ADSORÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CROMO (III)

Julia Graboski[1], Ingridy Alessandretti[1], Cesar Vinicius Toniciolli Rigueto[2], Daniele Perondi[3], Christian Manera[3], Marcelo Godinho[3], Aline Dettmer[1,2*]

*[1] Universidade de Passo Fundo (UPF), Faculdade de Engenharia e Arquitetura (FEAR), Curso de Engenharia Química, Passo Fundo-RS * alinedettmer@upf.br*
[2] Universidade de Passo Fundo (UPF), Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAMV), Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), Passo Fundo-RS
[3] Universidade de Caxias do Sul (UCS), Programa de pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Caxias do Sul-RS

Esse trabalho objetivou avaliar o potencial do carvão ativado de resíduo de couro curtido ao cromo (III), como adsorvente de diclofenaco de sódio em meio aquoso. O adsorvente foi caracterizado por ponto de carga zero e os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, por meio de ensaios cinético e de equilíbrio. O ponto de carga zero obtido para o carvão ativado a partir de resíduo de couro foi de 6,2, indicando neutralidade das cargas do material nessa faixa de pH. A capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir foi de 13,47±2,95 mg g^{-1} e o equilíbrio cinético foi atingido em 180 min, com melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave: Remoção; Fármaco; Material carbonáceo; Resíduo sólido.

INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes (CEs) são produtos farmacêuticos e de cuidados pessoas, retardadores de chamas, hormônicos e pesticidas (Richardson e Ternes, 2018). Esses contaminantes em razão da solubilidade em água podem estar presentes em águas superficiais, subterrâneas e residuais provenientes de estações de tratamento de efluentes municipais e de hospitais, ocasionando a preocupação da comunidade científica, em virtude do potencial tóxico desses compostos aos organismos vivos (Nikolaou, 2013).

Um dos CEs comumente reportados na literatura é o diclofenaco (DCF), um anti-inflamatório não esteroidal, aplicados em humanos e animais, para redução de dores e inflamações (He et al., 2017; Acuña et al., 2015). O DCF é detectado nas águas, por meio da excreção do fármaco e seus metabólitos pela urina, descarte indevido em pias de banheiro ou como resíduo sólido e principalmente em efluentes hospitalares e industriais (Sousa et al., 2018).

No Brasil, este medicamento foi detectado no Rio Iguaçu em Curitiba/PR (285,00 ng L^{-1}), no Rio Atibaia/SP (concentrações menores que 0,096 μg L^{-1}) e também no oceano, na baia de Santos/SP (19,40 ng L^{-1} (Pereira et al., 2016; Kramer et al., 2015; Montagner e Jardim, 2011). O diclofenaco também foi encontrado em 94% das amostras de águas coletadas no litoral de Salvador/BA, região a qual o medicamente não é consumido em grandes níveis, logo a detecção não está relacionada somente com o consumo, mas sim a persistência desses no meio ambiente em diferentes condições ambientais, como neste caso a presença da argila que favorece a persistência deste no meio (Starling et al., 2019; Berreta et al., 2014).

Devido ao seu potencial bioacumulativo e tóxico, mesmo em concentrações traço, alguns efeitos relatados em organismos vivos, incluem estresse oxidativo, perturbação de processo metabólicos e alterações no DNA (Świacka et al., 2019; Du et al., 2016; Chen et al., 2015). Outros estudos relataram que os metabólitos do diclofenaco formados pela exposição a luz solar e biotransformação em organismos vivo, pode gerar produtos mais tóxicos que o próprio composto (Świacka et al., 2019; Bonnefille et al., 2017).

Sendo assim, técnicas alternativas para remoção de CEs dos recursos hídricos, tornam-se necessárias. A adsorção, destaca-se pelo seu baixo custo, facilidade operacional, alta eficiência e possibilidade de reuso dos adsorventes, além de possibilitar o uso de matérias-primas de diversas fontes para a obtenção de

adsorventes. Assim, a adsorção visa obter adsorventes que agreguem baixo custo e disponibilidade, potencial de regeneração, alta eficiência e capacidade de adsorção, com uma taxa de adsorção rápida, além de apresentar estabilidade térmica e química (Dotto e McKay, 2020).

