

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANDERSON KALINOSKI

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE ESTRÓBILO MASCULINO
DE *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA* PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTAMINADOS COM ANTIDEPRESSIVOS**

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

ANDERSON KALINOSKI

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE ESTRÓBILO MASCULINO
DE *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA* PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTAMINADOS COM ANTIDEPRESSIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química, do Departamento Acadêmico de Engenharias - DAENG - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Química.

Orientadora: Prof. Dra. Silvane Morés
Coorientadora: Prof. Dra. Fernanda Batista de Souza

FRANCISCO BELTRÃO
2019



TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE ESTRÓBILO MASCULINO DE *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA* PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM ANTIDEPRESSIVOS

por

Anderson Kalinoski

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 19 horas e 30 minutos, do dia 27 de novembro de 2019, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho Aprovado () ou Reprovado ().

Coordenador do Curso

Nome: Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin

Orientador(a)

Nome: Silvane Morés

Coorientador(a) ou Membro da banca

Nome: Fernanda Batista de Souza

Membro da banca

Nome: Adir Silverio Cembranel

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

“A presença de produtos farmacêuticos no ambiente não se limita apenas a um problema ecológico, uma vez que a contaminação também afeta a água potável, sendo um risco potencial para a saúde humana.” (VAZQUEZ-ROIG et al., 2012).

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minhas irmãs, por serem minha base e sempre me apoiarem em todos os momentos e em todas as decisões, por não medirem esforços para me auxiliar a conquistar essa vitória e por me incentivarem a lutar e não desistir, apesar de todas as dificuldades enfrentadas nesse período.

À minha orientadora, Silvane Morés, por ter abraçado a ideia inicial e por ter me ajudado a lapidar uma pedra bruta e a transformar em um diamante, por ter me ouvido e me auxiliado em todas as etapas colaborando tanto para o meu crescimento próprio quanto para o meu crescimento profissional.

À minha coorientadora, Fernanda Batista de Souza, por ter me emprestado seu tempo e conhecimento, os quais foram de suma importância para esse projeto.

Aos meus amigos, Lari Luis, Lillian, Gabriella e Patricia, por serem minha família, não de sangue mas de coração, e estarem presentes em todos os momentos desde o início da execução desse projeto, por aturarem as minhas reclamações e sempre auxiliarem no que podiam para esse sonho se tornar realidade.

À equipe UTFPR de Francisco Beltrão, ao laboratório Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise da UEL por terem me auxiliado quando requisitados.

As demais pessoas que de alguma forma tocaram esse trabalho.

RESUMO

Com o aumento de diagnósticos de depressão e ansiedade ocorre, como consequência, o aumento significativo da concentração dos princípios ativos dos medicamentos utilizados para o tratamento dessas doenças no meio ambiente. Esse aumento gera problemas significativos tanto para a fauna como flora dos ecossistemas, isso porque as estações de tratamento de efluente doméstico recebem uma grande carga de princípios ativos de medicamentos e elas não estão preparadas para tratar esses micropoluentes. Dessa forma, a finalidade desse trabalho foi desenvolver carvão ativado a partir do estróbilo masculino da *Araucaria angustifolia* para a remoção de concentração de antidepressivos do efluente doméstico, tendo como objetos de estudo os medicamentos Fluoxetina e Citalopram. Inicialmente, foi realizada a etapa de validação para quantificação de medicamentos presentes no efluente. Após a validação, foi realizado a produção e ativação do carvão, considerando as melhores condições de produção obtidas na análise multivariada e, então, também realizada a caracterização por ponto de carga zero, infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. Como última etapa, foi realizado o equilíbrio de adsorção e também testes em coluna de leito fixo para determinar a eficiência do carvão ativado produzido. No presente trabalho comprovou-se a presença no efluente doméstico dos medicamentos estudados com significativas concentrações (3,13 e 0,65 mg/L, de Fluoxetina e Citalopram, respectivamente). Através da análise multivariada foi determinado que as melhores condições para ativação do carvão são: tempo abaixo de 2 horas, porém acima de 0 horas, pois um tempo de ativação é necessário para homogeneização da superfície do carvão; e concentração de HCl entre 0,15 - 0,45 mol/L. Na caracterização do carvão ativado, observou-se uma grande quantidade de poros de tamanhos distintos e ligações químicas na superfície do carvão, provindos de sua composição lignocelulósica. Além disto, foi comprovada a eficiência do carvão ativado de estróbilo para remoção de antidepressivos de soluções aquosas, apresentando quantidade máxima teóricas de soluto adsorvido por grama de adsorvente 2,206 mg/g e 1,745 mg/g, para Fluoxetina e Citalopram, respectivamente. No efluente bruto, determinou-se que o tempo para saturação do carvão, ou seja, tempo para a concentração final ultrapassar a concentração inicial e inibir a adsorção, é de aproximadamente 2 horas e 20 minutos. Os resultados obtidos nesse estudo mostram o estróbilo masculino de *Araucaria angustifolia* como uma matéria prima promissora para a adsorção de micropoluentes.

Palavras Chave: Adsorção. Fluoxetina. Citalopram. Efluente doméstico.

ABSTRACT

With the increase in diagnoses of depression and anxiety, as a consequence, there is a significant increase in the concentration of active principles of drugs used to treat these diseases in the environment. This increase creates significant problems for both fauna and flora of ecosystems, since domestic wastewater treatment plants are heavily loaded with active drug principles and are not prepared to treat these micro contaminants. Therefore, the purpose of this paper was to develop activated coal from the male strob of *Araucaria angustifolia* to eliminate the concentration of antidepressants from the domestic effluent, having as objects of study the medicines Fluoxetine and Citalopram. Initially, the validation step was performed to quantify the drugs present in the effluent. After validation, the production and activation of coal was carried out, considering the best production conditions obtained in the multivariate analysis and then the zero charge point characterization, the Fourier transform infrared characterization and scanning electron microscopy. As a last step, the adsorption balance was performed, as well as fixed bed column tests to determine the efficiency of the activated carbon produced. In the present paper, the presence in the domestic effluent of the drugs studied with significant concentrations (3.13 and 0.65 mg/L, of Fluoxetine and Citalopram, respectively) was confirmed. Through the multivariate analysis it was determined that the best conditions for the activation of coal are: time less than 2 hours, but greater than 0 hours, since an activation time is necessary for the homogenization of the coal surface; and HCl concentration between 0.15 - 0.45 mol/L. In the characterization of activated coal, a large number of pores of different sizes and chemical bonds were observed on the surface of the carbon, as a result of its lignocellulosic composition. In addition, the efficiency of the activated coal with strobilium for the elimination of antidepressants from aqueous solutions was demonstrated, with the theoretical maximum amount of solute adsorbed per gram of adsorbent 2,206 mg/g and 1,745 mg/g, for Fluoxetine and Citalopram, respectively. In the crude effluent, the time for carbon saturation, that is, the time for the final concentration to exceed the initial concentration and inhibit adsorption, was approximately 2 hours and 20 minutes. The results obtained in this paper show the male strob of *Araucaria angustifolia* as a promising raw material for the adsorption of micro contaminants.

Keywords: Adsorption. Fluoxetine. Citalopram. Domestic effluent.

Lista de Figuras

Figura 1 - Isotermas de adsorção segundo a IUPAC	20
Figura 2- Isoterma linear, de Langmuir e de Freundlich	21
Figura 3 - Mapa de concentração da <i>Araucaria Angustifolia</i> no território brasileiro	24
Figura 4: Estróbilo masculino da <i>Araucaria Angustifolia</i>	25
Figura 5 - Esquema efluente doméstico sanitário dos blocos G e Q UTFPR-FB	26
Figura 6 - Curva de calibração solução de Fluoxetina em efluente doméstico	33
Figura 7 - Curva de calibração solução de Citalopram em efluente doméstico.	33
Figura 8 - Curva de calibração solução de Fluoxetina em água	36
Figura 9 - Curva de calibração solução de Citalopram em água	37
Figura 10 - Carvão ativado de estróbilo masculino de <i>Araucaria Angustifolia</i> em diferentes granulometrias (1) >300 mm (2) <300 mm (3) <600 mm	39
Figura 11 – Gráfico de Pareto para a remoção de Fluoxetina em amostra aquosa.	41
Figura 12 - Gráfico 2D (1) e 3D (2) do Efeito da concentração em função do tempo sobre a remoção de Fluoxetina	42
Figura 13 – Gráficos 2D e 3D, respectivamente, do efeito concentração em função do volume sobre a remoção de Fluoxetina	43
Figura 14 – Gráficos 2D e 3D, respectivamente, do efeito volume em função do tempo sobre a remoção de Fluoxetina	44
Figura 15 - Estrutura molecular da (a) Fluoxetina; e do (b) Citalopram	44
Figura 16 - Gráfico de equilíbrio de adsorção para o Fluoxetina com 8 pontos	45
Figura 17 - Gráfico de equilíbrio de adsorção para o Fluoxetina	46
Figura 18 - Gráfico de equilíbrio de adsorção para o Citalopram	46
Figura 19 - Curva de equilíbrio de adsorção com carvão sem ativação para Fluoxetina	49
Figura 27 - Ensaio em coluna de leito fixo com efluente doméstico enriquecido com Citalopram (20 mg/L)	55
Figura 28 - Ensaio em coluna de leito fixo com efluente doméstico enriquecido com Fluoxetina (40 mg/L)	56
Figura 29 – Tratamento do efluente doméstico bruto para remoção de Fluoxetina e Citalopram em função do tempo	57

