim, sílica, sais de alumínio e dióxido de titânio	Loções e cremes para peeling facial
	Antiespumantes e repelentes de água	Óleos de silicone	Protetores solares
	Antioxidantes	BHT, BHA, betacarotenos, propilgalatos e sulfitos	Cremes antienvelhecimentos, protetores solares, tinturas para cabelos
	Bases oleosas	Óleo de soja, óleo de mamona, óleo de canela, óleo de algodão, óleo de oliva, óleo de gergelim e óleo mineral	Emulsões óleo/água (cremes e loções), óleos de massagem corporal, óleos de hidratação pós-banho
	Bases solventes e propelentes	Butano, isopropano, etanol, dimetiléter, acetato de etila, acetato de butila e acetona	Sprays para cabelo, desodorantes em aerossol e perfumes
	Controle de pH	Borato de sódio, carbonato de sódio, ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido láctico	Vários cosméticos de base aquosa
	Emolientes	Ureia, miristatos orgânicos, glicerina, lactose, sorbitol, imidazol, ácido láctico, vaselina, lanolina, jojoba, aloe vera (babosa), ceras (coco, carnaúba e abelha)	Sabonetes, loções hidratantes, cremes para pés e mãos
	Emulsificantes, tensoativos e surfactantes	Álcool cetílico, álcool cetearílico, ácido oleico, oleatos, polisorbatos,	Tintas para cabelo, cremes e loções faciais, loções pós-

		dodecilsulfato de sódio, laurilsulfato de sódio, cloreto de cetilpiridínio, cloreto de benzalcônio, alquilfenóis, sorbitan e lecitina de soja	barba, protetores solares, xampus e sabonetes líquidos
	Espessantes e controladores de viscosidade e de densidade	Laca, breu, goma arábica, celulose microcristalina, amido, glúten, glicerina, lanolina, polietilenoglicóis, polivonilpirrolidona, ácido poliacrílico, propilenoglicol e cloreto de sódio	Sabonetes líquidos, loções de limpeza à base de água
	Estabilizantes de espuma	Di e monoetanolaminas	Xampus, sabonetes líquidos e tinturas para cabelo
	Sequestrante de íons	EDTA, metionina, ácidos orgânicos (fosfônico, cítrico, tartárico, ascórbico, oxálico e succínico)	Xampus, condicionadores, sabonetes líquidos, tintura para cabelos, loções pós-bronzeamento
Princípios ativos	Agentes bloqueadores de UV	Benzofenonas, hidroquinonas, tocoferóis, melaninas, óxido de titânio, óxido de zinco, vitamina A (retinol)	Crems antienvelhecimentos, protetores solares, tinturas para cabelos e condicionadores
	Antiacne	Peróxido de benzoila, ácido naftoico, enxofre, taninos	Loções e cremes
	Antitranspirantes	Sais de alumínio e zircônio	Desodorantes líquidos, em barra ou em pó para os pés e axilas
	Preservantes e biocidas	Benzoato de sódio, sorbato de potássio, cloreto de benzalcônio, ácido benzoico, cloroacetamida, parabenos, fenóis, sais quaternários de amônio e timerosal	Desodorantes antitranspirantes, cosméticos de uso hospitalar (sabonetes líquidos, géis de desinfecção), loções antiacne e todos os cosméticos de base aquosa.

Fonte: Adaptado de Galembeck e Csordas (2018, p.13)

De acordo com o Panorama da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC) do ano de 2022, no Brasil havia 3.414 indústrias de higiene pessoal, perfumes e cosméticos (HPPC), desse total, 2.020 estão localizadas na região sudeste, 704 na região sul do país, e concentradas em sua maioria nos estados de São Paulo e Paraná totalizando 1.655 indústrias; no Centro-Oeste localizam-se 230 indústrias; no Nordeste 387 e no Norte 73 (ABIHPEC, 2023).

### 2.3 Efluentes na Indústria de Cosméticos e Dermocosméticos

A indústria cosmética utiliza em seu processo produtivo ingredientes que se tornaram compostos de alto risco ambiental e são frequentemente detectados em águas naturais e residuais (CASANI, GRAMATICA, 2015; VITA et al., 2018).

Em princípio, a presença de compostos químicos no ambiente aquático não significa que possam ser nocivos, no entanto, a principal preocupação decorre da detecção de produtos químicos para os quais existem evidências de que podem afetar a vida aquática e a saúde humana de diversas formas, por exemplo, o triclosan (YANG et al., 2017).

As principais matérias-primas utilizadas na produção de cosméticos incluem água, tensoativos, emolientes, emulsificantes, espessantes, corantes, pigmentos e essências, que liberam efluentes com baixa biodegradabilidade e alta concentração de matéria orgânica resistente, representada pelo carbono orgânico total. Nos resíduos finais, diversas estruturas químicas presentes nessas matérias-primas apresentam propriedades tóxicas, irritantes e/ou corrosivas que podem prejudicar diretamente o ecossistema aquático (MELO, MOUNTEER, 2017).

Os riscos que os diversos tipos de produtos higiene pessoal, perfumes e cosméticos (HPPC) ocasionam ao meio ambiente são derivados tanto da lavagem dos tanques da indústria de cosméticos, quanto da utilização doméstica, sendo estes encontrados em altas concentrações nas águas superficiais de todo o mundo (BRAUSCH, RAND, 2011).

Os resíduos líquidos da indústria cosmética possuem alta carga orgânica e diversidade de matérias-primas no processo produtivo, geralmente os resíduos apresentam alta concentração de demanda química de oxigênio (DQO) e compostos orgânicos com baixa biodegradabilidade (SILVA, 2016).

Normalmente os compostos encontram-se nas águas residuais que são utilizadas em produtos cosméticos, estes contaminantes são persistentes e tóxicos, e isso não é apenas da responsabilidade da indústria cosmética, mas também provêm de águas residuais sanitárias, devido à utilização de champôs, sabonetes, loções para o corpo, óleos e protetores solares (VITA et al., 2018).

Ao enxaguar produtos como xampus, condicionadores, sabonetes, álcool em gel, cremes e óleos corporais, protetores solares, entre outros, uma quantidade significativa desses produtos é lançada nos esgotos e entra no meio aquático (VITA

et al., 2018). Esses resíduos diversos, com composição variável e concentrações flutuantes de poluentes, muitas vezes dificultam seu tratamento (MONSALVO et al., 2014).

As propriedades físico-químicas dos cosméticos dificultam o processo de remoção usando tratamentos convencionais de água e efluentes (SNYDER, 2008). Portanto, representa um risco potencial para os organismos aquáticos e para a saúde pública. A ampla utilização desses produtos em todo o mundo, juntamente com a crescente introdução de novos produtos no mercado, contribui significativamente para a presença ambiental desses produtos químicos e seus princípios ativos no ambiente aquático (EBELE, ABDALLAH, HARRAD, 2017).

No entanto, é um grande desafio para o tratamento convencional, a remoção de altas concentrações de contaminantes orgânicos também pode levar a subprodutos do tratamento que podem ser mais tóxicos do que o próprio resíduo bruto. Esses subprodutos geralmente são criados pela degradação parcial de contaminantes (EBELE, ABDALLAH, HARRAD, 2017).

No entanto, é um grande desafio para o tratamento convencional, a remoção de altas concentrações de contaminantes orgânicos também pode levar a subprodutos do tratamento que podem ser mais tóxicos do que o próprio resíduo bruto. Esses subprodutos geralmente são criados pela degradação parcial de contaminantes (EBELE, ABDALLAH, HARRAD, 2017). Dessa forma, a população humana encontra-se exposta a vários contaminantes através do tratamento de água utilizando clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH), além do consumo frequente de cosméticos e dermocosméticos à base de alumínio e outras substâncias.

#### 2.4 Clorohidróxido de alumínio

Por muito tempo, o alumínio foi considerado inofensivo à saúde humana, mas desde o ano de 1970, várias informações sobre a segurança do uso de derivados de alumínio foram publicadas, tanto na mídia, quanto em revistas científicas. Os pesquisadores começaram a estudar a ligação entre o alumínio e o desenvolvimento de doenças, como a doença de Alzheimer e o câncer de mama, por meio de seus efeitos tóxicos (FERREIRA et al., 2008).

O clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH) é muito útil em vários campos (FURRER et al., 2002) como tratamento de água (EDZWALD, 1993; CHEN

et al., 2006; YAN et al, 2008; LIU et al., 2009; MERTENS et al., 2012; CHOUDHARY, KUMAR, SHARMA, 2015), pilares de argila (MONTARGES, MOREAU, MICHOT, 1998; KOOLI, 2013) e antitranspirantes (SCHAMPER, 1993; FITZGERALD, 1999).

Eles são sais hidrolisados contendo grandes oligômeros de alumínio altamente carregado positivamente (CASEY, 2006). Em aplicações antitranspirantes, os ingredientes ativos são sais de alumínio, e o mecanismo de ação é a precipitação de clorohidróxido de alumínio (ACH) ao entrar em contato com matéria orgânica contida no suor, como proteínas, levando a um bloqueio temporário do ducto sudorífero (QUARTRALE, 1998; TEAGARDEN, HEM, WHITE, 1982; QUATRALE et al., 1981; BRETAGNE, et al., 2017). Alguns antitranspirantes também podem conter sais de zircônio misturados com sais de alumínio (TEAGARDEN, HEM, WHITE, 1982; LADEN, 1988).

Clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH) é um complexo de alumínio altamente solúvel em água com a fórmula geral  $Al_nCl_{(3n-m)}(OH)_m$  e possui algumas especificações industriais para solução como pH em torno de 3,4-4,0; basicidade >83%; turbidez <50 NTU e 23,0-24,0% no teor de alumínio (Al) e é a solução mais concentrada de alumínio comercialmente disponível, contendo 12% de alumínio em massa (ALLEY et al., 2007; SOLOMON et al., 2009; LEWIS, NOCERA, 2006).

Os antitranspirantes contêm alumínio, pois podem bloquear a secreção de suor ao obstruir a glândula (FLAREND et al. 2001). O alumínio não está presente apenas nos antitranspirantes; na verdade, é um dos componentes de muitos produtos cosméticos, como maquiagem, cremes e lama do Mar Morto (BOROWSKA, BRZÓSKA, 2015).

Considerando a formulação de alumínio em cosméticos, a frequência de aplicação desses produtos na pele e as regulamentações sobre a segurança desses produtos indicam o alumínio em produtos cosméticos e de higiene pessoal como uma importante fonte de alumínio local e sistêmico (EXLEY, 2013).

Clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH) também funciona como um coagulante ativo para tratamento de água (NATIONAL RESEARCH COUNCIL et al., 2004; ALIBABAEI et al., 2015). Os dois os coagulantes inorgânicos mais predominantemente usados são os coagulantes à base de alumínio e à base de ferro. O clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH) tem duas funções importantes como antitranspirante e coagulante (VAN DER GIESEN, KLEIJN, KRAMER, 2014; INOUE, 1979).



Os sais metálicos inorgânicos (alumínio ou ferro) são os coagulantes mais utilizados na prática do tratamento de água devido ao seu histórico de desempenho e disponibilidade comprovados. O clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH) é o coagulante mais comum aplicado nas estações de tratamento de água potável. Sais metálicos inorgânicos podem neutralizar a superfície carregada negativamente de colóides suspensos (por exemplo, células cianobacterianas) e, assim, permitir que eles se agreguem em flocos (KAWAMURA, 1991).

Contudo, os sais metálicos não podem efetivamente garantir a remoção de toxinas extracelulares dissolvidas, deixando as toxinas na água tratada. Outra desvantagem dos coagulantes metálicos são os potenciais problemas de saúde associados aos metais residuais que permanecem na água tratada (NIQUETTE et al., 2004). Por isso, encontra-se a necessidade de se estudar a remoção do clorohidróxido de alumínio, pois é um poluente persistente em efluentes da indústria dermocosmética.

## 2.5 Tratamento de Efluentes na Indústria de Cosméticos e Dermocosméticos

O problema dos descartes industriais e o interesse no reaproveitamento e reutilização de efluentes tratados para atender às necessidades hídricas de alguns processos industriais aumenta o surgimento de novas alternativas tecnológicas para o tratamento de efluentes (MARCHETTI, 2014).

O objetivo do tratamento de águas residuais é a remoção de poluentes que possam alterar a qualidade da água no corpo receptor de disposição, devendo este tratamento estar de acordo com as particularidades de cada meio residual, a natureza da entidade receptora, a possibilidade de reutilização e qual nível de tratamento são necessários para o efluente (SILVA, 2016).

Segundo Cavalcanti (2016), o tratamento de efluentes industriais é dividido em três etapas, processos de natureza física, química e biológica que podem ser utilizados separadamente e em combinação são chamados de tratamento preliminar, primário, secundário e terciário.

O pré-tratamento ocorre por meio de processos físicos e visa remover sólidos grosseiros, gorduras, óleos e outros materiais flutuantes, preparar o efluente para o tratamento primário, evitar obstruções e danos aos equipamentos eletromecânicos (DE MENEZES, MENDONÇA, 2017). Os principais processos que ocorrem nesta etapa são físicos, utilizando uma grade com malha adequada para

reter os sólidos grosseiros, o desarenador, que possui função de reter materiais inertes, como areia e sólidos minerais sedimentáveis, e, medidores de vazão, geralmente uma Calha Parshall (PATRICIO, VILAS BOAS, GALDINO, 2021).

Após o tratamento preliminar, as águas residuais são enviadas para decantadores, onde os sólidos em suspensão se depositam e formam uma camada de lama primária no fundo do tanque (normalmente cônica). Nesta etapa, para melhorar a eficiência do processo, para acelerar a sedimentação das partículas, são utilizadas técnicas como a coagulação e a floculação, que serão responsáveis pela formação e adesão dos flakes (aglomerados de partículas com densidade maior que o líquido da mistura), tornando-os mais pesados. Os produtos químicos utilizados para realizar a técnica de coagulação e floculação são sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC) (CARVALHO, PASSIG, KREUTZ, 2016; KONRADT-MORAES, 2004). O lodo gerado nessa etapa de tratamento é direcionado para um tanque onde será espessado e levado para secagem com filtros prensa, centrifugas e outros flutuadores (CARVALHO, PASSIG, KREUTZ, 2016).

O tratamento secundário visa reduzir a matéria orgânica e parte dos nutrientes, esta etapa geralmente é biológica realizada por reações bioquímicas através de microrganismos como bactérias, protozoários e fungos (AUGUSTOS DE LEMOS CHERNICARO, VON SPERLING, 2005).

Geralmente, o tratamento terciário é adotado quando os níveis anteriores de tratamento não são suficientes para alcançar as condições de descarga de águas residuais (Marinho, 2017), pois visa o tratamento de águas residuais, pois visa remover os seguintes poluentes: nutrientes, não biodegradáveis, metais, sólidos inorgânicos dissolvidos e outras substâncias não dissolvidas (AUGUSTOS DE LEMOS CHERNICARO, VON SPERLING, 2005).

O tratamento terciário é realizado na etapa final para remover contaminantes que não foram removidos na técnica anterior, além de remover microrganismos patogênicos, compostos não biodegradáveis, resistentes e tóxicos, evitando assim o lançamento de efluentes em corpos d' água com altas concentrações desses poluentes. Nesta etapa, existem diversos métodos como: precipitação química, incineração, adsorção, resina de troca iônica, ultrafiltração, adsorção em carvão ativado, air stripping (arraste com ar), osmose reversa e processos oxidativos avançados (CAVALCANTI, 2009; ALMEIDA, et al ., 2015; MAŽEIKIENĖ, 2019).