Nesse contexto, diversos materiais vêm sendo utilizados na remoção do diclofenaco como, nanotubos de carbono (Gil et al., 2018), compósito de quitosana e material magnético (Li et al., 2021), carvão ativado derivado de resíduos (Naghipour et al., 2018), biochars (Lonappan et al., 2018), esferas de gelatina recuperada e comercial (Rigueto et al., 2021b), entro outros.

O Brasil possui destaque na produção de couro, o que leva a uma produção de resíduos sólidos de curtume, estimada em 375 toneladas diárias. O cromo é considerado um resíduo perigoso classe I, o que faz necessário sua valorização com o intuito diminui a quantidade gerada e enviada para os aterros sanitários. Nesse contexto, esses resíduos podem ser utilizados para produção de adsorventes, como por exemplo carvão ativado (Rigueto et al., 2020).

Deste modo, o presente trabalho objetivou avaliar a capacidade de adsorção de diclofenaco de sódio em meio aquoso por carvão ativado proveniente de resíduo de couro curtido ao cromo (III).

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados no presente trabalho foram: carvão ativado de resíduos de couro curtido ao cromo trivalente, que foi produzido por pirólise a partir de resíduos de rebaixamento de couro *wet blue* cedidos pelo Laboratório de Bioprocessos e Energia da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O diclofenaco sódico foi obtido da empresa Natupharma, Brasil, sendo o mesmo de grau analítico (99% de pureza).

O carvão ativado foi previamente caracterizado de acordo com Manera et al. (2016), quanto a sua morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura (TASCAN, Mira 3), com ampliação de 150.000 vezes. O mesmo foi avaliado quanto a área superficial e diâmetro de poros por meio por isotermas de adsorção/dessorção de N2 a 77,3 K em uma área de superfície e analisador de porosimetria (QUANTACHROME INSTRUMENTS, Nova 1200). Os valores de área superficial e diâmetro de poros foi de 245,9 $m^2\ g^{-1}$ e 20 Å, respectivamente.

Caracterização do carvão ativado

O carvão ativado foi caracterizado quanto ao ponto de carga zero, onde utilizou-se 0,1 g de carvão ativado com adição de 20 mL de solução de NaCl a 0,05 mol L^{-1}, para cada amostra de pH inicial em uma faixa de 2-10, sendo os ajustes realizados com soluções de 0,1 mol L^{-1} de HCl e NaOH, contendo 0,1 g de carvão ativado.

As amostras foram mantidas a 25 ºC em incubadora shaker (Marconi, MA-420, Brasil) a 25ºC e 120 rpm por 24 h. O pH das soluções foi mensurado usando o medidor de pH (Digimed, D-22, Brasil).

Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos nos sistema batelada, com pH utilizado na adsorção do diclofenaco de sódio nas condições naturais da solução (em torno de 8-8,5), em razão da precipitação desse fármaco em condições ácidas (Pérez-estrada et al., 2005).

Os ensaios de equilíbrio, foram realizados em erlermeyers de 250 mL, contento 50 mL de solução de diclofenaco de sódio com concentração inicial variada de 37,5-300 mg L^{-1}, com 0,1 g de material. Após as soluções com o material, foram mantidas em agitação a 25°C e 120 rpm em incubadora shaker (Marconi, MA-420, Brasil), com alíquotas retiradas a cada 2 h, até ser observado o equilíbrio da adsorção.

As cinéticas de adsorção foram realizadas empregando 50 mL da solução do contaminante na concentração inicial de 150 mg L^{-1}, empregando 0,1 do carvão ativado em pó, em erlermeyers de 250 mL, mantidos a 25ºC e 120 rpm em incubadora shaker (Marconi, MA-420, Brasil). Foram realizadas leituras nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 minutos. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, com posterior leitura em espectrofotômetro (Tecnal, UV-5100), no comprimento de onda de 276 nm. A partir dos dados de concentração obtidos, a quantidade adsorvida foi calculada segundo a Equação 1.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \qquad (1)$$

sendo, q a quantidade de contaminante adsorvida por grama adsorvente (mg g^{-1}), C_0 e C as concentrações de das soluções aquosas inicial e final, respectivamente (mg L^{-1}), v o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

Tratamento estatístico

Os dados cinético e de equilíbrio foram avaliados de acordo com os modelos apresentados na Tabela 1. Sendo os modelos de equilíbrio estudados nas Equações 2 e 3 e os cinéticos nas Equações 4 e 5.