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Natureza do processo de adsorção definida pelo fator de separação	22
Tabela 2 - Valores das variáveis para análise multivariável da ativação do carvão	29
Tabela 3 - Absorvâncias medidas em matriz efluente doméstico para as soluções de Fluoxetina e Citalopram	32
Tabela 4 - Parâmetros de validação para solução dos Fármacos em efluente doméstico	33
Tabela 5 - Parâmetros de precisão para solução de Citalopram em efluente doméstico	34
Tabela 6 - Parâmetros de precisão para solução de Fluoxetina em efluente doméstico	34
Tabela 7 - Parâmetros de exatidão para solução de Citalopram em efluente doméstico	35
Tabela 8 - Parâmetros de exatidão para solução de Fluoxetina em efluente doméstico	35
Tabela 9 - Absorvâncias medidas em matriz água para as soluções de Fluoxetina e Citalopram	36
Tabela 10 - Parâmetros de validação para solução de Fluoxetina em água	37
Tabela 11 - Parâmetros de precisão para solução de Fluoxetina em água	37
Tabela 12 - Parâmetros de precisão para solução de Citalopram em água	38
Tabela 13 - Parâmetros de exatidão para solução de Fluoxetina em água	38
Tabela 14 - Parâmetros de exatidão para solução de Citalopram em água	38
Tabela 15 - Resultado da análise multivariável	40
Tabela 16 - Constantes de Equilíbrio para Fluoxetina e Citalopram	47
Tabela 17 - Fator de separação para os Citalopram e Fluoxetina	48
Tabela 18 - Concentrações de Fluoxetina e Citalopram em água utilizada para consumo	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 ANTIDEPRESSIVOS NO MEIO AMBIENTE	15
3.2 TRATAMENTO TERCIÁRIO PARA FÁRMACOS	17
3.3 ADSORÇÃO	18
3.3.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	19
3.4 ESTRÓBILO MASCULINO DA ARAUCÁRIA ANGUSTIFÓLIA	23
4 METODOLOGIA	26
4.1 SELEÇÃO DOS MEDICAMENTOS A SEREM ESTUDADOS	26
4.2 COLETA E PREPARO DO EFLUENTE DOMÉSTICO	26
4.3 ANÁLISE DOS MEDICAMENTOS NO EFLUENTE DOMÉSTICO	27
4.4 VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS	27
4.5 PRODUÇÃO CARVÃO ATIVADO DE ESTRÓBILO DA <i>ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA</i>	28
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	29
4.6.1 PONTO DE CARGA ZERO	29
4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	30
4.8 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DOS FÁRMACOS DO EFLUENTE DOMÉSTICO COM O ADSORVENTE	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA	32

5.1.1	Análise dos Medicamentos em Matriz Efluente Doméstico	32
5.1.2	Análise dos Medicamentos em Matriz Água	36
5.2	PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	38
5.2.1	Preparo do Carvão	38
5.2.2	ATIVAÇÃO DO CARVÃO	40
5.3	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	44
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	50
5.4.1	Ponto de Carga Zero	50
5.4.2	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	52
5.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
5.5	AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DOS FÁRMACOS DO EFLUENTE DOMÉSTICO COM O ADSORVENTE	55
6	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	60
	Anexo I – Espectro de frequência de absorção no infravermelho	66
	APÊNDICE A – Concentração de Antidepressivos em Amostras de Água	67

1 INTRODUÇÃO

Depressão é o estágio onde os pacientes sentem extrema tristeza ou um vazio, ou ainda casos que o paciente não tem a capacidade de sentir prazer nas atividades do cotidiano e perde o interesse pelo ambiente. Estima-se que 300 milhões de pessoas convivem com essa doença. A depressão é um transtorno de humor considerada o mal do século, podendo ir de uma simples reação a uma situação da vida real a uma patologia grave. A depressão, atualmente, pode ser diagnosticada facilmente, porém, a dificuldade em determinar sua origem pode dificultar um possível tratamento (OPAS, 2018).

Já a ansiedade (ou transtorno ansioso) não é uma doença e sim uma condição, é um sentimento vago de preocupação e medo, onde a pessoa que se encontra nessa condição sofre por tensão e aflição por antecipação. Quando esses sintomas são curtos e momentâneos a ansiedade não é considerada patogênica. Os transtornos ansiosos não são originários de outros problemas psicológicos, como a depressão, porém, seus sintomas normalmente são encontrados nos demais problemas psicológicos (CASTILLO, 2000; RAPS, 2015).

Na década de 50 foram descobertas drogas antidepressivas, as quais possibilitaram o tratamento de transtorno de depressão. Contudo, até a década de 80 apenas dois grupos de antidepressivos eram conhecidos, os antidepressivos tricíclicos (ADTs) e os inibidores monoaminoxidase (IMAOs), que são providos de efeitos colaterais fortes e, se consumidos em doses elevadas, comparando com as prescritas, tornam-se letais. Através de intensivos estudos, foi encontrada outra classe de antidepressivos, os inibidores seletivos da recaptção de serotonina (ISRSs). Essa classe de antidepressivos tem efeitos colaterais mais aceitáveis que os IMAOs e os ADTs e são tão eficazes quanto os ADTs (MORENO, MORENO, SOARES, 1999).

Para Calisto e Esteves (2009), a ocorrência de forma excessiva de antidepressivos e ansiolíticos no meio ambiente é algo comprovado e isso ocorre tanto pela forma incorreta de descarte dos medicamentos, quanto pelas vias de excreção do corpo humano, além da falta de métodos adequados para a remoção desses poluentes. Estudos comprovam que os métodos usuais para o tratamento de efluente têm eficiência menor que 10% para remoção de antidepressivos, conseqüentemente, esses são rejeitados no meio ambiente praticamente inalterados.

Além do mais no estudo de Calisto e Esteves (2009) também é citado que está ocorrendo bioacumulação do princípio ativo desses medicamentos, já que os organismos vivos presentes no ambiente aquático estão constantemente expostos a concentrações expressivas desses antidepressivos.

Poluentes emergentes são grupos de produtos químicos como fármacos (a exemplo, os antidepressivos), hormônios, pesticidas, polímeros de baixa massa molar, entre outros, que têm grande interesse ambiental devido à sua crescente utilização e contaminação. Estes compostos químicos, quando presentes nos efluentes, precisam ser removidos através do tratamento terciário, o qual é o tratamento responsável pelo controle e remoção de poluentes específicos das águas residuais antes de serem lançadas no meio ambiente (SOUSA, 2015).

Um dos processos mais usuais de tratamento terciário é a adsorção com carvão ativado. Esse procedimento é barato e eficaz quando o efluente a ser tratado tem baixa concentração de matéria orgânica. O tratamento em si, de maneira resumida, consiste na adsorção das partículas de poluentes nos poros do carvão ativado (SOUSA, 2015).

Segundo Freitas e Bueno (2014), carvão ativado é um composto de carbono com alta porosidade que pode ser obtido de fontes naturais e conta com alto potencial de adsorção de vários compostos, incluindo antidepressivos triciclos. Além disso, o carvão ativado é muito utilizado para remoção de poluente em tratamentos de efluentes das indústrias químicas e alimentícias.

O carvão ativado pode ser produzido através de diversas fontes, incluindo resíduos, e está vertente para o carvão vem de frente a busca por soluções para minimizar o descarte de resíduos industrial, desta forma otimizando e reduzindo os custos com os processos industriais, além de cumprir as exigências dos órgãos ambientais para a redução e o descarte correto dos mesmos (SASAKI; LIMA; QUINÁIA, 2014).

Frente a isso, é proposto neste trabalho o estudo da remoção dos antidepressivos Fluoxetina e Citalopram de efluente doméstico utilizando carvão ativado produzido a partir de um constituinte da araucária, o estróbilo masculino.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho é investigar o uso de estróbilo masculino de *Araucaria angustifolia* na produção de adsorvente para a remoção de fármacos, Fluoxetina e Citalopram, utilizados no tratamento de depressão presentes no efluente doméstico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração por espectrometria UV-Vis de Citalopram e Fluoxetina no efluente doméstico da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *campus* Francisco Beltrão antes e pós-tratamento atualmente utilizado;
- Produzir carvão a partir do estróbilo da *Araucaria angustifolia*.
- Avaliar as melhores condições de preparo – concentração de ácido, volume de ácido e tempo de contato carvão/ácido – de carvão ativado de estróbilo da *Araucaria angustifolia* através de um planejamento fatorial;
- Caracterizar o carvão ativado por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e ponto de carga zero;
- Avaliar a remoção de fármacos antidepressivos no efluente doméstico a partir da adsorção em coluna de leito fixo com o carvão ativado preparado, analisando equilíbrio de adsorção e também os modelos de isothermas para cada medicamento estudado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ANTIDEPRESSIVOS NO MEIO AMBIENTE

Inúmeros estudos vêm mostrando a incidência de antidepressivos no meio ambiente. Tais estudos, realizados em diversas partes do mundo, descrevem os efeitos desses antidepressivos sobre as espécies aquáticas, porém apenas mostram o problema, não trazendo possíveis soluções.

Em pesquisa realizada por Ma *et al.* (2018), verificou-se a presença de sete medicamentos antidepressivos em quatro estações de tratamento de efluente doméstico e suas devidas águas receptoras, que inclui o rio Huangpu, o maior rio de Xangai, e mais três afluentes do mesmo. Dentre as drogas psicotrópicas analisadas estavam a Fluoxetina e o Citalopram. As drogas antidepressivas estavam presentes no rio e seus afluentes com concentração no nível de ng/L e nas estações de tratamento a concentração chegava a ser duas vezes maior.

Embora ocorra uma pequena redução da concentração dos fármacos da entrada das estações de tratamento de efluente doméstico para a saída da mesma, o processo de tratamento utilizado nas estações é ineficiente para remoção de antidepressivos (MA *et al.*, 2018).

Ainda no estudo de Ma *et al.* (2018), em dois pontos de amostragem a poluição por antidepressivos não era apenas das estações de tratamento, mas derivada de uma indústria farmacêutica e de dois hospitais que eram alocados nas proximidades. Também foram estimados os quocientes de riscos ambientais para os medicamentos e determinou-se que, para as atuais concentrações, não há riscos para os organismos. Porém, os autores ressaltam que ações devem ser introduzidas para futuramente não ocorrer uma mudança de cenário.