Segundo Jardim e Canela (2004), a relação demanda química de oxigênio/demanda biológica de oxigênio (DQO/DBO) influencia na escolha do tratamento mais adequado para cada classe de efluente, pois quanto maior o valor da DBO, maior a diversidade biológica de matéria orgânica nos compostos presentes; enquanto o teor de DQO está relacionado à recalcificação desses compostos.

A relação demanda química de oxigênio/demanda biológica de oxigênio (DQO/DBO) é usada para identificar qual tipo de tratamento é eficaz na degradação de um determinado resíduo. Se esta relação for inferior a 2,5, o efluente é facilmente biodegradável, se estiver entre 2,5 e 5,0, o efluente exigirá cuidado na seleção do processo biológico para alcançar a remoção desejada de carga orgânica e, se for superior a 5,0, o processo biológico tem poucas chances de sucesso e a oxidação química surge como uma tecnologia alternativa (JARDIM, CANELA, 2004).

Os autores Bautista et al. (2010) e Ebrahiem et al. (2017) relataram que as águas residuais produzidas pela indústria de cosméticos normalmente apresentam uma alta carga orgânica em termos de DQO, bem como uma baixa relação entre demanda química de oxigênio/demanda biológica de oxigênio (DQO/DBO), o que limita a possibilidade de tratamento por processos biológicos. Um tratamento comumente usado é o processo de coagulação/floculação, que na maioria dos casos leva a uma redução significativa na DQO.

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430 de 2011, que complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357 de 2005, estabelece a classificação dos corpos d'água e as diretrizes ambientais para sua classificação, bem como estabelece condições e padrões para o lançamento de efluentes.

Em seu Artigo 18, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece que -As águas residuárias não devem causar ou ter potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes devem ser usados para realizar testes ecotoxicológicos. Ressalta-se que, com base nos resultados da série histórica, o Órgão Ambiental poderá reduzir o número de níveis tróficos utilizados para testes de ecotoxicidade para fins de monitoramento.

No entanto, vários estudos ainda buscam descobrir como minimizar os danos causados ao corpo receptor desse efluente tratado utilizando técnicas e

novos materiais adsorventes que possibilitem à redução nos custos do processo, bem como uma produção voltada para a sustentabilidade ambiental em virtude dos vários tipos de poluentes existentes nas indústrias, sendo a adsorção uma técnica muito utilizada recentemente nesses tipos de tratamento.

## 2.6 Adsorção

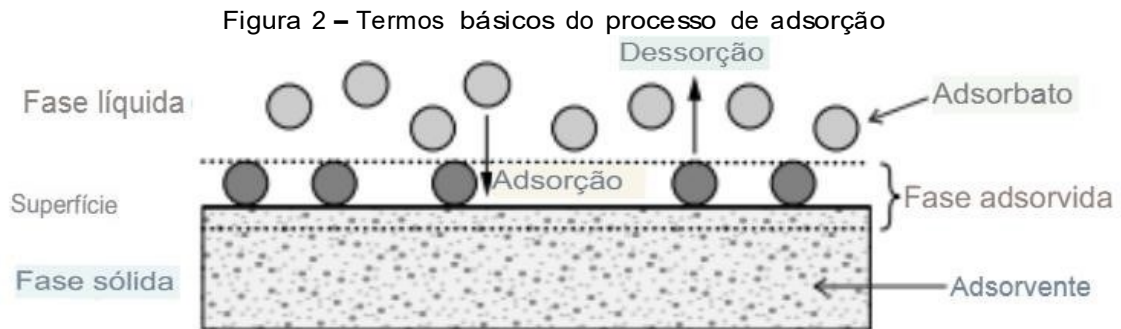
Adsorção é uma técnica de transferência de massa pertencente a um líquido, podendo ser de natureza física ou química, onde ocorre a transferência de massa de substâncias contidas em líquidos ou gases, denominadas adsorvatos, para uma fase sólida, denominada adsorvente (LUCENA, 2018). Na adsorção física, a interação das moléculas da fase líquida com a superfície do adsorvente é maior que as forças de ligação entre as moléculas do próprio líquido. Esse processo é reversível, rápido e com ligações fracas conhecidas como forças de van der Waals, a natureza química do adsorvato não é modificada (MURANAKA, 2010). Portanto, durante a adsorção química, o adsorvato é alterado quimicamente pelo compartilhamento de elétrons das ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, sendo assim o processo geralmente irreversível e lento (SCHNEIDER, 2008).

Os adsorventes são normalmente sólidos com partículas porosas, isso se deve ao fato de que quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida, maior a capacidade de adsorção, pois os sólidos estão concentrados na superfície externa do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020). Neste contexto, alguns fatores podem afetar o processo de adsorção, tais como: temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho de partícula sólida, concentração inicial de adsorvato, pH da solução, impurezas na superfície do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

É um processo operacional simples e barato que não produz subprodutos perigosos devido à deposição do contaminante na superfície do adsorvente (SAJID et al., 2018). Isso porque essa técnica não requer uma grande área física para sua aplicação, o que a caracteriza como uma técnica relativamente rápida e de remoção completa da molécula contaminante, não deixando subproduto tóxico no efluente (DILARRI et al., 2016).

A adsorção é amplamente utilizada no tratamento de água porque provou ser um processo eficaz para remover uma ampla gama de poluentes. Na Figura 2 é

possível observar a representação básica dos termos utilizados para descrever o processo de adsorção superficial, a Figura também mostra o processo de dessorção que pode ocorrer quando as propriedades da fase líquida, como temperatura, pH, mudança e com o adsorvato que estava na superfície é liberado novamente na fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014).



Fonte: Adaptado de Worch (2012)

Os fenômenos de adsorção são o resultado de uma combinação dos tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Assim, são vários os fatores que influenciam no processo de adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2020).

### 2.6.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é importante para avaliar o desempenho de um determinado adsorvente e obter o mecanismo de adsorção. Existem muitas referências sobre cinética de adsorção e vários modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever a reação de adsorção e o processo de difusão (VIEIRA et al., 2010).

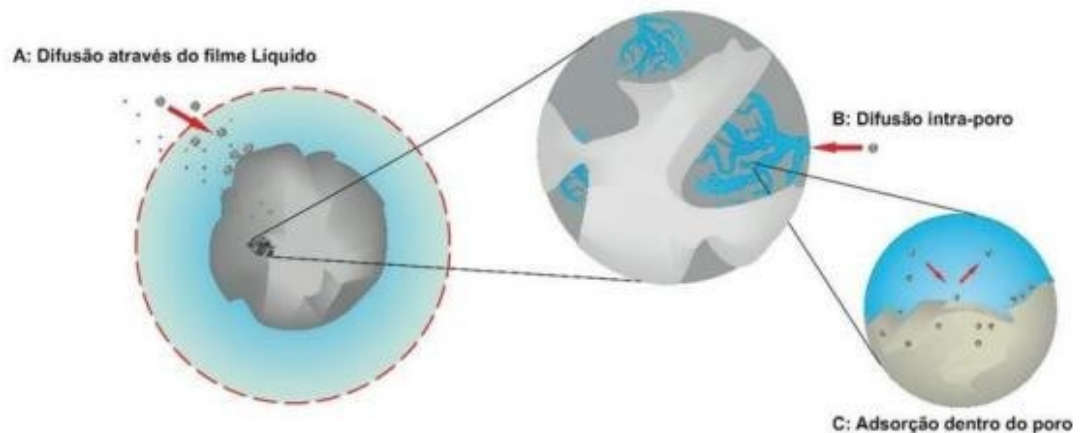
O estudo da cinética de adsorção pode fornecer várias informações sobre o mecanismo da reação de adsorção e os mecanismos subjacentes a essa reação (HO, MCKAY, 1999). Este mecanismo depende das propriedades do adsorvente, sua interação com o adsorvato ou interações do adsorvente com o próprio adsorvente, temperatura, pH, entre outros. (GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011).

Existem vários fatores que podem influenciar o processo de adsorção, seja a natureza do adsorvente, do adsorvente ou as condições ambientais. Como mostram Nascimento et al. (2020), área de superfície adsorvente, porosidade, volume específico de poros, temperatura e pH são alguns desses fatores. Fica claro,

portanto, que para estimular o uso dessa tecnologia, são necessárias pesquisas adequadas sobre como esses fatores podem interferir nesse processo.

A cinética de adsorção consiste na taxa de remoção do adsorvato presente na fase líquida para o interior do adsorvente em função do tempo. Esse processo pode ser conduzido de três formas: transferência de massa externa, que é a transferência de moléculas do fluido para a superfície externa do adsorvente; difusão nos poros, que é a difusão das moléculas presentes no fluido para dentro dos poros; e difusão de superfície, que é a difusão de moléculas adsorvidas ao longo da superfície dos poros (NASCIMENTO et al., 2020), como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Processos da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento et al. (2020)

Alguns mecanismos intervêm diretamente no processo de adsorção, como reações químicas e físicas, controle de difusão, transferência de massa, entre outros. Para isso, são utilizados modelos cinéticos lineares, que visam analisar esses mecanismos a fim de melhor controlar e entender o processo de adsorção (BASTOS, 2015).

Para o estudo da cinética de adsorção são empregados modelos cinéticos que delineiam a interação de um adsorvato com a superfície de um adsorvente. Dentre os modelos mais comuns e utilizados na cinética de adsorção, estão o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, apesar do modelo de Weber e Morris e a equação de Elovich, possuírem aplicações nas vezes em que o mecanismo do processo de adsorção não consegue ser alcançado pelos modelos anteriores (NASCIMENTO et al., 2020).

Na Tabela 1 estão apresentadas as equações dos principais modelos cinéticos abordados nos processos de adsorção.

Tabela 1 – Modelos cinéticos e suas equações

Modelo	Equação	Equação linearizada
Pseudo-primeira ordem	—	
Pseudo-segunda ordem	—	— — — —
Modelo de Weber e Morris		-
Equação de Elovich	—	- -

Fonte: Autora (2023)

Logo, o estudo da cinética de adsorção é uma etapa importante para tirar proveito do tratamento de adsorção e aperfeiçoá-lo.

A utilização da termodinâmica na adsorção é muito importante para identificar como ocorre a interação entre o material adsorvente e o adsorbato. A investida ao estudo termodinâmico de equilíbrio é vasta e muito aplicada à adsorção e parte do pressuposto: a fase adsorvida é abordada como uma fase distinta, formada pelo material que foi adsorvido e a superfície do sólido. Julga-se que a fase adsorvida tem as características de uma solução (RUTHVEN, 1984).

O equilíbrio de adsorção pode ser representado na forma de isotermas, que relacionam a concentração do adsorbato na fase líquida com a sua concentração na fase adsorvida a uma determinada temperatura.

### 2.6.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma curva da quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em função da concentração (se líquido) ou equilíbrio de pressão (se gasoso) a temperatura constante. Diferentes tipos de modelos isotérmicos são empregados nos processos com base no ajuste de diferentes pontos de vista e condições de adsorção (AWAD et al., 2019; RASHED 2013).

Os modelos de isotermas de adsorção oferecem informações importantes, como explicar essas isotermas, além de explicar como o adsorvente interage com o adsorbato em uma temperatura estabelecida, mostrando prováveis adsorções. Os modelos mais relevantes que retratam o equilíbrio do processo de adsorção-dessorção na interface líquido-sólido são os de Freundlich, Langmuir e BET

(Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller) (DEBRASSI, LARGURA, RODRIGUES, 2011).

Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são frequentemente usadas para a descrição de dados de adsorção. (GHAFFARI et al., 2017; LANGMUIR, 1916; FREUNDLICH, 1907). Cerca de 62,5 % dos estudos de adsorção aplicaram o modelo de Langmuir para a adsorção dos poluentes orgânicos. Seguindo o modelo isotérmico de Langmuir, Freundlich é o segundo modelo mais aplicado em um percentual de 53,3 % para processos de adsorção. Fundamentalmente, o modelo de Langmuir apropria-se da superfície do adsorvente homogêneo, da adsorção máxima em monocamada de moléculas de soluto, da energia de adsorção constante e de nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas. Enquanto o modelo de Freundlich é aplicável à adsorção incompleta com multicamadas de soluto e superfície heterogênea do adsorvente (AWAD et al., 2019).

Na Tabela 2 estão apresentadas as equações dos principais modelos isotérmicos abordados nos processos de adsorção.

Tabela 2 – Principais modelos isotérmicos e suas equações

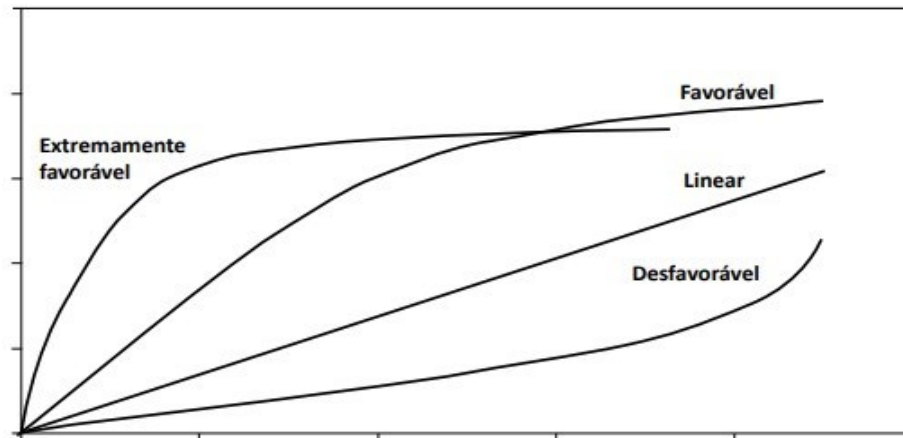
Modelo	Equação
Isoterma de Langmuir	_____
Isoterma de Freundlich	___

Fonte: Autora (2023)

Para avaliar o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente, quanto à espontaneidade do processo, as formas das isotermas originadas são analisadas através de modelos matemáticos (DA SILVA, B., et al., 2016). Os gráficos obtidos pelos modelos de isotermas podem ser apresentados de várias formas, como exemplificado na Figura 4.



Figura 4 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte : Adaptado de Moreira (2008), citado por Nascimento et al., (2020)

Por meio das diversas formas de isoterma adsorção apresentadas na Figura 4, algumas informações importantes podem ser obtidas. A isoterma linear, por exemplo, nos diz que há uma proporcionalidade entre a massa de adsorvato retida por unidade de adsorvente com a concentração do adsorvato na fase líquida. Logo, as isotermas favoráveis ocorrem quando a quantidade adsorvida é relativamente alta mesmo com baixas concentrações de adsorvato no fluido e a isoterma desfavorável nos mostra que a massa de adsorvato retida independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e requer extensas bandas de transferência de massa no leito (MCCABE, SMITH, HARRIOTT, 1993; NASCIMENTO et al., 2020).

### 2.6.3 Processos de adsorção na remoção de efluentes

Dentre as tecnologias de tratamento de efluentes, destaca-se o processo de adsorção para remoção de poluentes que podem ser tóxicos ao meio aquático e à saúde humana (RIBAS et al., 2021).