Tabela 1. Moledos isotérmico e cinéticos utilizados na modelagem matemática dos dados experimentais na adsorção do diclofenaco de sódio por esferas de gelatina e carvão ativado.

Modelo	Equação	
Langmuir	$q_e = \frac{q_m * k_L * c_e}{1 + k_L * c_e}$	(2)
Freundlich	$q_e = k_F * C_e^{1/n_F}$	(3)
Pseudo-Primeira Ordem	$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 * t})$	(4)
Pseudo-Segunda Ordem	$q_t = \frac{t}{(1/k_2 * q_2^2) + (t/q_2)}$	(5)

sendo, q_m a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), K_L (L mg^{-1}), K_F (mg g^{-1}) as constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente. n_F é o expoente do modelo de Freundlich, C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}). k_1 (min^{-1}) e k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) são as constantes de taxa dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente, q_1 e q_2 (mg g^{-1}) são os valores teóricos de adsorção da capacidade calculada pelos modelos de de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Os parâmetros dos modelos foram calculados utilizando regressão não linear, pelo método de Gaus-Newton, através minimização da função objetivo soma dos quadrados dos resíduos, com auxílio do software Microsoft Excel 365 ®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos resultados a seguir, são apresentados a caracterização do carvão ativado pela análise de ponto de carga zero e discussões dos ensaios de equilíbrio e cinético.

Caracterização do carvão ativado

O ponto de carga zero (pHPZC) é o valor no qual a soma das cargas positivas e negativas contidas na superfícies do adsorvente é neutra. Assim, a carga superficial do adsorvente é positiva quando pH< pHPZC e negativa quando o pH> pHPZC (De Rossi et al., 2020). A Figura 1 mostra o ponto de carga zero do carvão ativado proveninete de resíduos de couro.

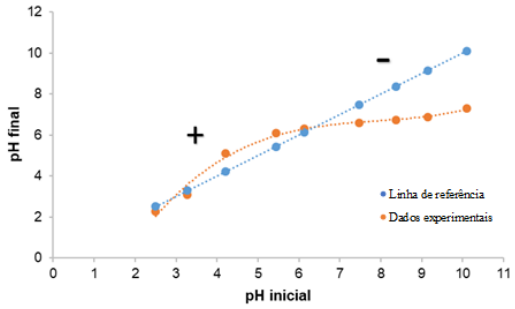


Figura 1. Ponto de carga zero do carvão ativado

O pHPZC para o carvão ativado deste estudo é de 6,2, no qual a carga superficial é neutra nesse valor. Outros estudos que utilizaram carvões ativados de fontes alternativas, reportaram pHPZC de 6,5 e 4,7, para carvões ativados a partir de fruta de árvores de resina e resíduos agroindustriais, respectivamente (Patawat et al. 2020; Santos et al., 2017).

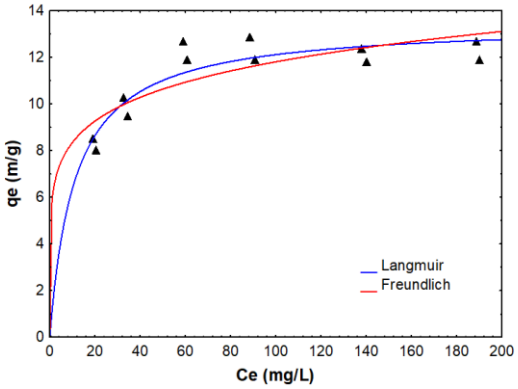
Ensaios de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que relacionam a concentração residual de soluto na solução com a quantidade adsorvida do mesmo, como adsorvato, no sólido adsorvente (Nascimento, et al, 2014). Deste modo, a partir da forma gráfica é possível determinar o mecanismo de adsorção, que depende das condições adotadas no processo (pH, temperatura e agitação) e do adsorvente e adsorvato escolhido (Oliveira et al., 2018).