Em outro estudo semelhante, foi determinada a existência de dezessete medicamentos antidepressivos, incluindo a Fluoxetina e o Citalopram, em vinte e quatro rios e em águas residuais, usando como pontos de coleta de amostras as montantes e as jusantes de onde é despejado o efluente das estações de tratamento de água (ETAs) de alguns municípios do Minnesota, EUA. Observou-se uma discrepância de uma planta de tratamento para outra, porém algo que se manteve

quase constante foi o fato de que as concentrações de medicamentos no efluente de entrada da ETA eram maiores ou quase equivalentes às concentrações de saída. Já nas amostras da montante, foram esporadicamente encontradas quantidades dos antidepressivos estudados. Isso prova que as ETAs são as principais fontes de contaminação de águas superficiais por antidepressivos (WRITER et al., 2013).

No Brasil, também existem estudos que comprovam a existência no meio ambiente de medicamentos utilizados no tratamento de depressão e ansiedade. Souza (2017) detectou a presença de Fluoxetina nas concentrações entre 1,2 - 3,2 µg/L em oito mananciais de abastecimento de São Paulo. Nesse mesmo estudo, foi determinada e comprovada a ecotoxicidade do medicamento.

Em outro estudo, muito similar ao de Souza (2017), realizado por Wolff (2011) em Piracicamirim-SP, já chamava a atenção para os efeitos não apenas de Fluoxetina, mas de outros fármacos presentes nas estações de tratamento, os quais apesar de apresentarem concentrações em níveis de µg/L, são nocivos aos ecossistemas.

Há também estudos que tem o objetivo de comprovar o efeito dos antidepressivos nos organismos aquáticos, como a pesquisa de Martin (2017), que demonstrou o efeito da concentração de Fluoxetina na vida selvagem de uma espécie de peixe, a *Mosquitofish* (*Gambusia holbrooki*). Os autores reforçam que está sendo cada vez mais comum a incidência de antidepressivos nos ecossistemas aquáticos e que esses, mesmo em baixas concentrações, podem prejudicar tais ambientes. O experimento realizado foi conduzido de duas maneiras distintas, primeiro o peixe foi exposto por vinte e oito dias a uma dosagem baixa de Fluoxetina, representando a realidade nos ecossistemas aquáticos, e o segundo experimento foi conduzido também por vinte e oito dias, porém com uma concentração elevada do medicamento, simulando previsões futuras. O estudo comprovou que, independente da concentração, o peixe entrou na zona de ataque do predador mais rápido do que entraria sem a exposição ao medicamento. Outro fator observado foi que os níveis de atividade do peixe aumentaram, ou seja, mesmo sem sua presa presente, ele estava em modo ativo.

Já Chiffre et al. (2014) estudaram o efeito de drogas psicotrópicas na sobrevivência e na locomoção de uma espécie de peixe nativa do sudeste da Ásia, a larva de medusa japonesa (*Oryzias latipes*). Dentre as drogas estudadas, estavam a Fluoxetina e o Citalopram. Os resultados mostraram que essas drogas têm efeito na mortalidade dos peixes. Quando os peixes foram expostos por setenta e duas horas

à Fluoxetina (840 µg/L) e ao Citalopram (9,136 µg/L), 50% do cardume morreu. Concentrações menores dos medicamentos, 10µg/L para Citalopram e 100 µg/L para o Fluoxetina, causaram efeitos na locomoção dos espécimes incluindo a distância percorrida e a mobilidade.

3.2 TRATAMENTO TERCIÁRIO PARA FÁRMACOS

O tratamento terciário é um processo para remoção e, como consequência, despoluição de um efluente a ser descartado. Muito utilizado pelas indústrias para remoção de bactérias patogênicas, nutrientes como fósforo, sódio e também matéria orgânica, tornando assim o efluente mais puro, podendo ser reciclado e reutilizado (SILVA, 2009).

Há várias vias para se realizar o tratamento terciário dependendo do tipo de efluente e dos poluentes que se deseja remover. Como já exposto, existem vários estudos para detecção de antidepressivos e ansiolíticos nos efluentes, porém, pesquisas para sua remoção ainda são recentes e insuficientes. Por outro lado, a remoção de outros fármacos, como antibióticos, já é pesquisada a mais tempo e pode ser utilizada como base para novos estudos.

Em seu estudo, Tambosi (2008) analisou a remoção de diferentes fármacos em diferentes processos de tratamento terciário para avaliar qual é mais eficiente para remoção. Os fármacos utilizados foram Acetaminofeno, Cetoprofeno e Naproxeno, que são antiinflamatórios não-esteroidais, e também alguns antibióticos, sendo eles Roxitromicina, Sulfametoxanol e Trimetoprima. Os processos de tratamento estudados foram: biorreator de membrana, processos oxidativos avançados (POAs) e adsorção com carvão ativado. A utilização do biorreator de membrana não se mostrou eficaz para remoção de todos os compostos estudados, sendo encontrados resíduos dos fármacos tanto no permeado do biorreator quanto no efluente tratado. Para o tratamento com POAs, não foi possível afirmar sua real eficiência, uma vez que o processo originou uma gama de compostos desconhecidos a partir da reação de degradação. Em contrapartida, o processo de adsorção com carvão ativado mostrou grande eficiência, apresentando uma faixa de 80-100% de remoção para todos os fármacos estudados.

Mais recentemente, Miranda (2014), em sua dissertação de mestrado, estudou a remoção de quatro diferentes fármacos por adsorção em materiais argilosos e não

argilosos. Os fármacos estudados foram o Ácido mefenâmico, Naproxeno, Gemfibrozil e Sulfametoxazol. Os materiais argilosos utilizados foram *Light Expanded Clay Aggregates* (LECA) e Vermiculite e como material não argiloso utilizou Gravelha. Como resultado de sua pesquisa, pode-se concluir que o material argiloso Vermiculite foi mais eficiente na remoção dos compostos estudados, porém, cada fármaco respondeu de uma maneira distinta, sendo Sulfametoxazol o composto que apresentou maior índice de remoção.

Erbaet al. (2012), demonstrou e analisou a eficiência da combinação de dois filtros na remoção de compostos farmacológicos da água de consumo humano. Os fármacos estudados foram Diclofenaco, Ibuprofeno, Naproxeno e Paracetamol. Os filtros utilizados foram um filtro ecológico, o qual não contém produtos químicos, seguido de um filtro de carvão granular biologicamente ativado. O projeto de pesquisa determinou que mais de 90% dos compostos foram removidos pelo sistema proposto, porém, o compartimento do filtro ecológico foi o maior responsável pela degradação dos fármacos. Em uma pesquisa similar, Borges et al. (2016), demonstraram que a utilização de carvão ativado granular como biofilme para metabolizar fármacos, mostrou-se uma técnica que representa avanços para o futuro, podendo ser utilizada para aumentar a eficiência na remoção de fármacos e diminuindo o custo para o tratamento de efluente contaminados.

3.3 ADSORÇÃO

A demanda por novas tecnologias para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, em quantidades mínimas, que não são removidos por processos físico-químicos ou degradação biológica, ocasionou o surgimento da adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção depende de vários fatores como área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura e pH do meio e natureza do solvente e pode ser de dois tipos: a adsorção química ou a adsorção física; sendo critério de classificação a natureza e intensidade das forças envolvidas (NASCIMENTO et al., 2014).

Quando as forças de *Van der Waals* são as responsáveis pelas interações entre o adsorvato e adsorvente, ocorre a adsorção física, que tem interações fracas do adsorvato com a superfície. A adsorção física também é chamada de fissiosorção e o

calor envolvido nesse processo é cerca de 10 kcal/mol. A adsorção física ocorre em toda a superfície do adsorvente, sendo assim, considerada uma adsorção inespecífica, ou seja, todas as moléculas podem se aderir à superfície do adsorvente, e quanto mais poroso é o meio de ocupação menor, é a velocidade da adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Já na adsorção química, ou quimiossorção, ocorre a troca ou partilha de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente formando uma ligação. Sendo assim, existe uma interação bem mais forte da que ocorre na fisisorção, tendo calor envolvido no processo maior que 20 kcal/mol. Esse tipo de adsorção possui um grau de especificidade elevado devido à presença dos sítios ativos, assim nem todas as moléculas do fluido a ser tratado com a adsorção se ligará aos sítios ativos do adsorvente. Quando menor for a energia de ativação da reação que está ocorrendo, maior é a velocidade do processo (NASCIMENTO et al., 2014).