Dois tipos de adsorção podem ser distinguidos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física (fisiossorção), há interação por forças dispersivas entre o adsorvato e o adsorvente. Essas interações são de longo alcance, porém, fracas. Por isso a fisiossorção é um fenômeno reversível em que se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. A fisiossorção é inespecífica e do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido está geralmente abaixo de 10kcal/mol, ou seja da ordem de uma condensação/vaporização (NASCIMENTO et al., 2020).

Na adsorção química (quimiossorção), nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos para poder adsorver quimicamente o adsorvato, somente as moléculas capazes de se ligar no sítio ativo podem ser adsorvidas quimicamente. A adsorção química é altamente específica, seu calor de adsorção é acima de 20kcal/mol (da ordem do calor de reação), é chamada de ‘localizada’ pois só pode ocorrer nos sítios ativos (NASCIMENTO et al., 2020).

A quimiossorção é o resultado da interação química entre o composto adsorvido e o sólido adsorvente, em que ocorrem ligações eletrostáticas ou o compartilhamento de elétrons, sendo geralmente irreversível (TOMASSONI, 2019).

O quadro 2 descreve algumas diferenças em relação aos dois tipos de adsorção de acordo com as características das forças envolvidas.

Quadro 2 – Breve comparação entre adsorção física e adsorção química

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção (< 10 kcal/mol ou < 40 kJ/mol).	Alto calor de adsorção (> 20 kcal/mol ou > 80 kJ/mol).
Não especificidade.	Altamente específica.
Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas.	Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas.
Não há dissociação das espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação.
Só é significativa em baixas temperaturas.	É possível numa grande faixa de temperaturas.
Rápida, não ativada é reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Causada por forças de Van der Waals.	Causada por ligação covalente.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons com formação de ligação química entre adsorbato e adsorvente.

Fonte: RUTHVEN (1984)

A eficácia do processo de adsorção depende das características físicas e químicas descritas tanto pelo adsorvato, como tamanho da espécie, estrutura molecular, peso molecular, concentração e polaridade, quanto pelo material adsorvente que deve apresentar propriedades como, alta resistência à abrasão, alta

estabilidade térmica e pequenos diâmetros de poros, o que resulta em uma maior área de superfície alcançada e, assim, uma elevada capacidade de adsorção. Além do mais, outras características como abundância, custo e toxicidade devem ser avaliadas na seleção dos materiais (ACEVEDO et al., 2015; KAUSAR et al., 2018).

O tratamento com materiais adsorventes pode ser realizado de duas maneiras, um envolve a passagem de um líquido a ser tratado através de um leito de material adsorvente mantido em um reator, o outro, misturando o material adsorvente em um processo unitário seguido de sedimentação ou filtração para remoção do adsorvente. Os principais tipos de adsorventes incluem carvão ativado, hidróxido férrico granular e alumina ativada (METCALF, EDDY, 2007).

O processo de adsorção tem sido alvo de muitos estudos nos últimos anos e a investigação de novos materiais adsorventes, tais como as redes metal-orgânicas (MOFs), têm sido vastamente avaliados como alternativas para o tratamento de água e gases (KUMAR, ARASU, 2018).

Neste estudo o material adsorvente em questão é a MOF HKUST-1, uma tecnologia que já vem sendo estudada há algumas décadas e apresenta-se promissora por apresentar eficiência em estudos para remoção de poluentes.

## 2.7 Estruturas metal-orgânicas (MOFs)

No ano de 2009, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) iniciou um projeto intitulado -Coordination polymers and metal-organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines. Tal projeto objetiva orientar a comunidade científica acerca da denominação dessas classes de compostos, onde os polímeros de coordenação têm suas definições mais abrangentes, considerando as redes de coordenação e estruturas metal-orgânicas. O documento define MOF como uma rede de coordenação com a presença de sítios inocupados de ligação (também chamado de vazio em potencial). As estruturas metal-orgânicas (metal organic frameworks – MOFs) são subclasses de polímeros de coordenação, os quais integram as características de seletividade de poros e funcionalidades eletrônicas dos organometálicos (RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014; FLORES, 2015; JOSEPH et al., 2019).

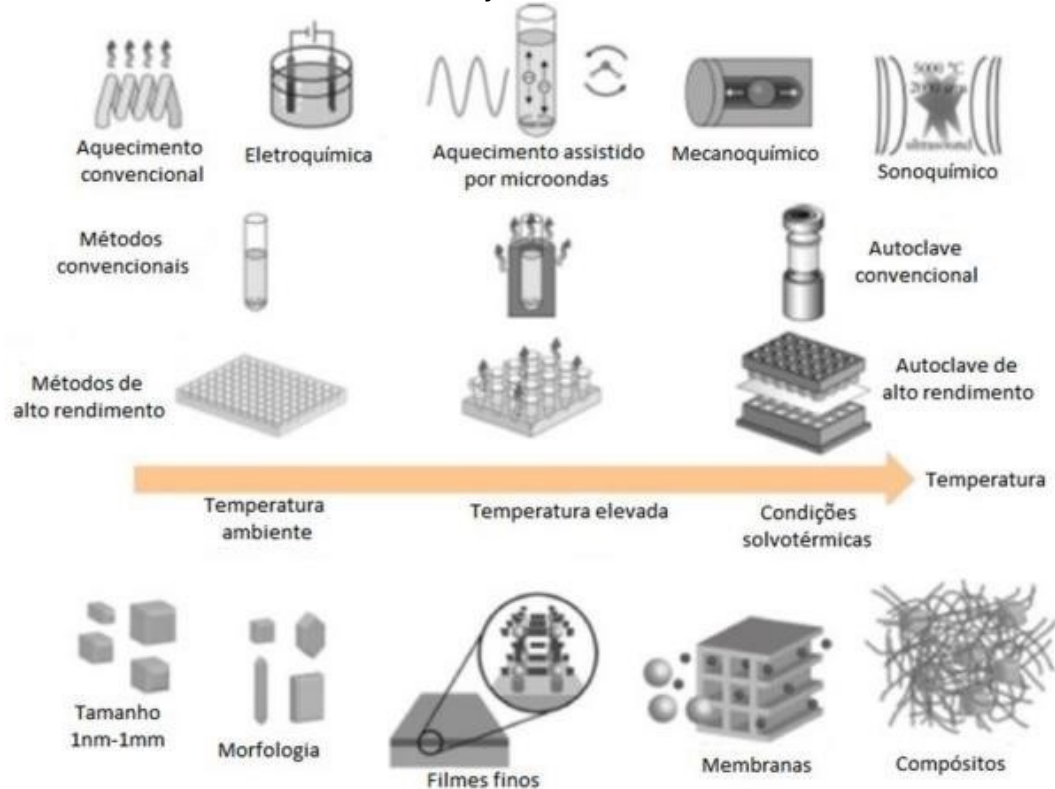
As redes metal-orgânicas (MOFs) destacam-se por associar três propriedades: elevada porosidade, cristalinidade e intensa interação ligante orgânico-metal. Nos últimos 20 anos, inúmeras redes metal-orgânicas (MOFs) foram

estudadas para as mais diversas aplicações incluindo: separação e armazenamento de gases, catálise, sensores, purificação, carreador de fármacos e outros (RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014; FLORES, 2015; JOSEPH et al., 2019).

As MOFs formam uma nova classe de polímeros de coordenação cristalinos, nos quais os centros metálicos, constituídos por átomos metálicos ou por aglomerados de metais, que estão ligados por moléculas orgânicas, originando a formação de compostos poliméricos altamente arranjados, levando a formação de redes multidimensionais (MCKINLAY, et al., 2010; AN et al., 2019) e vem se sobressaindo na campo das pesquisas por apresentarem tamanho elevados dos poros, assim como podem propiciar a adsorção de macromoléculas promovendo a expansão do processo catalítico (SHARMA, FENG, 2019). A seleção do ligante e íons metálicos aplicados na síntese tem influência na rede obtida, sendo possível realizar alterações que refletirão na estrutura porosa como também no sítio ativo, no que se refere às propriedades eletrônicas, depende dessa seleção ou ainda se forem feitas mudanças pós-síntese (FUJITA et al., 2010; RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014).

Por conseguinte, a metodologia de síntese a ser aplicada deve considerar vias mais econômicas, simples e ágeis, como também comercialmente executável; analisando a condição ótima de cinética de cristalização, permitindo nucleação e crescimento almejados. Os métodos de síntese mais praticados, prováveis temperaturas de reação e possíveis produtos estão estabelecidos na Figura 5 (FÁVARO, 2016; JOSEPH et al., 2019).

Figura 5 – Metodologia de sínteses, faixas de temperaturas e reação e tipos de produtos resultantes da reação de síntese de MOFs.



Fonte: Adaptado de Stock, Biswas (2011)

Determinadas redes metal-orgânicas (MOFs) já foram obtidas apenas misturando as soluções em temperatura ambiente, como a ZIF-8, HKUST-1 e MOF-5, sendo a ZIF-8 o que possui a maior estabilidade térmica e química. A ZIF-67, que possui estrutura e aplicações semelhantes ao do ZIF-8, é sintetizada pela mesma rota, apenas mudando os compostos do ligante, que no caso é o 2-metilimidazol, e do metal, sendo este o nitrato de Cobalto hexahidratado (AMARANTE et al., 2016).

Os processos de síntese são divididos em convencionais e não convencionais todos desenvolvidos para propiciar um ambiente físico-químico adequado à coordenação dos ligantes ao centro metálico para a formação da rede metal-orgânica (MOF). Dentre os métodos de síntese conhecidos destacam-se: síntese por difusão lenta, síntese hidro (solvo) termal, ionotermal, livre de solvente (mecanoquímica), síntese à temperatura ambiente, sonoquímica (ultra-som), síntese assistida por micro-ondas, síntese por refluxo sobre pressão ambiente, síntese eletroquímica e por ablação a Laser (SILVA, 2015).

A produção em larga escala de redes metal-orgânicas (MOFs) ainda não foi alcançada e alguns fatores devem ser melhorados para a sua ocorrência, como

custo dos reagentes, formação de intermediários, métodos de remoção de poluentes, disponibilidade de equipamentos, tempo reacional, energia gasta no processo, rendimento reacional, temperatura, pressão e condições de manuseio (SMITH, HOLLIDAY, 2014).

Um meio de resumir a eficiência da síntese é utilizando o valor de STY (space-time yields), que é dado na unidade de  $\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$  e pode ser interpretado como a massa de produto formado por tempo e volume reacional. Podendo ser citados materiais cuja síntese possui um bom valor de STY, como MOF-5, MIL-53, HKUST-1, ZIF-8 e MIL-100 (STOCK, BISWAS, 2012).

A análise das prováveis redes metal-orgânicas (MOFs) sintetizadas costuma utilizar as técnicas de Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Fisissorção de Nitrogênio (BET/BJH), que analisam determinadas propriedades estruturais, como estruturas cristalinas; tamanho e número de poros; grupos funcionais presentes; área superficial total e ativa (TAN et al., 2019).

A nomenclatura das redes metal-orgânicas ainda não possui um sistema oficial, o que faz com que ela ocorra de diferentes modos, como a utilização do nome do autor ou da universidade que fomenta a pesquisa. Entre essas classes de nomenclatura, podem ser citadas as ZIF (Zeolitic-imidazolate Frameworks), RPF (Rare-earth Polymeric Frameworks), IRMOF (Isorecticular Metal–Organic Frameworks), HKUST (Hong-Kong University of Science and Technology), MIL (metallic-intermetallic laminate) e ZMOF (Zeolite-like Metal–Organic Frameworks) (WANG et al., 2019).

Na área de adsorção, o emprego de redes metal-orgânicas se aplica na separação/remoção de um componente químico da mistura líquida/gasosa através da interação entre o adsorvato e o adsorvente, a partir de sítios ativos, e/ou por interação entre o ligante, por meio de grupos funcionais presentes. Enfatiza-se nessa área a utilização de materiais adsorventes na separação de componentes químicos de misturas líquidas, no qual pode ser aplicado aos compostos orgânicos complexos de separação, aos de benzeno, tolueno e xileno da indústria do petróleo, fluidos biológicos, efluentes industriais, entre outras que carecem de tratamentos e materiais específicos para a separação e destinação dos componentes (PIGNATELLO, OLIVEROS, MACKAY, 2006).

A maioria das partículas de redes metal-orgânicas (MOFs) pode ser moldada como monólitos, pellets ou grânulos e posteriormente modificada para equipamentos de descontaminação (JOSEPH et al., 2019)

Na área ambiental, redes metal-orgânicas (MOFs) e nanoadsorventes à base de MOF (MOF-NAs), como Zr-benzenodicarboxilato (UiO-66), Zr-bifenildicarboxilato (UiO-67), metal-benzenotricarboxilato (MIL-100; metal =  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ ), metal-benzenotricarboxilato (MIL-96; metal =  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  ou  $\text{In}^{3+}$ ), Zn-2-metilimidazolato (ZIF-8), MIL-óxido de grafeno-101-(GO), UiO-67/GO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MIL-100(Fe) e uréia-MIL-101(Cr) têm sido amplamente estudados para a remoção de vários compostos desreguladores endócrinos e produtos para cuidados com a pele em água (SCHOENECKER et al.; HASAN, JEON, JHUNG, 2012; AKPINAR, YAZAYDIN, 2017; EMBABY et al.; LIANG, 2018; MORADI et al., 2016; SARKER, SONG, JHUNG, 2018; SEO, KHAN, JHUNG, 2017).

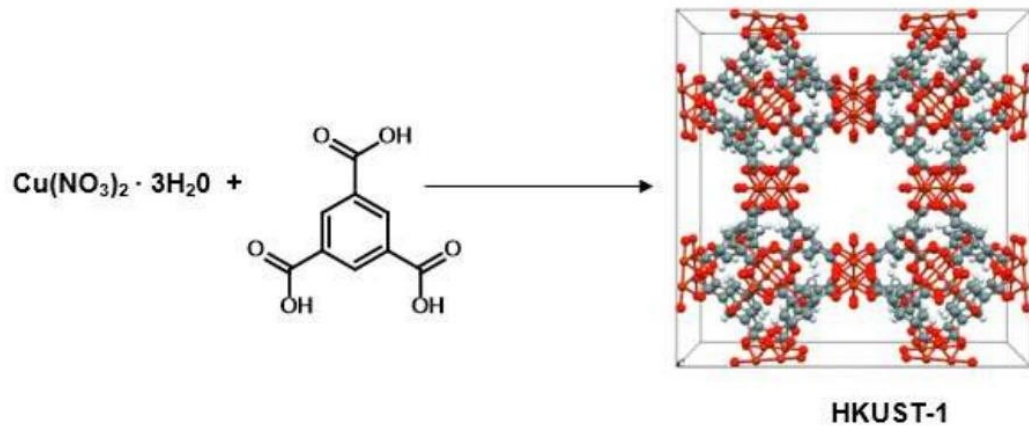
Nos últimos anos, o estudo da remoção de poluentes usando redes metal-orgânicas (MOFs) tem sido focado principalmente em sua estabilidade na água, regeneração e influência na estrutura dos MOFs (BURTCH, JASUJA, WALTON, 2014; ZEBARDAST, FALLAH SHOJAEI, TABATABAEIAN; YANG, et al., 2018).