A Figura 2a mostra as curvas de equilíbrio, que de acordo com a classificação Giles et al. (1960), possuem perfil L2. A classe "L", também conhecida como isotermas de Langmuir, indicam que quanto mais sítios de ligação são preenchidos, maior é a dificuldade de se preencher sítios vazios por outras moléculas de soluto, ocorrendo uma progressiva saturação do adsorvente. A subclasse 2 indica a formação de um longo platô, que indica a saturação da monocamada do adsorvente, assim uma grande quantidade de energia é necessária para que a adsorção ocorra em outros locais (Piccin et al., 2017; Giles et al., 1960).

As quantidades adsorvidas em relação ao tempo de contato são importantes para avaliar a taxa de equilíbrio de um sistema de adsorção. A análise de dados cinéticos é útil para a compreensão do projeto e do mecanismo de adsorção (Nascimento, et al, 2014).

a)



b)

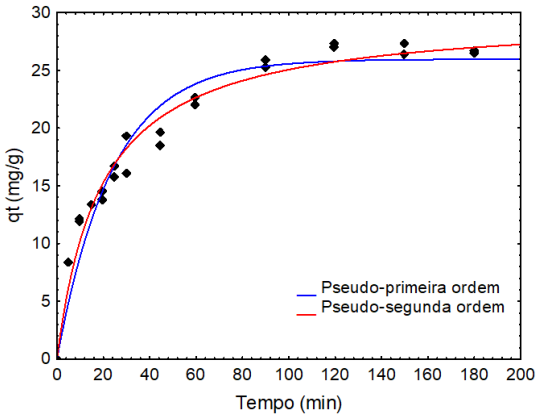


Figura 2. Adsorção do diclofenaco de sódio por esferas de gelatina comercial e carvão ativado a partir de resíduos de couro (pH 8, 25 ºC e 120 rpm). a) curva de equilíbrio, b) curva cinética

Na Figura 2b encontra-se a curva cinética obtida a partir dos dados experimentais, a qual sugere que o equilíbrio foi atingido no tempo de 180 min utilizando o carvão ativado na adsorção do diclofenaco de sódio. Resultados similares foram obtidos por Rigueto et al. (2021)a na adsorção do diclofenaco de sódio por esferas de gelatina recuperada de resíduos de couro com adição de nanotubo de carbono, obtendo um tempo de equilíbrio de 150 min.

O material possui pHPZC de 6,2 e o pH da solução de diclofenaco está entre 8-8,5, no qual a superfície do material adquire forma desprotonada, ou seja, densidade de carga superficial negativa. Rigueto et al. (2021)b relata situação semelhante, mostrando que o mecanismo de adsorção entre o diclofenaco e materiais carbonáceos ocorre por meio de interações doador-receptor de elétrons π-π entre os anéis aromáticos e ligações de hidrogênio entre o grupo N-H do diclofenaco, com os grupos do carvão.

Modelagem matemática dos dados experimentais cinéticos e de equilíbrio

Os parâmetro dos modelos isotérmico de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais, encontram-se na Tabela 2. Por meio dos coeficiente de correlação (R^2) percebe-se que o modelo que melhor representou os dados foi o de Lagnmuir (R^2=0,97), que indica que a adorção não ocorre além da monocamada, no qual todos os sítios possuem a mesma energia (Piccin et al., 2017). Outro parâmetro que pode ser avaliado é o nF do modelo de Freundlich, que indica a afinidade da superfície do adorvente pelo contaminante, este prediz que quando 1/nF for superior a 1 (6,67), a adsorção ocorre de forma cooperativa (Rigueto et al., 2021a; Vargas et al., 2011).

Tabela 2. Parâmetros das equações dos modelos isotérmicos ajustados aos dados experimentais de adsorção de diclofenaco de sódio.