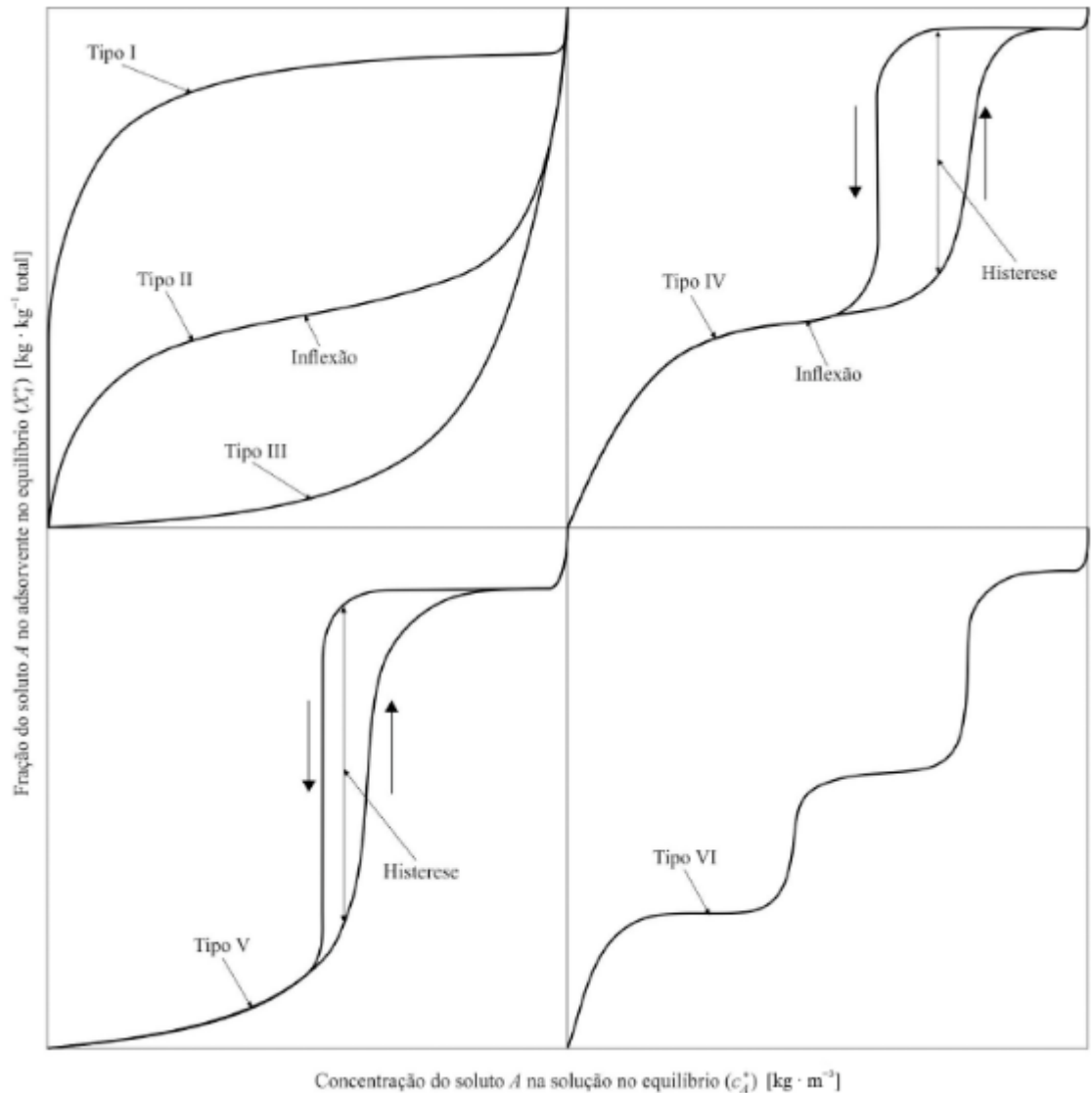
3.3.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Quando a taxa de adsorção de moléculas de adsorvato em uma superfície sólida é igual a taxa de dessorção dessas moléculas, tem-se o chamado *equilíbrio de adsorção*. Esse equilíbrio por sua vez é dominado pelas leis termodinâmicas e pode ser descrito em função de várias variáveis, como temperatura, pressão e concentração; ele descreve como é a distribuição do adsorvato entre a fase líquida e a fase sólida (TADINI, 2016).

A condição de equilíbrio de adsorção é representada graficamente através de isotermas de adsorção, as quais são determinadas experimentalmente. Devido à complexidade do fenômeno termodinâmico do processo de adsorção, ainda são utilizadas as primeiras teorias sobre adsorção (TADINI, 2016).

As isotermas podem ser separadas em vários tipos, dependendo do comportamento do adsorvato no processo. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) existem 6 tipos de isotermas atualmente, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Isotermas de adsorção segundo a IUPAC



Fonte: Tadini (2016).

As isotermas do tipo I são isotermas reversíveis e caracterizadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Esse tipo de isoterma pode ser reclassificada em duas sub categorias, sendo elas isotermas do tipo I(a), quando o materiais microporosos tem microporos estreitos (de largura <1 nm), ou ainda isotermas do tipo I(b), quando os materiais contém microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos ($<\pm 2,5$ nm) (THOMMES *et al.*, 2015).

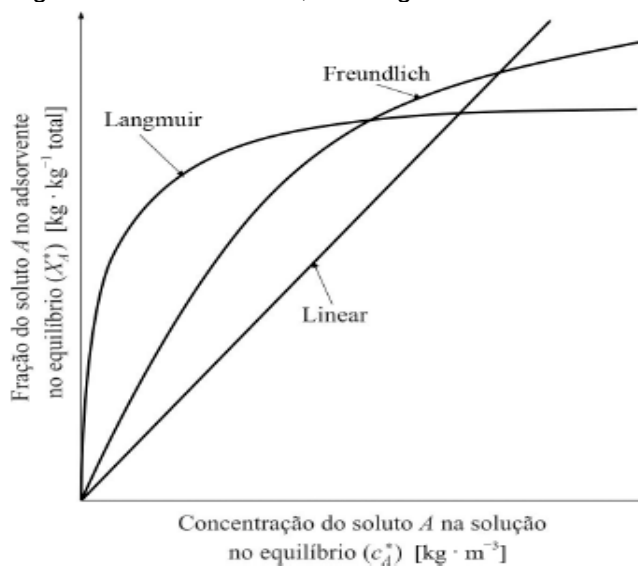
As isotermas reversíveis do tipo II são dadas pela fissiosorção da maioria dos gases em substâncias não porosas ou macroporosas adsorventes. Essa isoterma é a muito comum e a teoria de adsorção em multicamada (BET) foi desenvolvida com esse tipo de isoterma. Esse tipo é caracterizado por superfícies não porosas ou ainda com macroporos (THOMMES *et al.*, 2015; TADINI, 2016).

As isotermas do tipo III tem em sua estrutura superfícies não porosas ou macroporosa, porém com fracas interações com as moléculas de adsorvente. As isotermas do tipo IV e V são muito similares e são utilizadas para caracterizar a estrutura dos mesoporos, porém as do tipo V tem fracas ligações entre adsorvente e adsorvato. Por fim, as isotermas do tipo VI são superfícies uniformes e não porosas, constituídas normalmente por multicamadas (THOMMES *et al.*, 2015; TADINI, 2016).

Pode-se observar também na Figura 1 a presença de histerese, sendo essa denominada como a diferença entre a curvas de adsorção e dessorção, ou seja, as curvas não estão coincidindo assim a taxa de dessorção e adsorção são distintas (AMGARTEN, 2006; PLAGARINI, 2013).

Além dos tipos de isotermas, há também modelos de isotermas utilizados para descrever os dados termodinâmicos de equilíbrio, sendo esses modelos: isoterma linear, isoterma de Langmuir e isoterma de Freundlich, representadas abaixo na Figura 2.

Figura 2- Isoterma linear, de Langmuir e de Freundlich



Fonte: Tadini (2016).

A isoterma de adsorção de Langmuir descreve o equilíbrio de forma que cada sítio ativo do adsorvente comporta apenas uma molécula de adsorvato, dessa forma construindo uma monocamada. A concentração de equilíbrio para esse modelo pode ser descrita pela Equação (1) mostrada a seguir (HOWE, 2016).

$$q_A = \frac{Q_M B_A C_A}{1 + B_A C_A} \quad (1)$$

Quando,

q_A = concentração de adsorvato A adsorvido no adsorvente (mg/g);

B_A = constante de adsorção de Langmuir (L/mg);

C_A = concentração do adsorvato em solução (mg/L);

Q_M = capacidade de absorção (mg/g).

A concentração de adsorvato A adsorvido no adsorvente pode ser determinada através da Equação (2) abaixo.

$$q_A = \frac{(C_0 - C_A)V}{M} \quad (2)$$

Quando,

C_0 = Concentração inicial de adsorvato (mg/L);

V = Volume de solução (L);

M = Massa de adsorvente (g).

Esse modelo de isoterma considera que locais de adsorção bem definidos, cada sitio ativo do adsorvente pode acoplar apenas uma molécula de adsorvato, os sítios ativos são energeticamente equivalentes, não há interações entre os adsorvatos e os sítios ativos vazios (RUTHVEN, 1984).

Segundo Lessa (2013), quando determinada a constante de adsorção de Langmuir, é possível também determinar a o fator de separação (R_L) com o qual é definido o tipo de adsorção que está ocorrendo na isoterma seguindo a Tabela (1).

Tabela 1 - Natureza do processo de adsorção definida pelo fator de separação

Fator de Separação	Processo de adsorção
>1	Desfavorável
=1	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável

Fonte: Mayara de Oliveira Lessa (2013)

O R_L é determinado através da Equação (3) exposta abaixo.

$$R_L = \frac{1}{1 + B_A C_0} \quad (3)$$

Quando,

R_L = Fator de separação.

Segundo CIOLA (1981), não é C_0 mas qualquer concentração de equilíbrio na fase líquida. Porém, segundo WORCH (2012) também pode ser utilizado a concentração inicial.

Há outras isotermas, como a de Freundlich, que aproxima as entalpias de adsorção através de distribuição exponencial e, assim, é possível descrever dados de adsorventes heterogêneos para um faixa de concentração mais ampliada (PORPINO, 2009). O modelo de isoterma de Freundlich pode ser expresso pela Equação (4) representada a seguir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Quando,

q_e = concentração de adsorvato A adsorvido no adsorvente no equilíbrio (mg/g);

K_F = constante de adsorção de Freundlich (L/g);

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/L);

n = intensidade do processo de adsorção.

Podendo ainda ser utilizada em sua forma linearizada, expressa pela Equação (5).

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (5)$$

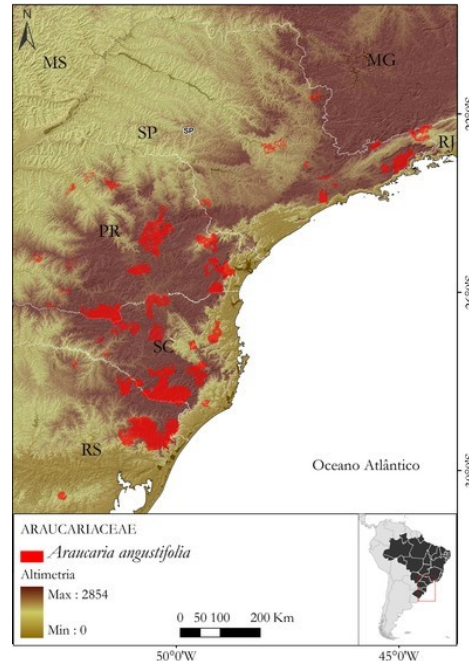
Existem outras isotermas que descrevem o processo de adsorção, como a isoterma de BET (Brunauer, Emmett e Teller). Esse modelo se originou da isoterma de Langmuir, porém com algumas hipóteses simplificadoras, determinando que a primeira camada de adsorvato nos sítios ativos dos adsorventes exerce força atrativa nas demais moléculas de adsorvatos, formando multicamadas (PORPINO, 2009). Porém, segundo Tadini (2016), a isoterma mais comumente obtida é a isoterma do tipo I que pode ser descrita perfeitamente pelo modelo de isoterma de Langmuir.