Muitas vantagens das redes metal-orgânicas (MOFs) os tornam materiais promissores para a remoção de contaminantes da água: (1) alta área de superfície específica (por exemplo, a área de superfície específica do MU-110 é de até 7.000  $\text{m}^2/\text{g}$ ), estrutura espacial ordenada e facilmente poros controláveis; (2) locais de ligação suficientes (como alguns locais de metal insaturados); e (3) a formação de vários grupos funcionais pela introdução de ligantes orgânicos para otimizar e melhorar seu desempenho na remoção de vários poluentes ambientais (LI et al., 2020; SAEED et al., 2022; YE et al.; WANG et al., 2020; GHOSH, 2019).

### 2.7.1 Estruturas metal-orgânicas (MOFs) do tipo HKUST-1

Trata-se de uma rede metal-orgânica (MOF) descrita pela primeira vez no ano de 1999 por Chui e coautores, obtida a partir de uma sal de cobre e o ácido 1,3,5 benzenotricarboxílico, (Figura 6), e recebeu o símbolo HKUST-1 por ser a primeira rede metal-orgânica (MOF) sintetizada na Hong Kong University of Science and Technology (CHUI et al., 1999).

Figura 6 – Obtenção e estrutura da MOF HKUST-1.



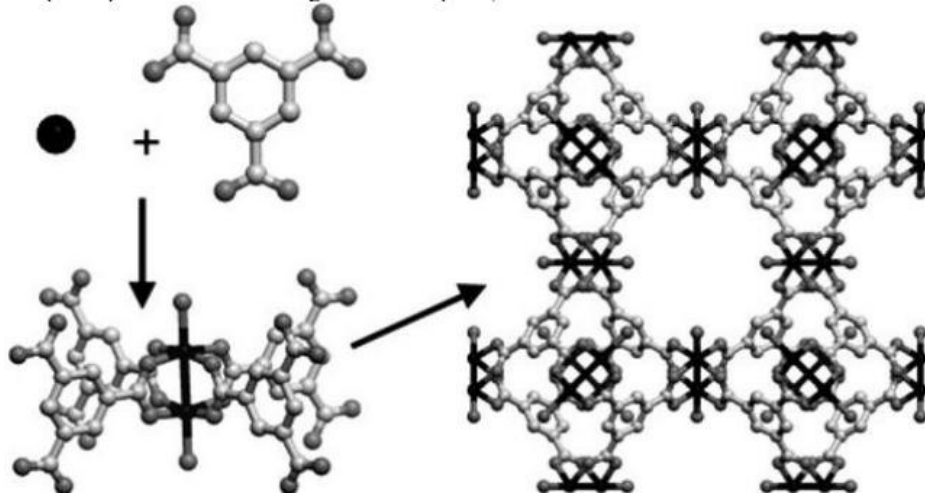
Fonte: YAKOVENKO (2013)

Após os anos 2000, Yaghi e colaboradores propuseram uma metodologia para as redes metal-orgânicas (MOFs) de segunda geração, na qual ao invés de um único íon metálico no vértice da rede, têm-se complexos ou clusters de íons metálicos contendo espaçadores multidentados, aos quais os autores denominaram secondary building units ou unidades de construção secundárias (SBUs) (YAGHI et. al, 2003; EDDAOUDI et. al, 2001; YAGHI, O'KEEFFE, KANATZIDIS, 2000; ROWSELL, YAGHI, 2004).

Na Figura 7, o material é constituído por íons de cobre (II) que formam secondary building units (SBUs) quadradas ( $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ ) do tipo haste-roda (paddlewheel), onde cada íon metálico é coordenado a quatro oxigênios, provenientes do ligante benzeno-1,3,5- tricarboxilato ( $\text{H}_3\text{BTC}$ , ácido trimésico) e moléculas de água nos sítios axiais (BORDIGA et al., 2007).



Figura 7 – Representação esquemática dos blocos de construção da HKUST-1. Dois íons  $\text{Cu}^{2+}$  e quatro ligantes benzeno-1,3,5-tricarboxilato são ligados para dar origem à estrutura 3D final. Moléculas de água ligadas diretamente a  $\text{Cu}^{2+}$  são representadas apenas por um átomo de oxigênio.  $\text{Cu}^{2+}$  é preto; O é cinza escuro e C é cinza claro.

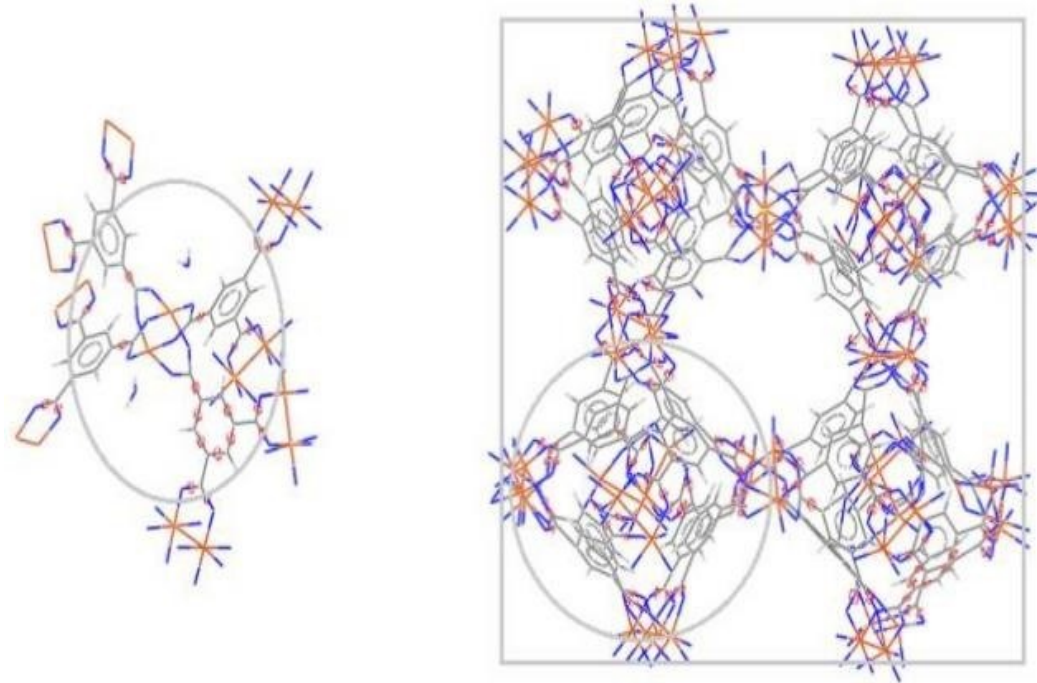


Fonte: BORDIGA et al. (2007)

A estrutura metal-orgânica  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  também chamada de HKUST-1, onde o 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC), derivado do ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico que é usualmente conhecido como ácido trimésico (TMA), tem sido fortemente estudada devido às suas propriedades de especificidade magnética, catálise e adsorção e é um dos primeiros polímeros de coordenação e (SILVA, 2015).

A rede metal-orgânica (MOF) de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  é formada por um centro metálico e um ligante, produzindo uma unidade primária de construção (UPC), conhecida como roda de pás, apresentando um dímero (dois íons cobre (II)) e quatro moléculas do ácido trimésico (TMA). Este dímero unindo a unidade primária de construção (UPC) pelos seus vértices, por sua vez produzem uma unidade secundária de construção (USC), constituindo uma rede em 3D, cristalina, octaédrica. Na unidade primária de construção (UPC), o dímero de cobre é coordenado por quatro ânions carboxilatos do  $\text{BTC}^{3-}$  formando as rodas de pás, como pode ser notado na Figura 8 (SILVA, 2015).

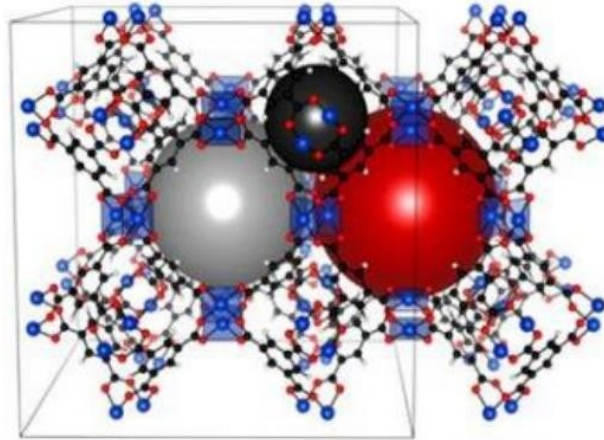
Figura 8 – Representação da roda de pás.



Fonte: Silva (2015)

Uma das características mais importantes dessa estrutura metalorgânica é sua alta porosidade, que varia de 2 a 50 Å em raio, e sua área superficial. Esta rede de coordenação exibe três diferentes topologias de poros que variam seus raios de 5 a 8 Å, e sua alta área superficial é constituída de propriedades magnéticas, devido aos dímeros de cobre (II), que estão coordenados aos ligantes BTC<sup>3-</sup>. Na Figura 9 observa-se a estrutura porosa do [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. Ela possui três tamanhos de poros diferentes, destacado por esferas preta, cinza e vermelha, com seus respectivos raios (SILVA, 2015).

Figura 9 – Representação da estrutura porosa do  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ .



Fonte: SILVA (2015)

O tamanho e a forma dos poros são explicados pelo ligante que é utilizado no momento da síntese, modificando-se esses ligantes orgânicos pode-se ajustar o tamanho dos poros (NASCIMENTO, 2014).

Apresenta boa estabilidade térmica formando um sistema tridimensional (3D) de interseção de grandes poros quadrados o qual permite ser um material promissor para armazenamento de gases, catálise e aplicação como sensores (AUTIE-CASTRO et al., 2015; HAMON, JOLIMAÎTRE, PIRNGRUBER, 2010; LIN et al., 2012; TOYAO et al., 2015).

Schoenecker et al. (2012) investigaram a adsorção de água e subsequente estabilidade de vários MOFs (Mg MOF-74, UiO-66(-NH<sub>2</sub>), HKUST-1, DMOF-1, DMOF-1-NH<sub>2</sub>, UMCM-1) a 90% de umidade relativa. HKUST-1, Mg MOF-74 e UiO-66(-NH<sub>2</sub>) mantiveram boa estabilidade estrutural, enquanto MOFs contendo Zn-COOH (DMOF-1; DMOF1-NH<sub>2</sub> e UMCM-1) perderam completamente sua cristalinidade.

No ano 2016 a rede metal-orgânica (MOF)  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  foi sintetizada e aplicada como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos nos efluentes (Da SILVA, G., et al., 2016). Outros estudos indicaram que o p-nitrofenol (PNP), é um composto fenólico tóxico, que deve ser removido da água para evitar danos ao meio ambiente, ecologia aquática, animais e até seres humanos, foi removido em um estudo pelo o HKUST-1 o qual possui uma capacidade de adsorção de aproximadamente  $400 \text{ mg g}^{-1}$  (LI, 2015), além disso sua aplicação na remoção de íons de metais pesados na água apresentou uma alta capacidade de adsorção ( $714,29 \text{ mg g}^{-1}$ ) para adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$  da água (LI, 2012).

Estes são alguns exemplos que demonstram a versatilidade da rede metal-orgânica (MOF) do tipo HKUST-1 como adsorvente microporoso para poluentes. O desenvolvimento desses materiais porosos, características estruturais, métodos de obtenção e por serem tecnologias promissoras para remediação ambiental, motivaram o estudo deste presente trabalho, demonstrando ter grande potencial de eficiência na adsorção de alguns poluentes oriundos na indústria dermocosmética como o clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH).

## 2.8 Metodologia

### 2.8.1 Materiais e Métodos

Os seguintes reagentes e materiais foram utilizados para realizar este trabalho:

Nitrato de cobre II trihidratado  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , N,N-dimetilformamida (DMF), etanol (99%), ácido trimésico (TMA)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6]$ , clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH)  $[\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}]$ , água deionizada, pipeta de Pasteur, pera, pipeta volumétrica, filtro e papel filtro, espátula, tubos para centrifuga, balança analítica, estufa, centrifuga e tubos para centrifuga.

#### 2.8.1.1 Síntese da MOF HKUST-1

A síntese do composto metal-orgânico HKUST-1 foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Silva (2019) em escala piloto, porém com a inclusão de uma etapa final de troca de solvente para promover a secagem no material.

Primeiramente, foi realizada a preparação das soluções de metal e ligante orgânico. Foi pesado 5,4 kg de nitrato de cobre II trihidratado e completamente solubilizado em 9L de uma mistura de partes volumétricas iguais de N,N-dimetilformamida (DMF) e etanol (99%), sob agitação mecânica. Posteriormente, pesou-se 2,7 kg de ácido trimésico e foi completamente solubilizado em 36L de uma mistura de partes volumétricas iguais de N,N-dimetilformamida (DMF) e etanol (99%), sob agitação mecânica.

Em seguida, as soluções de metal e ligante orgânico foram misturadas e mantidas sob agitação mecânica por 20 minutos para homogeneização. A solução preparada foi então dividida em reatores de vidro com capacidade de 2L e aquecido em estufa na temperatura de 85 °C por 24 h para reação de formação do composto

metal-orgânico (MOF). Após a síntese térmica, foi realizada filtração e pré-secagem do sólido azul recuperado para remoção de parte dos solventes na temperatura de 80 °C durante 5 h. A seguir, realizou-se um procedimento de troca de solvente para retirada da N,N-dimetilformamida (DMF) (solvente menos volátil) dos poros do MOF por meio da lavagem com etanol (99%), com a finalidade de diminuir a temperatura de secagem do composto obtido.

O procedimento de troca de solvente foi realizado durante seis dias adicionando um volume total de 45L de etanol em um recipiente contendo o MOF sintetizado e, posteriormente, recuperou-se o composto por decantação e filtração.

A síntese do composto metal-orgânico HKUST-1 foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Silva (2019) em escala piloto, porém com a inclusão de uma etapa final de troca de solvente para promover a secagem no material.

Logo, o procedimento de troca de solvente foi realizado durante seis dias adicionando um volume total de 45L de etanol em um recipiente contendo o MOF sintetizado e, posteriormente, recuperou-se o composto por decantação e filtração.

#### 2.8.1.2 Caracterização da MOF HKUST-1

Existem várias técnicas que podem ser usadas para a caracterização de redes metal-orgânicas (MOFs), a maioria dos quais relacionados à análise de superficial e estrutural, como difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. A difração de raios X está envolvida na primeira etapa de validação da síntese da rede metal-orgânica, ou seja, uma indicação de que a estrutura selecionada foi gerada. Além do mais, permite verificar a estabilidade da estrutura do composto e seu aumento ou diminuição da cristalinidade (YOUNAS et al., 2019).

##### 2.8.1.2.1 Difração de raios X

A rede metal-orgânica HKUST-1 produzida foi caracterizada por meio da difração de raios-X utilizando equipamento da marca Shimadzu (XRD 7000) variando entre 5° e 35° (2theta), com fonte de cobre e velocidade de 2 theta graus/min.

Nesse método de análise, o pico de difração de maior intensidade é usado para prever a distância entre planos de cristal consecutivos. Utilizando a equação de Bragg (1913), a distância pode ser calculada como:

Onde:

- = distância interplanar;
- = ângulo de espalhamento;
- = um número inteiro;
- = comprimento de onda dos raios X incidentes.