Modelo	Parâmetro	Valor
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	13,470±2,95
	K_L (L mg^{-1})	0,090±0,01
	R^2	0,970
	R^2 adj.	0,960
Freundlich	K_F (mg g^{-1}) (mg $L^{-1})^{-1/n}$	5,890±0,85
	n_F (L mg^{-1})	0,150±0,03
	R^2	0,930
	R^2 adj.	0,920

No presente estudo, obteve-se uma capacidade maxima de adsorção na monocamada dada pelo modelo de Langmuir de 13,48 mg g^{-1} (Tabela 2). Resultados semelhantes foram abordados por Rigueto et al. (2021)b utilizando esferas de gelatina comercial (qm=17,51 mg g^{-1}) e nos de Cherik e Louhab (2017) utilizando carvão ativado de caroços de azeitona (qm=8,23 mg g^{-1}), ambos na adsorção do diclofenaco.

Na Tabela 3, encontra-se os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo de primeira-ordem e segunda-ordem ajustado aos dados experimentais.

Para meio da Tabela 3, observa-se que na adsorção de diclofenaco de sódio, em função dos valores de R2>0,9, proporcionaram bons ajustes, sugerindo que o processo pode obedecer mais de um mecanismo de adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem sugere uma transferência de massa gerada por uma diferença de concentração, já o modelo de pseudo-segunda ordem relata uma transferência de massa interna e externa, por quimissorção (Simonin, 2016).

Tabela 3. Parâmetros das equações dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais de adsorção de diclofenaco de sódio.

Modelo	Parâmetro	Valor
Pseudo-primeira ordem	q_1 (mg g^{-1})	25,97±0,67
	k_1 (min^{-1})	0,042±0,003
	R^2	0,947
	R^2 adj.	0,945
Pseudo-segunda ordem	q_2 (mg g^{-1})	29,84±0,73
	k_2 (min^{-1})	0,0017±1x10^{-4}
	R^2	0,975
	R^2 adj.	0,973

Contudo, nota-se que o maior coeficiente de correlação foi para o modelo de pseudo-segunda ordem (R^2=0,975), resultados similares foram obtidos em outros estudos da literatura na adsorção do diclofenaco (Bhadra et al 2016; Larous e Meniai, 2016; Sathishkumar et al., 2015; Saucier et al, 2015), os quais sugerem que a etapa limitante da taxa de adsorção corresponde à quimissorção, o que confere com os estudos desse trabalho.

CONCLUSÃO

Na caracterização do carvão ativado obteve-se pH_{PZC} igual 6,2. Nos ensaios de equilíbrio, obteve-se uma curva com perfil L2 e o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio foi o de Langmuir, estimando uma capacidade máxima de adsorção em monocamada de 13,47 mg g^{-1}. Na modelagem dos dados cinéticos, o equilíbrio de adsorção foi atingido em 180 min, com melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem.

O carvão ativado de resíduos de couro curtido ao cromo (III) mostrou-se promissor para uso como adsorvente de contaminantes emergentes, porém, novos estudos são necessários a fim de aumentar a capacidade de adsorção do material em estudo, como por exemplo, a produção de compósitos ou funcionalização química.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ACUÑA, V.; GINEBREDA, A.; MOR, J. R. et al. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment International**, v. 85, p. 327-333, 2015.

BERETTA, M.; BRITTO, V.; TAVARES, T. M. et al. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, p. 1278-1286, 2014.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 27-34, 2016.

BONNEFILLE, B.; ARPIN-PONT, L.; GOMEZ, E. et al. Metabolic profiling identification of metabolites formed in Mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*) after diclofenac exposure. **Science of The Total Environment**, v. 583, p. 257-268, 2017.

CHEN, G.; BRAVER, M. W.; GESTEL C. A. M. et al. Ecotoxicogenomic assessment of diclofenac toxicity in soil. **Environmental Pollution**, v. 199, p. 253-260, 2015.

CHERIK, D.; LOUHAB, K. A kinetics, isotherms, and thermodynamic study of diclofenac adsorption using activated carbon prepared from olive stones. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, n. 6, p. 814-825, 2018.

DE ROSSI, A.; RIGUETO, C. V. T.; DETTMER, A. et al. Synthesis, characterization, and application of *Saccharomyces cerevisiae*/alginate composites beads for adsorption of heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104009, 2020.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 103988, 2020.