3.4 ESTRÓBILO MASCULINO DA ARAUCÁRIA ANGUSTIFÓLIA

A *Araucaria angustifolia* faz parte da família *Araucariaceae* e é uma das 19 espécies de *Araucaria*. Tanto no Brasil, Paraguai quanto Argentina esse pinheiro é

chamado comumente de araucária, pinheiro do Paraná ou pinheiro brasileiro, isso graças a maior população dessa espécie estar presente no território brasileiro principalmente na região sul, como demonstra a figura 3 (ZANETTE et al. 2017).

Figura 3 - Mapa de concentração da *Araucaria Angustifolia* no território brasileiro



Fonte: Centro Nacional de Preservação a Flora (2012)

O Centro Nacional de Preservação a Flora (2012) ressalta que o desmatamento das florestas de araucária ocasionou uma redução superior a 80% da quantidade desse pinheiro. Isto vem de encontro com a afirmação de Hess e Schneider (2010), que responsabiliza inicialmente as indústrias madeireiras por essa redução, através do corte compulsivo dessas árvores pelo alto valor agregado da sua madeira de excelente qualidade e, posteriormente, à agricultura pela queima de roças para o plantio.

As *Araucarias angustifolias* levam cerca de 15 anos para iniciar a sua reprodução bem como a produção de pinhão, produto de maior valor agregado dessa espécie. Para Danner, Zanette e Ribeiro (2012) o pinhão pode gerar mais lucros que a madeira da araucária, porém técnicas para um melhor manejo e cultivo se fazem necessárias para que a economia do pinhão ganhe mais espaço no mercado e a exploração das araucárias diminua.

A *Araucaria angustifolia* possui ramos reprodutivos, chamados de estróbilos. Estes, por sua vez, podem ser masculinos ou femininos e cada árvore só gera um dos tipos de estróbilo. O estróbilo masculino (figura 4) produz grão de pólen, ou seja, a

araucária com esse componente não irá gerar pinhão. Os grãos de pólen são liberados em grandes quantidades e polimerizam os estróbilos femininos, onde irão amadurecer dentro do óvulo e, então, haverá a formação da pinha onde se encontra o pinhão, que é o produto primordial da araucária (ZANETTE et al. 2017).

Figura 4: Estróbilo masculino da *Araucaria Angustifolia*



Fonte: Árbores con alma (2010).

O período do ano que o estróbilo masculino cresce e amadurece varia de região para região. A exemplo, em Curitiba-PR, esse crescimento ocorre de novembro a agosto, etapa em que os estróbilos masculinos são chamados de androstróbilo, e de setembro a outubro ocorre amadurecimento e liberação dos grãos de pólen (ZANETTE et al. 2017).

O estróbilo masculino é um produto sem valor agregado e considerado apenas como rejeito depois da polinização. Porém, no momento que for agregado um valor ao estróbilo masculino, esse passará a ser outra fonte de renda para os produtores e, uma árvore antes “inútil”, por não produzir o pinhão, passa a ser preservada.

Embora o presente trabalho tenha como principal interesse minimizar a concentração de antidepressivos no meio ambiente através da adsorção em carvão ativado, como consequência, o estudo proposto também agrega valor ao estróbilo masculino de araucária, tornando-o um produto lucrativo e dando alternativas para o porquê do plantio e preservação da araucária.

4 METODOLOGIA

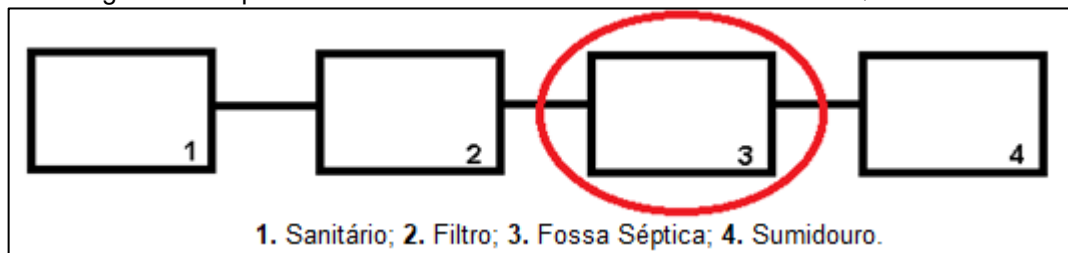
4.1 SELEÇÃO DOS MEDICAMENTOS A SEREM ESTUDADOS

A seleção dos medicamentos utilizados nesta pesquisa foi realizada através de análise de artigos publicados mundialmente sobre a ocorrência de antidepressivos no meio ambiente, como de Ma *et al.* (2018) e Writer *et al.* (2013), sendo então escolhidos os mais citados. Os medicamentos que foram utilizados neste estudo foram obtidos através de doações.

4.2 COLETA E PREPARO DO EFLUENTE DOMÉSTICO

As amostras foram coletadas sob supervisão dos profissionais responsáveis pela manutenção do sistema de efluente doméstico da UTFPR-FB, para que não ocorresse nenhum tipo de dano ao sistema. O ponto de coleta foi a fossa séptica, conforme esquema exposto na Figura 5.

Figura 5 - Esquema efluente doméstico sanitário dos blocos G e Q UTFPR-FB



Fonte: Autoria própria (2019).

A coleta foi realizada com o auxílio de um recipiente plástico e os equipamentos de proteção individuais necessários para evitar contaminações, como luvas e jaleco. Foram realizadas as coletas preferencialmente após o almoço, pois é o horário de maior fluxo nos banheiros do campo. Essas coletas foram feitas para um volume aproximado de 3 L e armazenados em geladeira a 10 °C.

Após o efluente doméstico ser coletado, as amostras foram filtradas e centrifugadas, a fim de reter sujidades que interfeririam no processo de análise espectroscópica dos medicamentos.

4.3 ANÁLISE DOS MEDICAMENTOS NO EFLUENTE DOMÉSTICO

A análise do medicamento Fluoxetina no efluente doméstico teve como base a metodologia descrita pela Farmacopeia Brasileira (FARMACOPEIA, 2010). A análise ocorreu por espectrometria de absorção molecular no UV-Vis (MAS-UV-Vis).

Inicialmente um comprimido de Fluoxetina de 20 mg/L foi dissolvido em 200 mL ácido clorídrico 0,1 mol/L, obtendo dessa forma uma solução estoque de concentração 100 mg/L. A partir dessa solução foram realizadas diluições, com o próprio efluente doméstico como solvente, e construída uma curva de calibração por adição de padrão.

Para construção da curva de calibração as leituras de absorvância foram realizadas em comprimento de onda fornecido pela metodologia utilizada, sendo esse 227 nm. Já para o ajuste do branco foi utilizada amostra de efluente doméstico não enriquecida.

A análise do medicamento Citalopram teve como base a metodologia descrita por Júlia Menegola (2007). Esta metodologia foi adaptada e os mesmos passos utilizados para a Fluoxetina foram utilizados, porém o comprimento de onda selecionado foi o de 239 nm.

4.4 VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS

A validação das metodologias de análise espectroscópica dos medicamentos em amostra de efluente doméstico foi realizada seguindo os seguintes critérios:

- i.** Regressão linear;
- ii.** Coeficiente de Pearson;
- iii.** Sensibilidade;
- iv.** Linearidade;
- v.** Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ):

$$LD = \frac{3,3s}{a} \quad (6)$$

$$LQ = \frac{10s}{a} \quad (7)$$

Quando s é o desvio-padrão de 10 medidas do branco e a é o coeficiente angular da curva de calibração;

vi. Precisão: dez medidas da mesma solução em três níveis diferentes de concentração; e

vii. Exatidão: foi medida pela recuperação.

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{\text{conc.medida}}{\text{conc.adicionada}} \times 100 \quad (8)$$

4.5 PRODUÇÃO CARVÃO ATIVADO DE ESTRÓBILO DA *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*

Para produção de carvão ativado de estróbilo, foi utilizada como base a metodologia de Neubauer *et al.* (2014). A coleta foi realizada pós polinização, pois assim o estróbilo não tem mais funcionalidade e se encaixa como um rejeito da araucária. Inicialmente, triturou-se e peneirou-se o estróbilo para obter um maior controle do seu diâmetro. Foram utilizadas duas peneiras distintas para o peneiramento, uma de 350 mm e outra de 600 mm.

Pesou-se 10 g de estróbilo masculino que foi transferido para um cadinho de porcelana de 50 mL. O cadinho tampado com a amostra foi levado a mufla à temperatura de 500°C, 600°C e 700° por 2h, 1h30, 1h, 30 minutos e 15 minutos, para determinação da melhor condição de obtenção do carvão. Foi realizada uma análise prévia para determinar qual das granulometrias utilizar, comparando o tamanho das partículas de carvão e a aderência tanto no recipiente de vidro onde estavam armazenadas quanto a aderência entre as próprias partículas de carvão. Após a queima da biomassa e análise de granulométrica, foi realizada a ativação do carvão com ácido clorídrico.

Para otimizar o processo de produção de carvão ativado, foi realizado uma análise multivariada em duplicata para determinar a melhor concentração de ácido, volume de ácido e tempo de contato do carvão com o ácido. Para a avaliação da melhor ativação do carvão, considerou-se como resposta à remoção de concentração do medicamento.