Para a equação de Bragg, Lo e seus colaboradores (2018) delineiam como essa equação é empregada:

-Basicamente, os raios X irradiados são espalhados pelos elétrons ao redor de um átomo. Em ângulos  $2\theta$  baixos, o coeficiente de espalhamento para um átomo é aproximadamente proporcional ao número de elétrons. Portanto, os átomos leves são dispersores de raios X fracos, ao mesmo tempo, os átomos pesados são dispersores de raios X fortes. Em contraste, em ângulos  $2\theta$  altos, o coeficiente de espalhamento diminui rapidamente porque os raios X são parcialmente interferidos longe do ângulo de incidência do feixe. Conseqüentemente, há uma diminuição geral da intensidade do pico de Bragg. (LO, YE, TSANG, 2018)

#### 2.8.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura permite ao pesquisador conhecer as características morfológicas do material sintetizado. Além disso, é possível averiguar quando ocorrem mudanças na morfologia e/ou diâmetro dos cristais, no método de síntese ou adições durante a síntese, como o uso de moduladores no ligante (THOMAS et al., 2017).

Para a análise morfológica utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, Quanta 250, da Universidade Politécnica da Catalunha. Foram obtidas imagens da MOF HKUST-1 antes e depois do processo de adsorção.

As amostras foram presas em um suporte, stub, por uma fita de carbono e, em seguida, metalizadas com ouro. Uma vez metalizadas as amostras foram levadas até o campo de leitura para análise. As imagens obtidas foram utilizadas para determinar a morfologia das redes metal-orgânicas.

#### 2.8.1.2.3 Análise termogravimétrica

A análise da estabilidade térmica da HKUST-1 foi realizada com a finalidade de analisar o comportamento térmico da MOF obtida, sendo realizadas análises com o equipamento de análise termogravimétrica, Shimatzu TG50, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana. O método empregado apresentava velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , faixa de temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de argônio (Ar).

#### 2.8.1.2.4 Determinação das propriedades texturais da MOF HKUST-1

As propriedades texturais da MOF HKUST-1, tais como a área específica e o volume de poros, foram determinadas por meio da análise de fisissorção de nitrogênio à 77K, com posterior ajuste da isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A análise foi realizada usando o equipamento Novatouch LX2 – QuantaChrome.

#### 2.8.1.2.5 Estudo da adsorção usando MOF HKUST-1

Para o estudo cinético da MOF HKUST-1 sintetizada, o modelo de isoterma de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi o empregado para a obtenção da área dos compostos, visto que este é muito utilizado na determinação das características de um composto a ser empregado como um material adsorvente e sua adsorção ocorre em múltiplas camadas (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938).

A fim de avaliar a propriedade adsorviva da MOF HKUST-1 em meio aquoso de clorohidróxido ou cloridrato de alumínio (ACH), foram preparadas dispersões de 1,0 g de MOF HKUST-1 em duas diferentes soluções aquosas do ativo, com concentrações de 70 mg/L (Solução 1) e 140 mg/L (Solução 2), deixadas por 15h para que se tenha a saturação da adsorção da substância.

Para a realização do estudo cinético, cinco frascos contendo 100 mL de ambas as concentrações citadas anteriormente foram mantidos sob agitação mecânica na Incubadora Shaker SL – 222, sendo retirados em diferentes tempos (15; 30; 60; 120 e 240 min). Posteriormente, foi realizadas centrifugação e filtragem em papel filtro das amostras para separação da MOF e coleta da solução resultante.

Alíquotas da solução resultante em cada um dos pontos estudados foram analisadas por espectrometria de absorção atômica, em iCE 3000 Series AAS

(Thermo Scientific), com o objetivo de determinar a concentração de alumínio em cada uma das amostras.

### 3. Resultados e Discussões

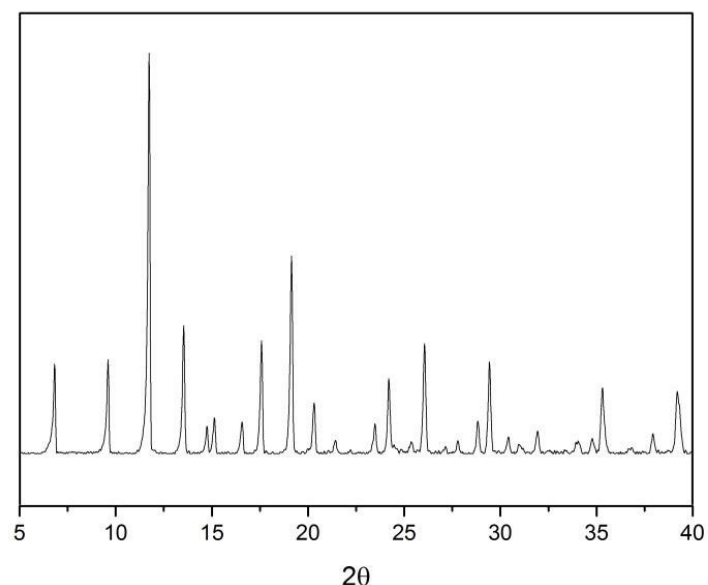
Ao final do processo de síntese, o composto obtido foi seco por 24 h em temperatura ambiente, sendo obtidos 6696,3 g do composto final MOF HKUST-1, apresentando um rendimento de  $82,67 \pm 3,29\%$ , valor este próximo ao encontrado na literatura de 89,4% (AI-JANABI et al., 2015), 80% (BIEMMI et al., 2009), 60% (WANG et al., 2003).

No entanto, estes trabalhos apresentam uma produção próxima de 1g, enquanto este trabalho produziu em escala piloto e em temperatura inferior a utilizada por estes autores. Fator este que impacta diretamente no gasto energético e produção de CO<sub>2</sub>, mostrando assim como uma alternativa mais sustentável em relação ao viés energético.

#### 3.1 Difração de raios X

A MOF HKUST-1 sintetizada foi analisada pelo método difração de raios X, apresentado os resultados na Figura 10.

Figura 10 – Difratoograma da amostra de MOF HKUST-1.



Fonte: Autora (2023)

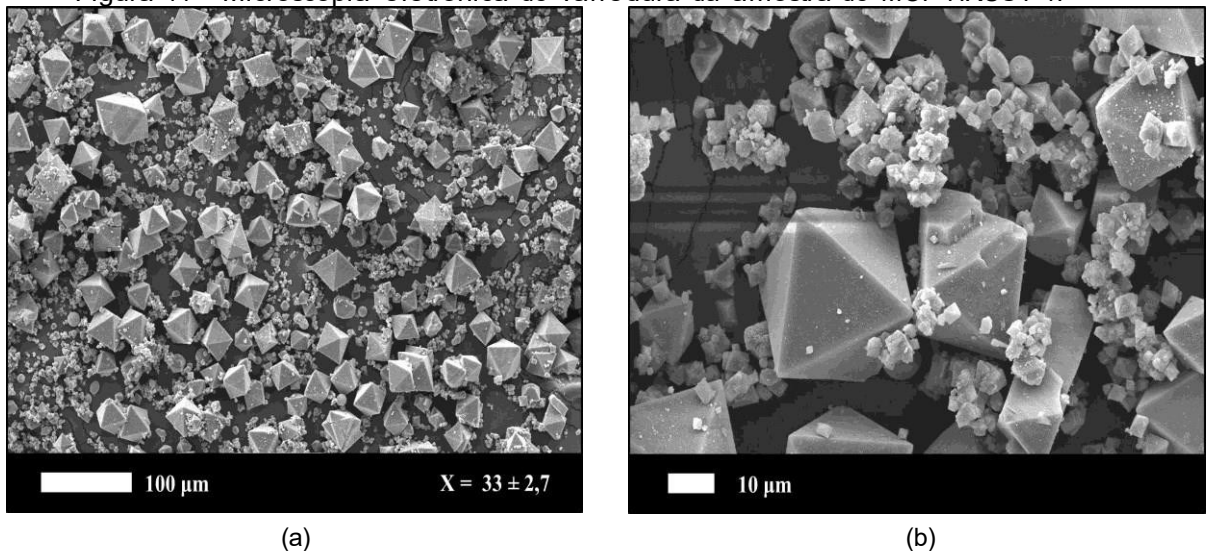


Como mostrado na Figura 10, os sinais de difração condizem com os difratogramas de raios X dos MOFs relatados na literatura e aponta que a rota de síntese destes compostos foi executada com sucesso, pois os picos de difração são bem definidos e nítidos, significando que a amostra HKUST-1 é um material muito cristalino (LOERA-SERNA et al., 2012; YAN et al., 2014; CAMPELLO et al., 2015; SERRE et al., 2004).

### 3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica do MOF HKUST-1 sintetizado realizado por microscopia de varredura após ativação térmica dos poros está apresentada na Figura 11 e 12. A Figura 11 apresenta uma micrografia de aumento de 1.000 vezes e a Figura 12 um aumento de 10.000 vezes para melhor observação da morfologia octaédrica dos cristais dessa MOF, sendo obtido sucesso na síntese e a qual está conforme descrito na literatura (CHUI et al., 1999; PETIT, BANDOSZ, 2009).

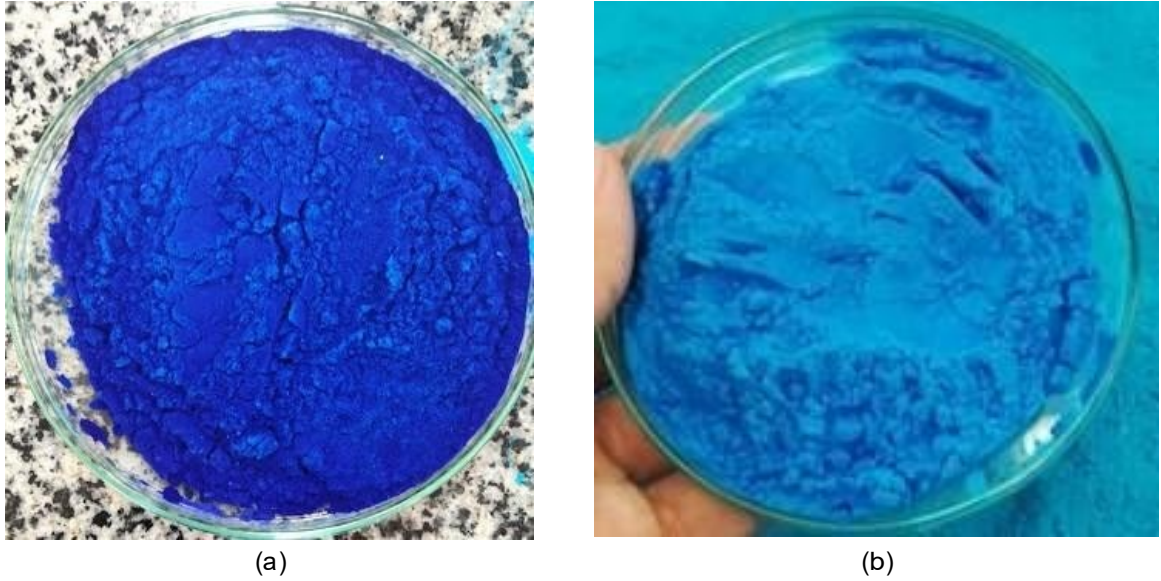
Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra de MOF HKUST-1.



Fonte: Autora (2023)

Essa mudança na coloração do material, de acordo com Toyao et al. (2015), de azul escuro para azul turquesa é um indício da formação do HKUST-1, confirmando mais uma vez a eficiência do processo em produzir grandes quantidades de MOF HKUST-1.

Figura 12 – Coloração do: (a) material precursor da HKUST-1 antes da síntese e (b) material sintetizado

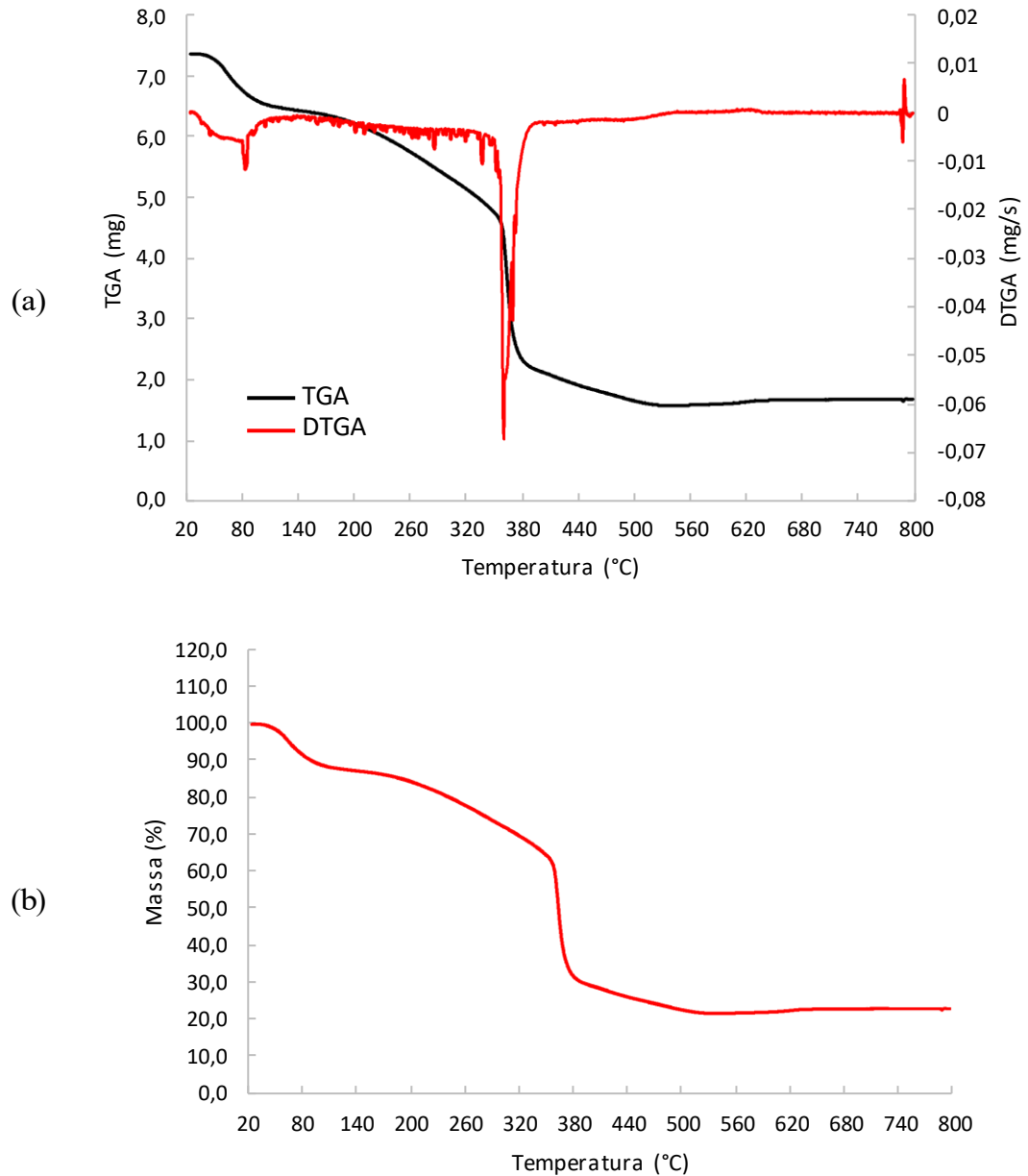


Fonte: Autora (2023)

### 3.3 Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para averiguar o comportamento térmico da HKUST-1 e examinar as faixas de temperatura que provocam a decomposição do composto, realizada na faixa de 20 a 800 °C. Observa-se na Figura 13 a presença de 2 estágios de perda de massa bem definidos na estrutura da HKUST-1, comportamento similar ao encontrado por Lin et al (2015). O primeiro estágio ocorreu em aproximadamente 105,11°C, representando 11,38% de perda de massa, valor correspondente a perda da massa de água residual presente na HKUST-1 (LIS et al., 2019).