DU, J.; MEI, C. F.; YING, G. G. et al. Toxicity thresholds for diclofenac, acetaminophen and ibuprofen in the water flea *Daphnia magna*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 97, p. 84-90, 2016.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. A. Removal of caffeine and diclofenac from aqueous solution by adsorption on multiwalled carbon nanotubes. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 22, p. 25-28, 2018.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 14, p. 3973-3993, 1960.

HE, B.; WANG, J.; LIU, J. et al. Eco-pharmacovigilance of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Necessity and opportunities. **Chemosphere**, v. 181, p. 178-189, 2017.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H. et al. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657-667, 2015.

LAROUS, S.; MENIAI, A. H. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10380-10390, 2016.

LI, Z.; YAHYAOUI, S.; BOUZID, M. et al. Interpretation of diclofenac adsorption onto $ZnFe_2O_4$/chitosan magnetic composite via BET modified model by using statistical physics formalism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 327, p. 114858, 2021.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K. et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386-394, 2018.

MANERA, C.; POLI, J. V.; POLETTO, P. et al. Activated carbon from leather shaving waste, part ii. effect of char demineralization and activation time on surface area and pore size distribution. **Journal-American Leather Chemists Association**, v. 111, n. 11, p. 413-421, 2016.

MICROSOFT Office Home and Student 2019. Versão 2105. Microsoft Corporation, 2019.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

NAGHIPOUR, D.; HOSEINZADEH, L.; TAGHAVI, K. et al. Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree. **Data in Brief**, v. 18, p. 1082-1087, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B. et al. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NIKOLAOU, A. Pharmaceuticals and related compounds as emerging pollutants in water: analytical aspects. **Global NEST Journal**, v. 15, n. 1, p. 1-12, 2013.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 2018.

PATAWAT, C.; SILAKATE, K.; CHUAN-UDOM, S. et al. Preparation of activated carbon from *Dipterocarpus alatus* fruit and its application for methylene blue adsorption. **RSC Advances**, v. 10, p. 21082-21091, 2020.

PEREIRA, C. D. S.; MARANHO, L. A.; CORTEZ, F. S. et al. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **The Science of the Total Environment**, v. 548-549, p. 148-154, 2016.

PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; GERNJAK, W. et al. Photo-Fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 21, p. 8300-8306, 2005.

PICCIN, J. S.; CADAVAL Jr., T. R. S.; PINTO, L. A. A. et al. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E (org.). **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer: Cham, 2017. p. 19-51.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 398-428, 2018.

RIGUETO, C. V. T.; NAZARI, M. T.; ROSSETO, M. et al. Emerging contaminants adsorption by beads from chromium (III) tanned leather waste recovered gelatin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 330, p. 115638, 2021b.

RIGUETO, C. V. T.; ROSSETO, M.; KREIN, D. D. C. et al. Alternative uses for tannery wastes: a review of environmental, sustainability, and science. **Journal of Leather Science and Engineering**, v. 2, n. 21, 2020.

RIGUETO, C. V. T.; ROSSETO, M.; NAZARI, M. T. et al. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105030, 2021a.

SANTOS, M. P. F.; BRITO, M. J. P.; ALVES, A. N. et al. Utilização de carvão ativado sintetizado a partir de resíduos agroindustriais e seu estudo na adsorção da ß-lactoglobulina / Utilization of activated charcoal synthesized from agroindustrial waste and its study on the adsorption of β-lactoglobulin. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 60-66, 2017.

SATHISHKUMAR, P.; ARULKUMAR, M.; ASHOKKUMAR, V. et al. Modified phyto-waste *Terminalia catappa* fruit shells: a reusable adsorbent for the removal of micropollutant diclofenac. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 30950-30962, 2015.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C. et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18-27, 2015.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016.

SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O. et al. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 334, p. 146-162, 2018.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17-36, 2019.

ŚWIACKA, K.; SZANIAWSKA, A.; CABAN, M. Evaluation of bioconcentration and metabolism of diclofenac in mussels *Mytilus trossulus* - laboratory study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, p. 249-255, 2019.

VARGAS, A. M. M., CAZETTA, A. L., KUNITA, M. H. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 722-730, 2011.