A remoção de concentração do medicamento (Fluoxetina) é calculada através da Equação (9).

$$\text{Concentração de Remoção } \left(\frac{mg}{L}\right) = C_0 - C_F \quad (9)$$

Quando,

C_0 = Concentração inicial do fármaco (mg/L);

C_F = Concentração final do fármaco (mg/L).

A análise multivariável foi realizada conforme Tabela 2, obtida através de software de estatística.

Tabela 2 - Valores das variáveis para análise multivariável da ativação do carvão

Concentração (mg/L)	Volume (mL)	Tempo (h)	Concentração (mg/L)	Volume (mL)	Tempo (h)
0,1	300	12,15	0,3	300	0,5
0,3	300	12,15	0,5	100	0,5
0,3	100	12,15	0,5	500	0,5
0,3	300	12,15	0,1	100	24
0,3	500	12,15	0,1	500	24
0,5	300	12,15	0,3	300	24
0,1	100	0,5	0,5	100	24
0,1	500	0,5	0,5	500	24

Fonte: Autoria própria (2019).

Com o planejamento fornecido pelo software para a análise multivariável, foi então utilizado erlenmeyers de 250 mL, e, posto as respectivos concentrações e volumes fornecidos na Tabela 2, deixando em agitação de 150 rpm nos tempos determinados para cada amostra do planejamento.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A caracterização do carvão foi realizada através das análises de ponto de carga zero, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), seguindo metodologia de Filachowski (2018).

4.6.1 PONTO DE CARGA ZERO

Para realização do experimento preparou-se soluções de NaCl 0,1 mol/L; NaCl 0,01 mol/L; NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L. Para realizar o procedimento, 50

mL de solução NaCl 0,1 mol/L foi transferido para 10 Erlenmeyers e o mesmo foi realizado para a solução de NaCl 0,01 mol/L. Com o intuito de chegar aos pHs 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, as soluções tiveram suas acidez e basicidade ajustadas com as soluções de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L.

Depois das soluções preparadas, foi adicionado 1 g de carvão ativado e deixado por 24h em um *shaker* sob agitação constante de 150 rpm. Após esse período, as amostras foram filtradas a vácuo e então o pH do líquido resultante foi medido e então determinado o pH de equilíbrio.

4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização das análises de FTIR e MEV, há necessidade da remoção da umidade para a água não influenciar nos resultados. Desta forma, uma amostra de massa 2 g foi seca a 70 °C para remoção da umidade por 24h. Após esse tempo, fez-se a pesagem do carvão que retornou a estufa por mais 1h. Após esse tempo, o carvão foi pesado novamente.

A análise FTIR foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, onde preparou-se uma pastilha homogênea com a amostra de carvão ativado de estróbilo, a qual foi posta no equipamento Perkin Elmer Frontier, responsável por realizar varredura de 400 a 4000 cm^{-1} .

Já a análise MEV foi realizada na Universidade Estadual de Londrina, pelo laboratório de microscopia eletrônica e microanálise – LMEM, onde a amostra de carvão ativado de estróbilo foi disposta em uma placa de ouro e inserida no equipamento microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 realizando aumentos de 42 a 10000 vezes.

4.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Foram realizados ensaios para determinar o equilíbrio de adsorção do carvão ativado. Os testes foram realizados, em duplicada, com o melhor carvão ativado encontrado na análise multivariável. Estes testes foram realizados mantendo-se a concentração do analito constante e variando-se a massa de carvão. Foram utilizados Fluoxetina e Citalopram como analitos para os testes de equilíbrio, sendo os testes

feitos para cada medicamento individualmente, realizou-se o experimento com oito pontos para cada analito para obtenção de suas curvas de equilíbrio. Os Erlenmeyers com carvão e as soluções aquosas de Fluoxetina e Citalopram foram deixados sob agitação por 24h. Após passado esse tempo de contato, foram determinadas as concentrações do medicamento na solução tratada.

A massa utilizada de carvão ativado foi variada de 0,25 g até 2 g e a concentração das soluções aquosas dos medicamentos foi de 30 mg/L.

4.8 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DOS FÁRMACOS DO EFLUENTE DOMÉSTICO COM O ADSORVENTE

Para o tratamento do efluente doméstico, o adsorvente produzido foi posto em coluna de adsorção, adaptando a metodologia de Mezzani (2002). Em um primeiro momento foi realizado a contaminação do esgoto bruto com medicamentos, sendo contaminado com 40 mg/L e 20 mg/L, para o Fluoxetina e Citalopram, respectivamente, as concentrações são distintas devida a menor sensibilidade da curva do Fluoxetina em relação à curva do Citalopram. Para a passagem na coluna de leito fixo; após foi realizada a passagem do esgoto bruto sem contaminação.

Foi utilizada como coluna uma bureta de vidro, a qual tem 2 cm de diâmetro, e, preenchida com adsorvente, totalizando 10 cm de carvão ativado, ou ainda, em massa representando 6 g de carvão ativado. A coluna foi empacotada com lã de vidro, pois é um material inerte que auxilia em manter distribuição homogênea do fluido na coluna. Com auxílio de uma bomba foi mantido fluxo descendente, mantendo vazão constante de 5 mL/min.

A quantidade de fármaco adsorvida foi determinada por MAS-UV-Vis, em comprimento de onda correspondente a cada medicamento, sendo eles 227 e 239, para o Fluoxetina e Citalopram, respectivamente. Para isso foram coletadas amostras na saída da coluna a cada 5 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

5.1.1 Análise dos Medicamentos em Matriz Efluente Doméstico

Na Tabela 3 estão expostos os valores de absorvância média para cada uma das soluções de concentrações de Fluoxetina e Citalopram na matriz efluente doméstico.

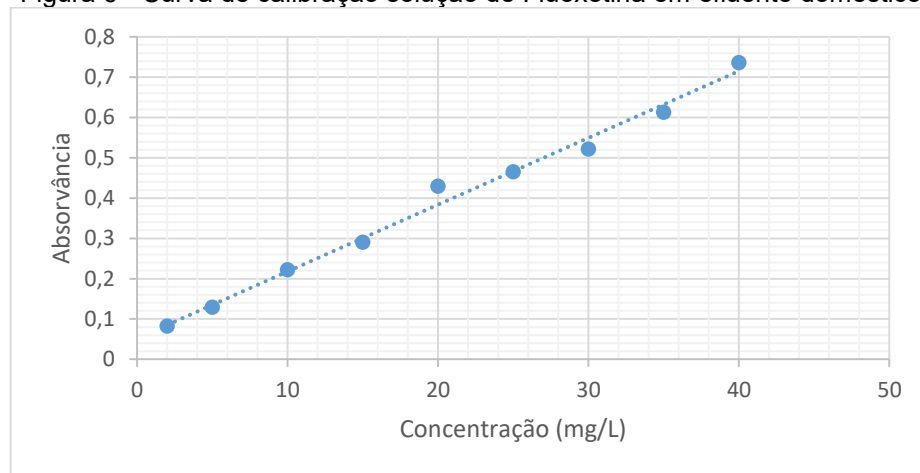
Tabela 3 - Absorvâncias medidas em matriz efluente doméstico para as soluções de Fluoxetina e Citalopram

Concentração (mg/L)	Fluoxetina		Citalopram	
	Absorvância Média	Desvio	Absorvância Média	Desvio
2,0	0,082	0,0057	0,082	0,0139
5,0	0,129	0,0114	0,218	0,0362
10,0	0,222	0,0163	0,365	0,0206
15,0	0,290	0,0445	0,584	0,0577
20,0	0,429	0,0052	0,842	0,0263
25,0	0,465	0,0110	1,101	0,0505
30,0	0,521	0,0105	-	-
35,0	0,613	0,0089	-	-
40,0	0,736	1,36E-16	-	-

Fonte: Autoria própria (2019).

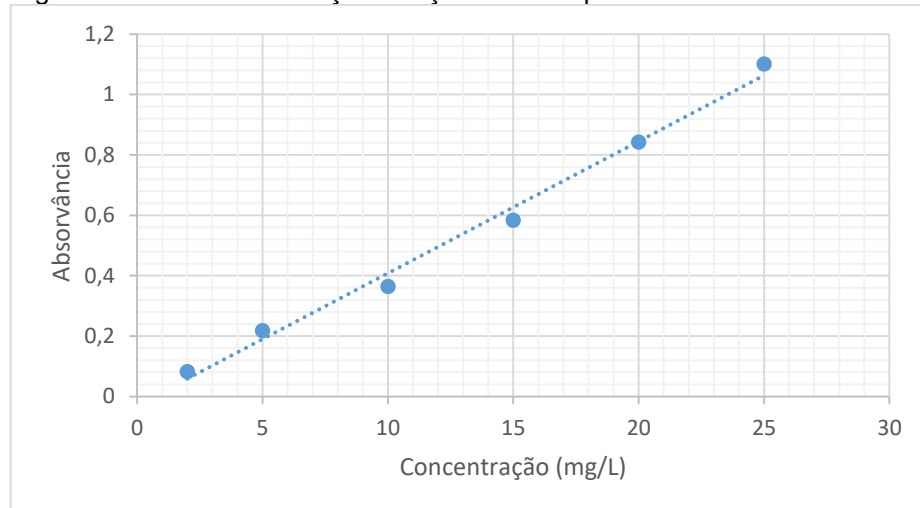
Com os dados da Tabela 3 foi possível obter a curva de calibração da Fluoxetina (Figura 6) e do Citalopram (Figura 7) na matriz utilizada, e com as curvas obtiveram-se os parâmetros de validação da metodologia, que estão expostos na Tabela 4.

Figura 6 - Curva de calibração solução de Fluoxetina em efluente doméstico



Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 7 - Curva de calibração solução de Citalopram em efluente doméstico.