Figura 13 – (a) Análise termogravimétrica (TGA e DTGA) e (b) diminuição mássica da amostra de MOF HKUST-1



Fonte: Autora (2023)

Já o segundo estágio representa a degradação da HKUST-1, que se inicia próximo de 350,87°C finalizando em aproximadamente 403,25°C mostrando a estabilidade térmica do material devido a sua interação estrutural e sua cristalinidade no DRX. Esse resultado, de acordo com a Figura 13 (b), representa uma perda de massa de aproximadamente 35,51%, que se assemelham aos resultados de Lin e Hsieh (2015), Azhar et al. (2016) e, Cao et al. (2014), reforçando o indício de formação do HKUST-1 no presente trabalho.

### 3.4 Área específica

O tamanho dos poros e a área são propriedades importantes para aplicações de adsorção. A área obtida pelo método BET é mostrada na Tabela 3. A área relatada na literatura varia de 400 a 1800 m<sup>2</sup>/g, enquanto a maioria está dentro da faixa de 700–1000 m<sup>2</sup>/g, tornando-os materiais com várias aplicações devido o tamanho do poro, constituição química e cristalinidade (FURUKAWA et al., 2010; LIANG et al., 2017; CHEN et al., 2018).

Tabela 3. Áreas e volumes de poros da MOF HKUST-1.

MOF	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área DFT (m <sup>2</sup> /g)
HKUST-1	965,203	2373,676

Fonte: Autora (2023)

Dessa forma, os resultados obtidos evidenciam uma elevada área e volume de poro desses materiais, que lhes conferem capacidade para adsorção dos ativos, como é o caso do trabalho desenvolvido.

### 3.5 Dessorção

Foram construídos os gráficos de cinética de adsorção, Figura 14, para cada uma das soluções estudadas para determinação da capacidade de carregamento da HKUST-1 com o ativo clorohidróxido de alumínio, a partir dos dados apresentados na Tabela 4. A Figura 15 mostra a HKUST-1 após o processo de adsorção.

Tabela 4. Dados da concentração de alumínio adsorvida pelo tempo de agitação da amostra para as soluções 1 e 2.

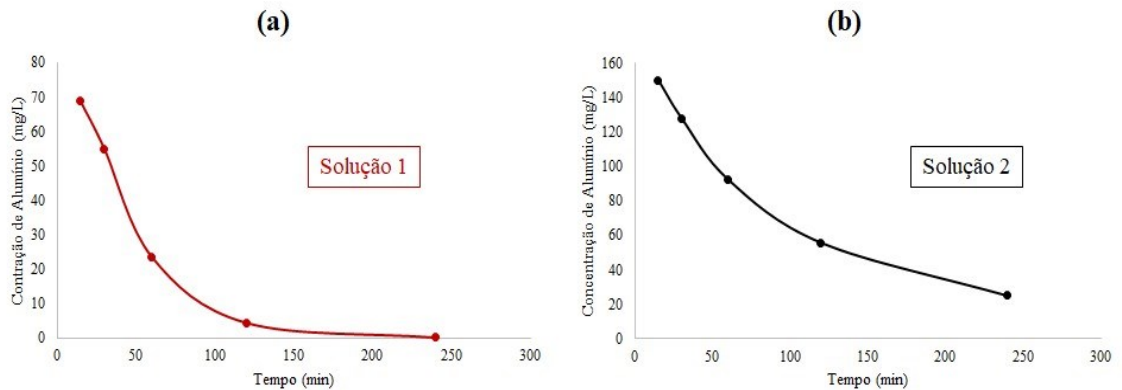
Tempo de agitação (min)	Concentração de alumínio adsorvido 1 (mg/L)	Concentração de alumínio adsorvido 2 (mg/L)
15	68,7622	150,1506
30	54,9865	128,0292
60	23,6868	92,4422
120	4,5188	55,7968
240	0,2336	25,1408

Fonte: Autora (2023)

Por conseguinte, analisando as curvas cinéticas obtidas na Figura 14, nota-se que para a solução 1, o tempo de agitação de 240 minutos foi considerável para esgotar a quantidade de alumínio na MOF, ou seja, 99,67% do alumínio presente foi

dessorvido pela MOF HKUST-1. Já o experimento realizado na concentração de 140 g/L, a MOF dessorveu 82,76% do clorohidróxido adsorvido.

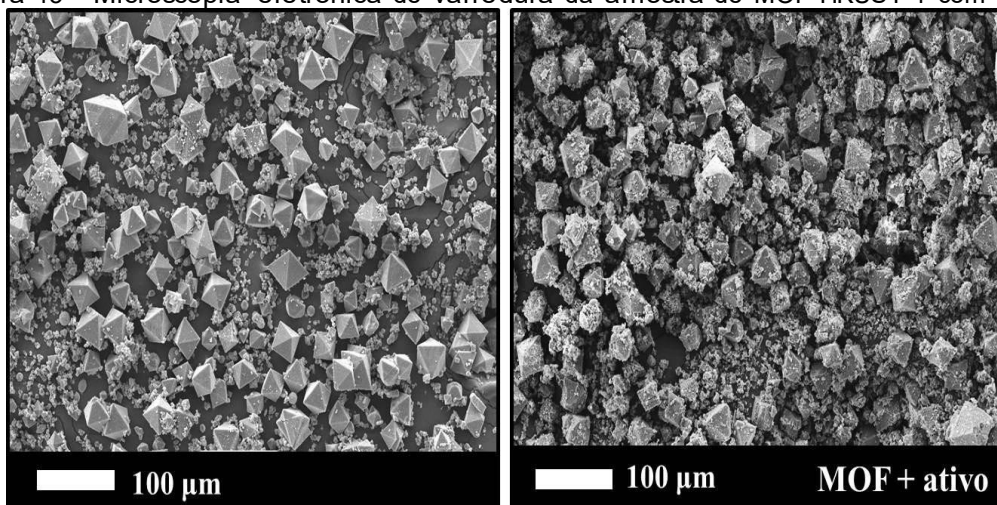
Figura 14 – Curva cinética da concentração de alumínio adsorvida pela HKUST-1 utilizando a (a) Solução 1 e (b) Solução 2.



Fonte: Autora (2023)

Esse resultado indica que a MOF HKUST-1 sintetizada pode ser utilizada em processo de adsorção, sofrer a dessorção e ser reinserida no processo, ou seja, utilizar em vários ciclos. Essa é uma das principais preocupações em sistemas de adsorção que buscam viabilidade técnica e econômica.

Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra de MOF HKUST-1 com ativo.



Fonte: Autora (2023)

Além disso, é importante comparar os resultados com as resoluções CONAMA. Em seu Artigo 16, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece que

-As águas residuárias não devem causar ou ter potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente e em seu Artigo 34, parágrafo 5º é estabelecido valores máximos de composição de algumas substâncias no lançamento de efluentes, como o processo de adsorção retira todo clorohidróxido de alumínio, este consegue atender a resolução.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi estudada a síntese da rede metal-orgânica HKUST-1 empregando o método solvotérmico para a remoção do clorohidróxido de alumínio, substância esta que estava presente em uma solução sintética contendo clorohidróxido de alumínio em sua composição, pois o mesmo trata-se de um poluente presente em efluentes da indústria dermocosmética.

Foi usado o modelo de isoterma BET para sugerir propriedades texturais, como área específica e volume de poros para aplicação desse material como adsorvente posteriormente.

Após sintetizar a MOF HKUST-1, as análises realizadas apontaram que o material sintetizado correspondia à estrutura de uma rede metal-orgânica, podendo ser utilizado como material adsorvente e o mesmo indicou nos testes realizados ser um material muito promissor para processos cíclicos na reutilização do adsorvente, sendo um material simples para obtenção e capaz de ser implantado em escala industrial futuramente, uma vez que o mesmo foi sintetizado em escala piloto.

Em suma, o processo de adsorção se mostrou eficiente na retirada da substância poluidora, conseqüentemente atendendo a legislação brasileira como apresentado. A retirada de substâncias poluidoras de efluentes que serão depositados em corpos hídricos por indústrias é de grande importância para que se possa manter o equilíbrio ambiental e um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) apresentado pela Organização da Nações Unidas (ONU).

## REFERÊNCIAS

- ABIDEMI, B. L. et al. Treatment technologies for wastewater from cosmetic industry—A review. *Int J Chem Biomol S*, v. 4, n. 4, p. 69-80, 2018.
- ABIHPEC. A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos: essencial para o Brasil. Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC, 2019. Disponível em: < <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2019-2/> > Acesso em fevereiro de 2023.
- ABIHPEC. A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos: essencial para o Brasil. Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC, 2023. Disponível em: [https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2023/01/Panorama\\_do\\_Setor\\_Atualizado\\_15.02.23.pdf](https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2023/01/Panorama_do_Setor_Atualizado_15.02.23.pdf). Acesso em fevereiro de 2023.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-9800 – Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987.
- ACEVEDO, B. et al. Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal. *Fuel*, v. 151, p. 83-90, 2015.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 14-24, 2005.
- AKPINAR, I.; YAZAYDIN, A. O. Rapid and efficient removal of carbamazepine from water by UiO-67. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 51, p. 15122-15130, 2017.
- ALIBABAEI, L. et al. Visible photoelectrochemical water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in a dye-sensitized photoelectrosynthesis cell. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 112, n. 19, p. 5899-5902, 2015.
- ALLEY, R. et al. Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Summary for Policymakers. IPCC Secretariat, Geneva, Switzerland. 21p, 2007.
- AL-JANABI, N. et al. Mapping the Cu-BTC metal–organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO<sub>2</sub> adsorption from flue gases. *Chemical Engineering Journal*, v. 281, p. 669-677, 2015.
- AL-HAMADANI, Y. A. J et al. Sonocatalytic degradation coupled with single-walled carbon nanotubes for removal of ibuprofen and sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Science*, v. 162, p. 300-308, 2017.
- ALMEIDA, F. S. C. de et al. Determinação das condições operacionais para o tratamento terciário de efluente frigorífico pelo processo integrado Fenton Coagulação. *Revista Ambiente & Água*, v. 10, p. 565-573, 2015.



ALVES, S. S. Conservação e reúso de água em indústria de cosméticos: estudo de caso da Natura Cosméticos. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

AMARANTE, S. F. et al. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. *Scientia Plena*, v. 12, n. 5, 2016.

AMBERG, N.; FOGARASSY, C. Comportamento do consumidor verde no mercado de cosméticos. *Recursos*, v. 8, n. 3, pág. 137, 2019.

AN, H. et al. Incorporation of biomolecules in metal-organic frameworks for advanced applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 384, p. 90-106, 2019.

AUGUSTOS DE LEMOS CHERNICHARO, C.; VON SPERLING, M.. Biological wastewater treatment in warm climate regions. IWA publishing, 2005.

AUTIE-CASTRO, G. et al. Cu-BTC and Fe-BTC metal-organic frameworks: Role of the materials structural features on their performance for volatile hydrocarbons separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 481, p. 351-357, 2015.

AWAD, A. M. et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, v. 228, p. 115719, 2019.

AZHAR, M. R. et al. One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. *Journal of colloid and interface science*, v. 490, p. 685-694, 2017.

BASTOS, A. de C. Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1, 3, 4-tiadiazol-2-tiol. 2015.

BAUMANN, L.. How to use oral and topical cosmeceuticals to prevent and treat skin aging. *Facial Plastic Surgery Clinics*, v. 26, n. 4, p. 407-413, 2018.

BAUTISTA, P. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *Catalysis Today*, v. 151, n. 1-2, p. 148-152, 2010.

BHADRA, B. N.; JHUNG, S. H.. Adsorptive removal of wide range of pharmaceuticals and personal care products from water using bio-MOF-1 derived porous carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 270, p. 102-108, 2018.

BIEMMI, E. et al. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1-2, p. 111-117, 2009.

BIESTERBOS, J. W.H. et al. Usage patterns of personal care products: important factors for exposure assessment. *Food and chemical toxicology*, v. 55, p. 8-17, 2013.

BOCCA, B. et al. Toxic metals contained in cosmetics: a status report. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 68, n. 3, p. 447-467, 2014.

BORDIGA, S. et al. Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 21, p. 2676-2685, 2007.

BOROWSKA, S.; BRZÓSKA, M. M. Metals in cosmetics: implications for human health. *Journal of applied toxicology*, v. 35, n. 6, p. 551-572, 2015.

BRAGG, W. H. The Reflection of X-rays by Crystals.(II.). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 89, n. 610, p. 246-248, 1913.

BRANDT, F. S.; CAZZANIGA, A.; HANN, M.I. Cosmeceuticals: current trends and market analysis. In: *Seminars in cutaneous medicine and surgery*. WB Saunders, 2011. p. 141-143.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução RDC nº. 07, de 10 de fevereiro de 2015. Dispõe sobre os requisitos técnicos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo*, Brasília, DF, 11 fev 2015.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. *Diário Oficial da União: seção1*, Brasília, DF, p. 89-91, 2011.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, v. 82, n. 11, p. 1518-1532, 2011.

BRETAGNE, A et al. The mechanism of eccrine sweat pore plugging by aluminium salts using microfluidics combined with small angle X-ray scattering. *Soft Matter*, v. 13, n. 20, p. 3812-3821, 2017.

BURTCH, N. C.; JASUJA, H.; WALTON, K. S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks. *Chemical reviews*, v. 114, n. 20, p. 10575-10612, 2014.

BUTOVA, V. V. et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, v. 85, n. 3, p. 280, 2016.

CAMPELLO, S. L. et al. Laser ablation: a new technique for the preparation of metal-organic frameworks Cu<sub>3</sub> (BTC) 2 (H<sub>2</sub>O) 3. *Materials Letters*, v. 148, p. 200-203, 2015.

CAO, Y. et al. Alkali metal cation doping of metal-organic framework for enhancing carbon dioxide adsorption capacity. *Journal of energy chemistry*, v. 23, n. 4, p. 468-474, 2014.

CARVALHO, K. Q. de; PASSIG, F. H.; KREUTZ, C.. *Tratamento de efluentes*. 2016.

CASEY, W. H. Large aqueous aluminum hydroxide molecules. *Chemical reviews*, v. 106, n. 1, p. 1-16, 2006.