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 4 - Parâmetros de validação para solução dos Fármacos em efluente doméstico

	Fluoxetina	Citalopram
Parâmetro	Resultado	Resultado
Regressão Linear	$y = 0,0166x + 0,052$	$y = 0,0437x - 0,085^*$
Coefficiente de Pearson	0,9903	0,9915
Sensibilidade (L/mg)	0,0166	0,0437
Linearidade (mg/L)	2,0 a 40,0	2,0 a 25,0
Limite de Detecção (mg/L)	0,13	0,13
Limite de Quantificação (mg/L)	0,40	0,29
Quantidade no efluente doméstico (mg/L)	3,13	0,65

* X representa a concentração e Y representa a absorvância.

Fonte: Autoria própria (2019).

Através da Tabela 4 foi possível extrair várias informações importantes. Inicialmente, pelo coeficiente de Pearson, podemos afirmar que as faixas de trabalho selecionadas, 1 a 25 mg/L e 1 a 40 mg/L, para o Citalopram e o Fluoxetina, respectivamente, são lineares.

Também foi possível analisar a sensibilidade do método para ambos os medicamentos que podem ser consideradas boas, pois quanto maior seu valor, menor o limite de quantificação. E quando se trabalha com medicamentos, quando menor for o limite de quantificação, melhor é o método, pois os medicamentos estão dissolvidos em concentrações muito baixas no efluente doméstico.

Por fim, foi possível determinar a concentração de medicamento no efluente doméstico através do método de adição de padrão. Para tanto, foi determinado o ponto em que a reta ajustada corta o eixo X, ou seja, quando a absorvância é zero. Fazendo isso obtemos as concentrações de 3,13 e 0,65 mg/L para Fluoxetina e Citalopram, respectivamente. Essas concentrações são maiores que os limites de quantificação do método, então pode-se afirmar que essas são as concentrações dos medicamentos no efluente estudado.

As concentrações dos medicamentos no efluente doméstico analisado após seu tratamento, não pôde ser determinada, uma vez que as vazões de saída de efluente doméstico para os sumidouros são extremamente baixas e sazonais, assim a amostragem se torna inviável.

Nas Tabela 5 e 6, temos os resultados da análise de precisão para os métodos.

Tabela 5 - Parâmetros de precisão para solução de Citalopram em efluente doméstico

Concentração (mg/L)	Absorvância Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,177	0,0026	1,48
10	0,370	0,0179	4,85
20	0,837	0,0247	2,96

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 6 - Parâmetros de precisão para solução de Fluoxetina em efluente doméstico

Concentração (mg/L)	Absorvância Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,123	0,0023	1,85
10	0,430	0,0047	1,09
35	0,605	0,0083	1,37

Fonte: Autoria própria (2019).

Segundo a RE 899/2003 da ANVISA, para um método ser considerado preciso, o desvio-padrão relativo (RSD) deve ser menor que 5% (ANVISA, 2003). Ao se observar os dados, para ambos os medicamentos, os RSD dos métodos estão abaixo de 5%, estando em acordo com a resolução 899/2003 e, portanto, os métodos são ditos precisos.

Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados os valores para os ensaios de recuperação.

Tabela 7 - Parâmetros de exatidão para solução de Citalopram em efluente doméstico

Concentração	Absorvância Teórica	Absorvância Medida	Recuperação (%)
3	0,111	0,103	92,34
17	0,734	0,714	97,37
22	1,042	0,933	89,50

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 8 - Parâmetros de exatidão para solução de Fluoxetina em efluente doméstico

Concentração	Absorvância Teórica	Absorvância Medida	Recuperação (%)
3	0,097	0,102	104,59
17	0,341	0,334	97,88
32	0,561	0,583	104,04

Fonte: Autoria própria (2019).

A RE 166/2017 da ANVISA determina que para um método ser considerado como exato, a recuperação deve estar entre 80% a 120% (ANVISA, 2017). Como a recuperação de todos os ensaios resultou em valores dentro deste intervalo, tanto para o Fluoxetina quanto para o Citalopram, os métodos podem ser considerados exatos.

Durante o processo de validação, o qual foi repetido inúmeras vezes, notou-se que a sensibilidade do equipamento utilizado varia com o tempo. Então, toda vez que um experimento era realizado, alguns testes eram feitos para analisar a sensibilidade do equipamento.

Outro fator que variava com o tempo era a composição do efluente doméstico. Assim, todo o procedimento foi realizado com uma mesma amostra coletada para evitar interpretações errôneas.

5.1.2 Análise dos Medicamentos em Matriz Água

Como trata-se de um ciclo, ou seja, efluente doméstico tratado retorna ao rio onde mais para frente servirá para reabastecer outras estações, também foi realizado a validação da metodologia para os medicamentos em matriz água para analisar se há ou não medicamentos na água de consumo. A validação seguiu os mesmos passos da validação em matriz efluente doméstico.

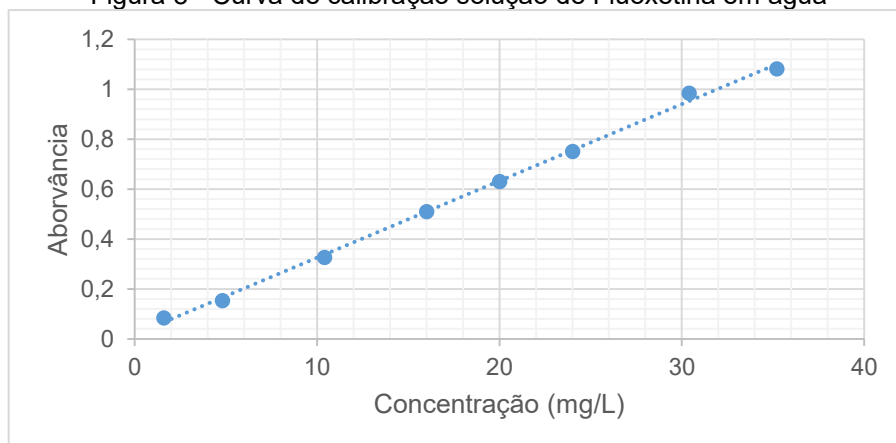
Inicialmente, realizou-se as medidas de absorvância das amostras, utilizando como branco água e ácido clorídrico 0,1 mol/L na proporção 1:1. Os resultados estão expostos na Tabela 9, os quais serviram para plotar a curva de calibração mostrada pela Figura 8 e 9.

Tabela 9 - Absorvâncias medidas em matriz água para as soluções de Fluoxetina e Citalopram

Concentração (mg/L)	Fluoxetina		Citalopram	
	Absorvância Média	Desvio	Absorvância Média	Desvio
1,6	0,084	0,0006	0,098	0,0014
4,8	0,153	0,0006	0,242	0,0009
10,4	0,326	0,0026	0,475	0,0011
16	0,509	0,0011	0,746	0,0006
20	0,630	0,0015	0,941	0,0023
24	0,752	0,0015	1,118	0,0009
30,4	0,984	0,0087	-	-
35,2	1,082	0,0026	-	-
40	-	-	-	-

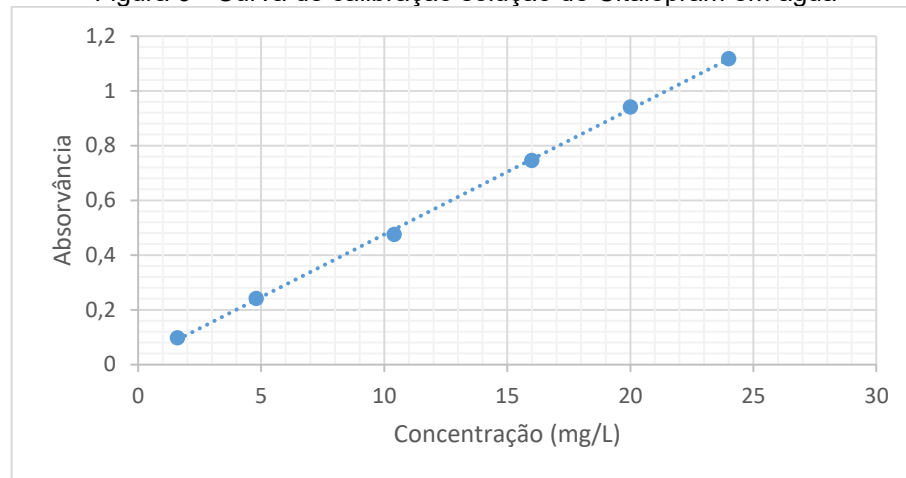
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 8 - Curva de calibração solução de Fluoxetina em água



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 9 - Curva de calibração solução de Citalopram em água



Fonte: Autoria própria (2019).

Com as curvas definidas foi possível extrair a maior parte das informações do processo de validação, as quais estão expostas na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de validação para solução de Fluoxetina em água

	Fluoxetina	Citalopram
Parâmetro	Resultado	Resultado
Regressão Linear	$y = 0,0308x + 0,0176$	$y = 0,0458x + 0,0177^*$
Coefficiente de Pearson	0,998	0,999
Sensibilidade (L/mg)	0,0308	0,0458
Linearidade (mg/L)	2,0 a 35,0	2,0 a 24,0
Limite de Detecção (mg/L)	0,07	0,05
Limite de Quantificação (mg/L)	0,22	0,15

*X representa a concentração e Y representa a absorvância.

Fonte: Autoria própria (2019).

Para finalizar o procedimento de validação foram realizados os testes para se determinar a precisão e a exatidão dos métodos. Os dados são mostrados nas Tabelas 11, 12, 13 e 14.