- CASSANI, S.; GRAMATICA, P. Identification of potential PBT behavior of personal care products by structural approaches. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 1, p. 19-27, 2015.
- CASSINI, A. S. Estudo de processos alternativos no pré-tratamento de efluentes provenientes da produção de isolados protéicos. 2008.
- CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes industriais. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda, p. 349-352, 2009.
- CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes industriais. 3ª. ed., ampliada. São Paulo: Engenho, 2016.
- CAVINATO, M. *Cosmetics and cosmeceuticals*. 2020.
- CHEN, X. et al. Functional PVDF ultrafiltration membrane for Tetrabromobisphenol-A (TBBPA) removal with high water recovery. *Water research*, v. 181, p. 115952, 2020.
- CHEN, X.; HUANG, W.; ZHANG, B. Perspectives on Surface Functionalization of Polymeric Membranes with Metal and Metal-Oxide Nanoparticles for Water/Wastewater Treatment. 2022.
- CHEN, Y. et al. High efficiency synthesis of HKUST-1 under mild conditions with high BET surface area and CO<sub>2</sub> uptake capacity. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 28, n. 5, p. 584-589, 2018.
- CHEN, Z. et al. Evaluation of Al<sub>30</sub> polynuclear species in polyaluminum solutions as coagulant for water treatment. *Chemosphere*, v. 64, n. 6, p. 912-918, 2006.
- CHEVILLOTTE, G. et al. Exposure method development for risk assessment to cosmetic products using a standard composition. *Food and chemical toxicology*, v. 68, p. 108-116, 2014.
- CHOUDHARY, A. K.; KUMAR, S.; SHARMA, C. Removal of chloro-organics and color from pulp and paper mill wastewater by polyaluminium chloride as coagulant. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n. 3, p. 697-708, 2015.
- CHUI, S. S.Y. et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub> (TMA) 2 (H<sub>2</sub>O) 3] n. *Science*, v. 283, n. 5405, p. 1148-1150, 1999.
- COELHO, G. F. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences, Umuarama*, v. 3, p. 291-317, 2014.
- CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA – IV REGIÃO. História dos Cosméticos. Química Viva. Disponível em: <<https://www.crq4.org.br/historiadoscsmeticosquimicaviva>> Acesso em fevereiro de 2023.
- DA COSTA, W. K. O. C. et al. Direct analysis of deodorants for determination of metals by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, v. 155, p. 247-252, 2018.

- DA SILVA, B. P. et al. Isotermas de adsorção de íons cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) em materiais celulósicos. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 2, n. 3, p. 132-145, 2016.
- DA SILVA, G. G. et al. Sonoelectrochemical synthesis of metal-organic frameworks. *Synthetic Metals*, v. 220, p. 369-373, 2016.
- DARBRE, P. D. Aluminium and the human breast. *Morphologie*, v. 100, n. 329, p. 65-74, 2016.
- DE MENEZES, I. S.; MENDONÇA, L. C.. Avaliação do tratamento preliminar da estação de tratamento de efluentes do campus de São Cristóvão da Universidade Federal de Sergipe. *Scientia Plena*, v. 13, n. 10, 2017.
- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química nova*, v. 34, p. 764-770, 2011.
- DECOSTE, J. B. et al. Metal-organic frameworks for oxygen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 51, p. 14092-14095, 2014.
- DIAS, E. M.; PETIT, C. Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: a review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 45, p. 22484-22506, 2015.
- DILARRI, G. et al. Removal of dye toxicity from an aqueous solution using an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* (Meyen). *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, p. 1-11, 2016.
- DRAELOS, Z. D. Cosmeceuticals: efficacy and influence on skin tone. *Dermatologic clinics*, v. 32, n. 2, p. 137-143, 2014.
- EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A. E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging contaminants*, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017.
- EBRAHIEM, E.; AL-MAGHRABI, M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S1674-S1679, 2017.
- EDDAOUDI, M. et al. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of chemical research*, v. 34, n. 4, p. 319-330, 2001.
- EDZWALD, J. K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology*, v. 27, n. 11, p. 21-35, 1993.
- EMBABY, M. S. et al. The adsorptive properties of UiO-66 towards organic dyes: A record adsorption capacity for the anionic dye Alizarin Red S. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 4, p. 731-739, 2018.
- ERNSTOFF, A. S. et al. Multi-pathway exposure modeling of chemicals in cosmetics with application to shampoo. *Environment international*, v. 92, p. 87-96, 2016.

EXLEY, C. Does antiperspirant use increase the risk of aluminium-related disease, including Alzheimer's disease?. *Molecular Medicine Today*, v. 4, n. 3, p. 107-109, 1998.

FAKRI, S.; AL AZZAWI, A.; AL TAWIL, N. Antiperspirant use as a risk factor for breast cancer in Iraq. *EMHJ-Eastern Mediterranean Health Journal*, 12 (3-4), 478-482, 2006, 2006.

FALLAH, Z. et al. Toxicity and remediation of pharmaceuticals and pesticides using metal oxides and carbon nanomaterials. *Chemosphere*, v. 275, p. 130055, 2021.

FÁVARO, Marcelo Alves. Síntese e caracterização da MOF NH<sub>2</sub>-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel. 2016.

FEETHAM, H. J. et al. Skin care and cosmeceuticals: Attitudes and trends among trainees and educators. *Journal of Cosmetic Dermatology*, v. 17, n. 2, p. 220-226, 2018.

FERREIRA, P. C. et al. Alumínio como fator de risco para a doença de Alzheimer. *Revista Latino-Americana de Enfermagem*, v. 16, p. 151-157, 2008.

FICHEUX, A. S. et al. Consumption of cosmetic products by the French population. First part: frequency data. *Food and Chemical Toxicology*, v. 78, p. 159-169, 2015.

FICHEUX, A. S. et al. Probabilistic assessment of exposure to hair cosmetic products by the French population. *Food and Chemical Toxicology*, v. 92, p. 205-216, 2016a. FICHEUX, A. S. et al. Consumption of cosmetic products by the French population second part: amount data. *Food and Chemical Toxicology*, v. 90, p. 130-141, 2016b.

FITZGERALD, J. J.; ROSENBERG, A. H. Chemistry of aluminum chlorohydrate and activated aluminum chlorohydrates. *Cosmetic Science and Technology Series*, p. 83-136, 1999.

FLAREND, R. et al. A preliminary study of the dermal absorption of aluminium from antiperspirants using aluminium-26. *Food and chemical toxicology*, v. 39, n. 2, p. 163-168, 2001.

FLORES, L. S. Síntese, caracterização e estrutura cristalina de redes metalorgânicas com ligantes mistos N- e O- doadores. 2015. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG. 2015.

FONSECA, A. F. S.; GUERRA, M. N. A. Uso de cosmecêuticos no rejuvenescimento facial. 2020.

FRANQUILINO, E. Produtos de Higiene. Edição Temática 2009 Tecnopress. Editora LTDA. Disponível em: <<https://cosmetoguia.com.br/article/read/area/IND/id/308/#1>> Acesso em fevereiro de 2023.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907.

- FREYRIA, F. S.; GEOBALDO, F.; BONELLI, B. Nanomaterials for the abatement of pharmaceuticals and personal care products from wastewater. *Applied Sciences*, v. 8, n. 2, p. 170, 2018.
- FRIHA, I. et al. Treatment of cosmetic industry wastewater by submerged membrane bioreactor with consideration of microbial community dynamics. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 88, p. 125-133, 2014.
- FUJITA, M.. From hofmann complexes to organic coordination networks. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, p. 1-35, 2010.
- FURRER, G. et al. The origin of aluminum flocs in polluted streams. *Science*, v. 297, n. 5590, p. 2245-2247, 2002.
- FURUKAWA, H. et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, v. 329, n. 5990, p. 424-428, 2010.
- GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. Cosméticos: a química da beleza. *Coordenação central de educação a distância*, v. 1, p. 38-4, 2011.
- GANYU, S. O. et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 891-914, 2015.
- GAO, P. et al. Bioaccessible trace metals in lip cosmetics and their health risks to female consumers. *Environmental Pollution*, v. 238, p. 554-561, 2018.
- GARCIA-HIDALGO, E. et al. Use-patterns of personal care and household cleaning products in Switzerland. *Food and chemical toxicology*, v. 99, p. 24-39, 2017.
- GARRIDO-CARDENAS, J. A. et al. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 1, p. 170, 2020.
- GHAFFARI, H. R. et al. Linear and nonlinear two-parameter adsorption isotherm modeling: a case-study. *Int. J. Eng. Sci*, v. 6, n. 9, p. 01-11, 2017.
- GHOSH, S. K. (Ed.). *Metal-organic frameworks (MOFs) for environmental applications*. Elsevier, 2019.
- GOMES, R. K.; DAMAZIO, M. G. *Cosmetologia: descomplicando os princípios ativos* 4<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Médica Paulista, 2013.
- GOMEZ-BERRADA, M. P. et al. Consumption and exposure assessment to sunscreen products: A key point for safety assessment. *Food and Chemical Toxicology*, v. 114, p. 170-179, 2018.
- GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.
- HAMON, L.; JOLIMAÎTRE, E.; PIRNGRUBER, G. D. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> separation by adsorption using Cu-BTC metal-organic framework. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 16, p. 7497-7503, 2010.

- HASAN, Z.; JEON, J.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of naproxen and clofibrac acid from water using metal-organic frameworks. *Journal of hazardous materials*, v. 209, p. 151-157, 2012.
- HO, Y. S.; MCKAY, G.. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
- HORCAJADA, P. et al. Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews*, v. 112, n. 2, p. 1232-1268, 2012.
- HOSP, C.; HAMM, H. Safety of available and emerging drug therapies for hyperhidrosis. *Expert Opinion on Drug Safety*, v. 16, n. 9, p. 1039-1049, 2017.
- HUANG, P. C. et al. Characterization of phthalates exposure and risk for cosmetics and perfume sales clerks. *Environmental Pollution*, v. 233, p. 577-587, 2018.
- HUSEIN EL HADMED, H.; CASTILLO, R. F. Cosmeceuticals: peptides, proteins, and growth factors. *Journal of cosmetic dermatology*, v. 15, n. 4, p. 514-519, 2016.
- IBRAHIM, A. O. et al. Adsorptive removal of different pollutants using metal-organic framework adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, v. 333, p. 115593, 2021.
- INOUE, T. et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, v. 277, n. 5698, p. 637-638, 1979.
- JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. UNICAMP. Campinas, 2004.
- JOSEPH, L. et al. Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nanoadsorbents: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 369, p. 928-946, 2019.
- JUNG, C.; OH, J.; YOON, Y. Removal of acetaminophen and naproxen by combined coagulation and adsorption using biochar: influence of combined sewer overflow components. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 10058-10069, 2015.
- KAUSAR, A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 256, p. 395-407, 2018.
- KAWAMURA, S. Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. *Journal-American Water Works Association*, v. 83, n. 10, p. 88-91, 1991.
- KITAGAWA, S. et al. Metal-organic frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 16, p. 5415-5418, 2014.
- KLASCHKA, U. Naturally toxic: natural substances used in personal care products. *Environmental Sciences Europe*, v. 27, p. 1-13, 2015.
- KLASCHKA, U. Natural personal care products—analysis of ingredient lists and legal situation. *Environmental Sciences Europe*, v. 28, p. 1-14, 2016.
- KLASCHKA, U. Trust, but verify! Personal care products in the rapid alert system database RAPEX. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 5, p. 30-41, 2017.

KLIGMAN, A. The future of cosmeceuticals: An interview with Albert Kligman, MD. Tese de Doutorado. Ph. D. Interviewed by Dr. Zoe Diana Draelos. *Dermatol. Surg.* 2005, 31, 890–981.[PubMed].

KOH, K.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. A crystalline mesoporous coordination copolymer with high microporosity. *Angewandte Chemie*, v. 120, n. 4, p. 689-692, 2008.

KONRADT-MORAES, L. C. Estudo dos Processos de coagulação e floculação seguidos de filtração com membranas para a obtenção de água potável. 2009.

KOOLI, F. Pillared montmorillonites from unusual antiperspirant aqueous solutions: Characterization and catalytic tests. *Microporous and mesoporous materials*, v. 167, p. 228-236, 2013.

KUMAR, D. D.; ARASU, A. V. A comprehensive review of preparation, characterization, properties and stability of hybrid nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p. 1669-1689, 2018.

KUMAR, A. et al. Recent developments and challenges in practical application of visible–light–driven TiO<sub>2</sub>–based heterojunctions for PPCP degradation: a critical review. *Water research*, v. 170, p. 115356, 2020.

LADEN, K. Introduction and history of antiperspirants and deodorants. *Antiperspirants and deodorants*, p. 1-13, 1988.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

LEE, K. Y. C.; LEVELL, N. J. Turning the tide: a history and review of hyperhidrosis treatment. *JRSM open*, v. 5, n. 1, p. 2042533313505511, 2014.

LEWIS, N. S.; NOCERA, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, n. 43, p. 15729-15735, 2006.

LI, B. et al. Porous metal-organic frameworks: promising materials for methane storage. *Chem 1*: 557–580. *Metal-Organic Frameworks (MOFs): Multi-Functionality within Order*, v. 113, 2016.

LI, H. et al. Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxymonosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: Mechanism, performance, and stability. *Journal of hazardous materials*, v. 318, p. 154-163, 2016.

LI, H. Y. et al. Functional metal–organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds. *Chemical Society Reviews*, v. 49, n. 17, p. 6364-6401, 2020.

LI, M. et al. Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials. *Nano Today*, v. 44, p. 101486, 2022.



- LI, X. et al. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based hybrid membranes for water and wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, v. 792, p. 148462, 2021.
- LI, X. et al. Low-Cost ceramic disk filters coated with Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for drinking water disinfection and purification. *Separation and Purification Technology*, v. 292, p. 120999, 2022.
- LI, C.; MOE, W. M. Activated carbon load equalization of discontinuously generated acetone and toluene mixtures treated by biofiltration. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 7, p. 2349-2356, 2005.
- LIANG, C. et al. ZIF-67 derived hollow cobalt sulfide as superior adsorbent for effective adsorption removal of ciprofloxacin antibiotics. *Chemical engineering journal*, v. 344, p. 95-104, 2018.
- LIANG, J. et al. Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal-organic frameworks. *Advanced Materials*, v. 29, n. 30, p. 1701139, 2017.
- LIANG, Y. et al. Photocatalytic disinfection for point-of-use water treatment using Ti<sup>3+</sup> self-doping TiO<sub>2</sub> nanoparticle decorated ceramic disk filter. *Environmental Research*, v. 212, p. 113602, 2022a.
- LIANG, Y. et al. Black titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic removal of pollutants: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 112, p. 239-262, 2022b.
- LIN, K. Y. A.; HSIEH, Y. T. Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 50, p. 223-228, 2015.
- LIS, M. J. et al. In-situ direct synthesis of HKUST-1 in wool fabric for the improvement of antibacterial properties. *Polymers*, v. 11, n. 4, p. 713, 2019.
- LIU, H. et al. Coagulation of humic acid by PACl with high content of Al<sup>13</sup>: The role of aluminum speciation. *Separation and Purification Technology*, v. 70, n. 2, p. 225-230, 2009.
- LIVRAMENTO, M. N.; HORMEYLL, L. F.; PESSÔA, L. A. G. de P. Valores que motivam mulheres de baixa renda a comprar produtos de beleza. *RAM. Revista de Administração Mackenzie*, v. 14, p. 44-74, 2013.
- LO, B. T. W.; YE, L.; TSANG, S. C. E. The contribution of synchrotron X-ray powder diffraction to modern zeolite applications: a mini-review and prospects. *Chem*, v. 4, n. 8, p. 1778-1808, 2018.
- LOERA-SERNA, S. et al. Electrochemical behavior of [Cu<sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>] metal-organic framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of alloys and compounds*, v. 540, p. 113-120, 2012.
- LUCENA, L. M. de. Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccus nucifera* L.) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

LV, S.W. et al. Recent advances on porous organic frameworks for the adsorptive removal of hazardous materials. *Journal of Environmental Sciences*, v. 80, p. 169-185, 2019.

LYNN, D. D. et al. The epidemiology of acne vulgaris in late adolescence. *Adolescent health, medicine and therapeutics*, p. 13-25, 2016.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. New York: McGraw-hill, 1993.

MARCHETTI, T.. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. *Revista da Graduação*, v. 7, n. 1, 2014.

MARINHO, I. Q. *Tratamento de efluentes da indústria alimentícia*. 2017.

MARINOVICH, M. et al. Metals in cosmetics: An a posteriori safety evaluation. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 69, n. 3, p. 416-424, 2014.

MAŽEIKIENĖ, A. Improving small-scale wastewater treatment plant performance by using a filtering tertiary treatment unit. *Journal of environmental management*, v. 232, p. 336-341, 2019.

MCKINLAY, A. C. et al. BioMOFs: metal–organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, n. 36, p. 6260-6266, 2010.

MELO, E. D.; MOUNTEER A. H. *Panorama Da Indústria De Cosméticos E Efluentes Líquidos Gerados*, V.1, n.1. 2017.

MELO, E. D. de. *Avaliação e identificação da toxicidade de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos*. 2012.

MENDONÇA, E. O Brasil é um dos mais promissores mercados para dermocosméticos. *Portal Cosmetic Innovation*, 2020.

MERTENS, J. et al. Polyaluminum chloride with high Al<sub>30</sub> content as removal agent for arsenic-contaminated well water. *Water research*, v. 46, n. 1, p. 53-62, 2012.

METCALF, L.; EDDY, H. P. *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. McGraw Hill Brasil, 2015.

MONSALVO, V. M. et al. Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 12662-12670, 2014.

MONTARGES, E.; MOREAU, A.; MICHOT, L. J. Removing of organic toxicants from water by Al<sub>13</sub>–pluronic modified clay. *Applied clay science*, v. 13, n. 3, p. 165-185, 1998.

MORADI, S. E. et al. Effective removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetic metal–organic framework sorbents: mechanisms, isotherms and kinetics. *Journal of the Iranian chemical society*, v. 13, p. 1617-1627, 2016.

- MORAIS, W. O.; DE BRITO, N. N. Treatment of simulated wastewater via Fenton reaction at a production line of sunscreen. *Oxidation Communications*, v. 38, n. 4 A, p. 2261-2272, 2015.
- MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. 2010. Tese de Doutorado.
- NASCIMENTO, A. R. do. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos para a captura de CO<sub>2</sub>: influência do óxido de níquel. 2014.
- NASCIMENTO, R. F. do et al. Perfil do uso dos medicamentos dermocosméticos em uma farmácia magistral de João Pessoa-PB. 2014.
- NASCIMENTO, R. F. do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL et al. The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs. National Academies Press, 2004.
- NAWROCKI, S.; CHA, J. The etiology, diagnosis, and management of hyperhidrosis: a comprehensive review: therapeutic options. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v. 81, n. 3, p. 669-680, 2019.
- NIJKAMP, M. M. et al. Quantitative risk assessment of the aggregate dermal exposure to the sensitizing fragrance geraniol in personal care products and household cleaning agents. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 73, n. 1, p. 9-18, 2015.
- NIQUETTE, P. et al. Impacts of substituting aluminum-based coagulants in drinking water treatment. *Water Quality Research Journal*, v. 39, n. 3, p. 303-310, 2004.
- Nº, Resolução CONAMA. 430/2011-" Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA."-Data da legislação: 13/05/2011-Publicação DOU nº 92. de 16/05/2011, pág. 89, 2008.
- PATRÍCIO, A. R.; BOAS, R. M. R. P. V.; GALDINO, M. T.. Gerenciamento e tratamento de efluentes líquidos da produção de produtos de laticínios de qualidade superior com dimensionamento de uma estação de tratamento de efluentes a ser implantada em uma indústria localizada em Uberaba-MG, Brasil. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 4, p. 37278-37292, 2021.
- PERERA, M. P. N. et al. Relationship between acne vulgaris and cosmetic usage in Sri Lankan urban adolescent females. *Journal of cosmetic dermatology*, v. 17, n. 3, p. 431-436, 2018.
- PETIT, C.; BANDOSZ, T. J. MOF-graphite oxide composites: combining the uniqueness of graphene layers and metal-organic frameworks. *Advanced Materials*, v. 21, n. 46, p. 4753-4757, 2009.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.

- Critical reviews in environmental science and technology, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.
- PINEAU, A. et al. If exposure to aluminium in antiperspirants presents health risks, its content should be reduced. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 28, n. 2, p. 147-150, 2014.
- PUYOL, D. et al. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of hazardous materials*, v. 185, n. 2-3, p. 1059-1065, 2011.
- QUATRALE, R. P. et al. Mechanism of antiperspirant action by aluminum salts. Part 2. Histological observations of human eccrine sweat glands inhibited by aluminum chlorohydrate. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, p. 107-136, 1981.
- QUATRALE, R. P. The mechanism of antiperspirant action in eccrine sweat glands. *Antiperspirants and Deodorants*, p. 89-117, 1988.
- RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. *Química Nova*, v. 37, p. 123-133, 2014.
- RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Catalysis by metal-organic frameworks: fundamentals and opportunities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 14, p. 6388-6396, 2011.
- RAO, A. et al. Adsorption of five emerging contaminants on activated carbon from aqueous medium: kinetic characteristics and computational modeling for plausible mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 21347-21358, 2021.
- RASHED, M. N. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, v. 7, p. 167-194, 2013.
- REBELLO, T. Guia de produtos cosméticos. Editora Senac São Paulo, 2019.
- REINSCH, H. -Green synthesis of metal-organic frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2016, n. 27, p. 4290-4299, 2016.
- Resolução CONAMA nº 430. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, 13 de maio de 2011.
- RIBAS, P. P. et al. Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. *Revista Brasileira de Meio Ambiente*, v. 9, n. 1, 2021.
- ROCHA, A. F. B. Da et al. O consumo de dermocosméticos no Brasil. *Revista Brasileira de ciências da vida*, v. 7, n. Especial, p. 34-37, 2019.
- RODRIGUES, A. P. et al. Os danos à saúde acarretados pelo mau uso das maquiagens. *Revista Científica Unibalsas*, v. 9, n. 2, 2018.
- RODRIGUES-PERES, R. M. et al. Aluminum concentrations in central and peripheral areas of malignant breast lesions do not differ from those in normal breast tissues. *BMC cancer*, v. 13, n. 1, p. 1-8, 2013.

ROUSELL, J. L. C; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and mesoporous materials*, v. 73, n. 1-2, p. 3-14, 2004.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.

SAEED, T. et al. Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes; kinetic and thermodynamic approach. *Journal of Hazardous Materials*, v. 427, p. 127902, 2022.

SAJID, M. et al. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: a critical review. *Separation and Purification Technology*, v. 191, p. 400-423, 2018.

SARKER, M.; SONG, J. Y.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of anti-inflammatory drugs from water using graphene oxide/metal-organic framework composites. *Chemical Engineering Journal*, v. 335, p. 74-81, 2018.

SATHLER, N. S. *Cosméticos multifuncionais: aspectos históricos, características e uma proposta de formulação*. 2018.

SCHAMPER, T. Chemical aspects of antiperspirants and deodorants. *Journal of Chemical Education*, v. 70, n. 3, p. 242, 1993.

SCHIMMEL, D. et al. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Toledo: Centro de Engenharias e Ciências Exatas da UNIOESTE, 2008. 79 p. Tese de Doutorado. Dissertação, Mestrado em Engenharia Química.

SCHOENECKER, P. M. et al. Effect of water adsorption on retention of structure and surface area of metal-organic frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 18, p. 6513-6519, 2012.

SEO, P. W.; KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Removal of nitroimidazole antibiotics from water by adsorption over metal-organic frameworks modified with urea or melamine. *Chemical Engineering Journal*, v. 315, p. 92-100, 2017.

SERRE, C. et al. A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 46, p. 6285-6289, 2004.

SHARMA, V. K.; FENG, M.. Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: a review. *Journal of hazardous materials*, v. 372, p. 3-16, 2019.

SILVA, A. C. et al. Envelhecimento e ativos cosméticos antienvhecimento. *Revista Terra & Cultura: Cadernos de Ensino e Pesquisa*, v. 37, n. 72, p. 113-127, 2021.

SILVA, B. R. da. *Monitoramento de parâmetros físico-químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propostas de tratamento*. 2016.

- SILVA, G. G. da. Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicos, Derivados de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  e derivados e aplicações para sensores eletroquímicos. 2015. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- SILVA, N. C. S. et al. Cosmetologia: origem, evolução e tendências. ÚNICA Cadernos Acadêmicos, v. 2, n. 1, 2019.
- SILVA, R. R. da; SIQUEIRA, E. Q. de; NOGUEIRA, I. de S. Impactos ambientais de efluentes de laticínios em curso d'água na Bacia do Rio Pomba. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 23, p. 217-228, 2018.
- SIMÃO, D. et al. Cosmetologia Aplicada I. Porto Alegre: SAGAH, 2019.
- SMITH, A. M.; HOLLIDAY, G. E. Design and Application of Metal Organic Frameworks Containing Porphyrin Photosensitizers. 2014.
- SNYDER, S. A. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. Ozone: Science and Engineering, v. 30, n. 1, p. 65-69, 2008.
- SOLOMON, S. et al. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. Proceedings of the national academy of sciences, v. 106, n. 6, p. 1704-1709, 2009.
- SOUZA, D.D de; MACHADO, K. E. Maquiagem do Século XXI. Cosmetics & Toiletries, 2019.
- SOUZA, M. V. D. Introdução à Farmacologia e à Cosmetologia. W. Educacional. Unidade I. Brasília, 2011.
- STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. Chemical reviews, v. 112, n. 2, p. 933-969, 2012.
- TALIN, A. A. et al. Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices. Science, v. 343, n. 6166, p. 66-69, 2014.
- TAN, P. et al. Magnetically responsive porous materials for efficient adsorption and desorption processes. Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 27, n. 6, p. 1324-1338, 2019.
- TEAGARDEN, D. L.; SL, HEM; JL, WHITE. Conversion of aluminum chlorohydrate to aluminum hydroxide. 1982.
- THOMAS, S. et al. (Ed.). Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization. Elsevier, 2017.
- TOMASSONI, F. et al. Remoção de cor de efluente têxtil sintético por processos de eletrocoagulação e adsorção com carvões ativados produzidos a partir de folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cassia fistula* L. 2019.
- TOYAO, T. et al. Positioning of the HKUST-1 metal-organic framework ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ) through conversion from insoluble Cu-based precursors. 2015.

- TREVISAN, C. A.; MENDA, M. História dos cosméticos. Conselho Regional de Química IV região, 2011.
- VAN DER GIESEN, C.; KLEIJN, R.; KRAMER, G. J. Energy and climate impacts of producing synthetic hydrocarbon fuels from CO<sub>2</sub>. *Environmental science & technology*, v. 48, n. 12, p. 7111-7121, 2014.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1-3, p. 362-371, 2010.
- VITA, N. A. et al. Parameters for assessing the aquatic environmental impact of cosmetic products. *Toxicology letters*, v. 287, p. 70-82, 2018.
- VOLPE, M. G. et al. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal*, v. 101, p. 65-69, 2012.
- WAN, Y. et al. A promising form-stable phase change material prepared using cost effective pinecone biochar as the matrix of palmitic acid for thermal energy storage. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 11535, 2019.
- WANG, J. et al. Two-dimensional MOF and COF nanosheets: synthesis and applications in electrochemistry. *Chemistry—A European Journal*, v. 26, n. 29, p. 6402-6422, 2020.
- WANG, H. et al. Design, fabrication and characterization of FeAl-based metallic-intermetallic laminate (MIL) composites. *Acta Materialia*, v. 175, p. 445-456, 2019.
- WANG, J. S. et al. Au@ Cu (II)-MOF: Highly efficient bifunctional heterogeneous catalyst for successive oxidation–condensation reactions. *Inorganic Chemistry*, v. 55, n. 13, p. 6685-6691, 2016.
- WANG, Y. et al. Bioaccumulation behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a constructed wetland. *Chemosphere*, v. 222, p. 275-285, 2019.
- WANG, J.; BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 312, p. 79-98, 2017.
- WANG, Q. M. et al. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. *Microporous and mesoporous materials*, v. 55, n. 2, p. 217-230, 2002.
- WORCH, E. Adsorption technology in water treatment: Fundamentals. Processes, and Modeling, p. 1-332, 2012.
- WU, C.-De; ZHAO, M.. Incorporation of molecular catalysts in metal–organic frameworks for highly efficient heterogeneous catalysis. *Advanced Materials*, v. 29, n. 14, p. 1605446, 2017.
- XAVIER, J. K. de A. M. et al. II-114-Pós-tratamento de efluente de reator UASB em filtro anaeróbio. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 3, p. 13838-13847, 2020.

XIN, X. Y. Literature Review on Membrane Biofouling Occurring in MBR and Its Related Technologies for Greywater or Wastewater Treatment. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL INFORMATICS LETTERS*, v. 7, n. 1, p. 39-52, 2022.

YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; KANATZIDIS, M. Design of solids from molecular building blocks: golden opportunities for solid state chemistry. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 152, n. 1, p. 1-2, 2000.

YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, v. 423, n. 6941, p. 705-714, 2003.

YAKOVENKO, A. A. et al. Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks. *Journal of Applied Crystallography*, v. 46, n. 2, p. 346-353, 2013.

YAN, M. et al. Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: role of pH/alkalinity and speciation. *Chemosphere*, v. 71, n. 9, p. 1665-1673, 2008.

YAN, X. et al. Extremely enhanced CO<sub>2</sub> uptake by HKUST-1 metal-organic framework via a simple chemical treatment. *Microporous and mesoporous materials*, v. 183, p. 69-73, 2014.

YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, v. 596-597, p.303-320, 2017.

YANG, J. M. et al. Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solution by a Zr-based metal-organic framework: effects of Ce (III) doping. *Dalton Transactions*, v. 47, n. 11, p. 3913-3920, 2018.

YE, Z. et al. Mechanism and stability of an Fe-based 2D MOF during the photoelectro-Fenton treatment of organic micropollutants under UVA and visible light irradiation. *Water Research*, v. 184, p. 115986, 2020.

YOUNAS, M. et al. Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO<sub>2</sub> capture using metal-organic frameworks (MOFs). *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 80, p. 100849, 2020.

ZEBARDAST, M.; FALLAH SHOJAEI, A.; TABATABAEIAN, K. Enhanced removal of methylene blue dye by bimetallic nano-sized MOF-5s. *Iranian Journal of Catalysis*, v. 8, n. 4, p. 297-309, 2018.

ZHANG, S. et al. A New Strategy for Storage and Transportation of Sensitive High-Framework Based Energetic Compounds. *Chemistry - A European Journal*, v. 20, n. 26, p. 7906-7910, 2014.

ZHANG, Z. et al. Electrically conductive inorganic membranes: A review on principles, characteristics and applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 427, p. 131987, 2022.

ZHAO, D. I. et al. Lead relative bioavailability in lip products and their potential health risk to women. *Environmental science & technology*, v. 50, n. 11, p. 6036-6043, 2016.



ZHUANG, S.; CHENG, R.; WANG, J. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, v. 359, p. 354-362, 2019.

ZYCHAR, B. C.; KATAOKA, V. Y.; AUDI, C. A prospecção da nanotecnologia cosmética no setor da estética e suas principais nanoestruturas. *Atas de Ciências da Saúde* (ISSN 2448-3753), v. 4, n. 4, p. 1-19, 2016.