Tabela 11 - Parâmetros de precisão para solução de Fluoxetina em água

Concentração (mg/L)	Absorvância Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
10,4	0,3212	0,0004	0,1313
20	0,6299	0,0011	0,1747
35	1,0825	0,0025	0,2273

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 12 - Parâmetros de precisão para solução de Citalopram em água

Concentração (mg/L)	Absorvância Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
4,8	0,244	0,3506	3,4418
10,4	0,483	0,3506	1,3161
20	0,935	0,3506	3,4418

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 13 - Parâmetros de exatidão para solução de Fluoxetina em água

Concentração (mg/L)	Absorvância Teórica	Absorvância Medida	Recuperação (%)
6	0,2038	0,2024	99,3239
18	0,5450	0,5720	104,9541
29	0,8577	0,9108	106,1951

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 14 - Parâmetros de exatidão para solução de Citalopram em água

Concentração (mg/L)	Absorvância Teórica	Absorvância Medida	Recuperação (%)
6	0,306	0,290	105,2928
12	0,594	0,553	107,3599
18	0,882	0,790	111,5448

Fonte: Autoria própria (2019).

Apesar da mudança de matriz, todo o procedimento de validação foi realizado de maneira análoga à validação de metodologia em matriz efluente doméstico, e da mesma forma as resoluções da ANVISA foram aplicadas e pode-se observar que em todas as etapas os métodos são precisos e exatos, segundo as RE 899/2003 e RE 166/2017. Dessa forma, os métodos podem ser utilizados para analisar os medicamentos tanto em água quanto em efluente doméstico.

5.2 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

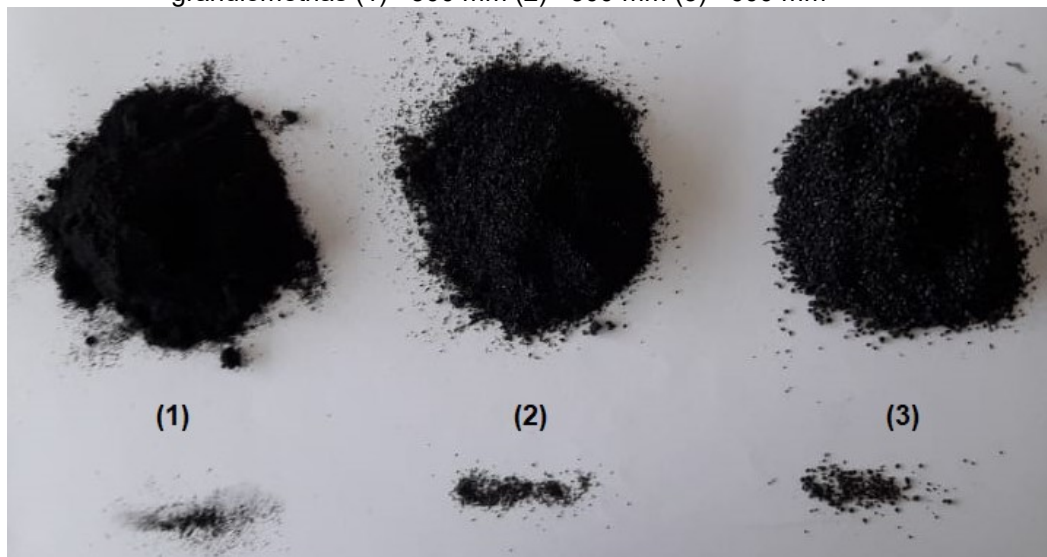
5.2.1 Preparo do Carvão

O processo de produção de carvão foi realizado com base na metodologia de Neubauer *et al.* (2014). Porém, como não se há informações sobre como o estróbilo masculino se comporta em diferentes condições, foram realizados alguns testes para se determinar a melhor condição para a produção do carvão.

Primeiramente, foi realizado o peneiramento do carvão em três granulometrias distintas, sendo elas, menor que 300 mm, maior que 300 mm e maior que 600 mm, e

feito a queima em diferentes tempos e temperaturas. Observou-se que nas temperaturas de 600 e 700 °C o estróbilo se tornava cinza de forma total para os tempos de 2h, 1h30min e 1h e parcialmente para os tempos 30 e 15 minutos. Na temperatura de 500 °C, decorridas 2h, o estróbilo se tornou cinza; decorridas 1h30min e 1h, parcialmente cinza; decorridos 30 minutos, haviam traços de cinzas; e decorridos 15 minutos, haviam traços de não queima. Dessa forma, optou-se por realizar uma queima em temperatura de 500 °C por 20 minutos e assim todo o estróbilo se tornou carvão, sem traços de cinzas (Figura 10). Observou-se que a granulometria não afetou significativamente na queima, sendo que todos queimaram de forma igual.

Figura 10 - Carvão ativado de estróbilo masculino de *Araucaria Angustifolia* em diferentes granulometrias (1) >300 mm (2) <300 mm (3) <600 mm



Fonte: Autoria própria (2019).

O carvão mostrado na Figura 10 (1) era um pó, ou seja, as partículas eram muito pequenas e tinham aderência muito grande a parede do recipiente de armazenamento, o que poderia gerar dificuldades na ativação, pois o carvão poderia aderir na parede do recipiente utilizado para ativação e, portanto, a ativação não ocorreria em todas as partículas. Além disso, havia a possibilidade das partículas se aderirem entre si quando postas em meio aquoso. Por isso, esse carvão, nesta granulometria, não foi utilizado.

O carvão mostrado na Figura 10 (3) tinha partículas grandes o suficiente para não aderir nas paredes do recipiente, dessa forma, na etapa de ativação não haveria problemas. Porém, partículas grandes podem se organizar de forma a causar caminhos preferencias dentro da coluna de adsorção, minimizando a eficiência de

transferência de massa dentro da coluna, ou seja, tornando o processo de adsorção proposto menos atrativo. Outro problema que poderia ocorrer seria a pequena superfície de transferência de massa, pois quanto maior a partícula menor a superfície de transferência de massa da coluna.

Por último, o carvão da Figura 10 (2), por sua vez, era pequeno o suficiente para ter uma área superficial de transferência de massa grande e grande o suficiente para não se aderir as paredes durante o processo de ativação. Dessa forma, esse carvão foi tomado como ideal para o processo.

5.2.2 ATIVAÇÃO DO CARVÃO

Com a definição de qual a melhor granulometria para o carvão, passou-se para a etapa de ativação.

A ativação se baseou em um planejamento multivariado, considerando a remoção de concentração como variável de escolha da melhor ativação. A concentração inicial do fármaco era sabida, uma vez que a solução utilizada para o experimento foi enriquecida com 30 mg/L de Fluoxetina. A concentração final foi determinada através de medidas de absorvância da solução que foram convertidas para concentração através da Equação 10, também disponível na Tabela 10 e replicada abaixo.

$$y = 0,0308x + 00176 \quad (10)$$

Quando,

y = Absorvância medida;

x = Concentração.

Dessa forma, foram obtidos valores (Tabela 15) de remoção (mg/L) do medicamento para cada experimento da análise multivariada.

Tabela 15 - Resultado da análise multivariável

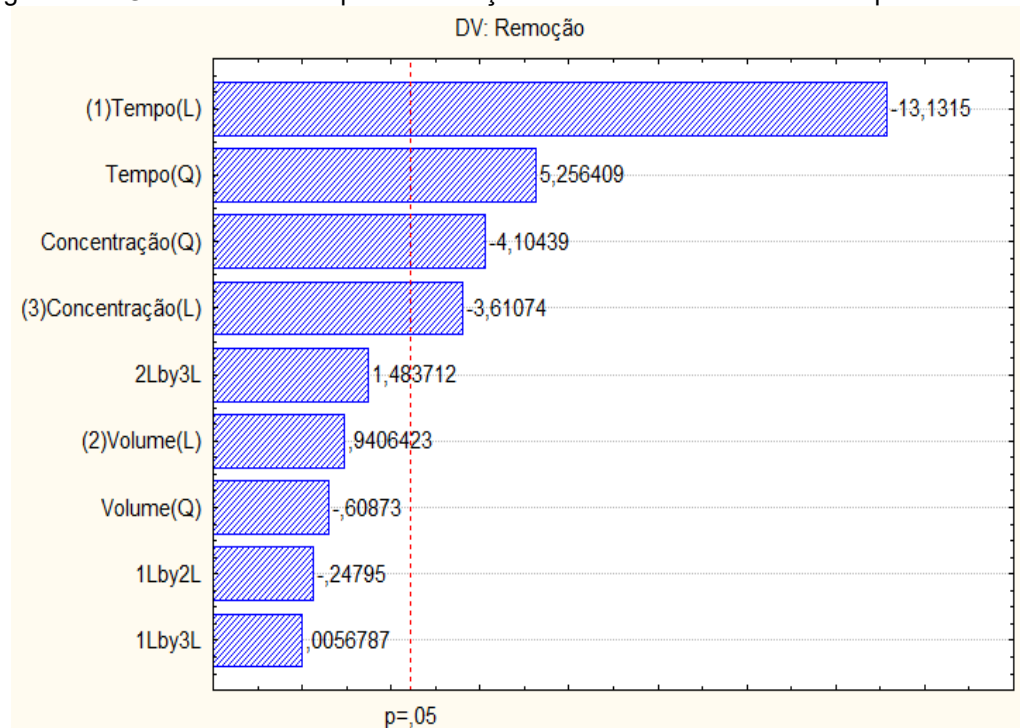
Concentração (mg/L)	Volume (mL)	Tempo (h)	Remoção (mg/L)
0,1	300	12,15	11,97
0,3	300	12,15	12,52
0,3	100	12,15	11,63
0,3	300	12,15	12,58
0,3	500	12,15	12,80

Concentração (mg/L)	Volume (mL)	Tempo (h)	Remoção (mg/L)
0,5	300	12,15	10,40
0,1	100	0,5	15,33
0,1	500	0,5	15,08
0,3	300	0,5	15,39
0,5	100	0,5	13,96
0,5	500	0,5	14,50
0,1	100	24	11,29
0,1	500	24	10,65
0,3	300	24	12,45
0,5	100	24	9,69
0,5	500	24	10,29

Fonte: Autoria própria (2019).

Com os valores de remoção já calculados, foi possível determinar quais eram as variáveis significativas, através de um gráfico de Pareto, mostrado a seguir (Figura 11).

Figura 11 – Gráfico de Pareto para a remoção de Fluoxetina em amostra aquosa.



Fonte: Autoria própria (2019).

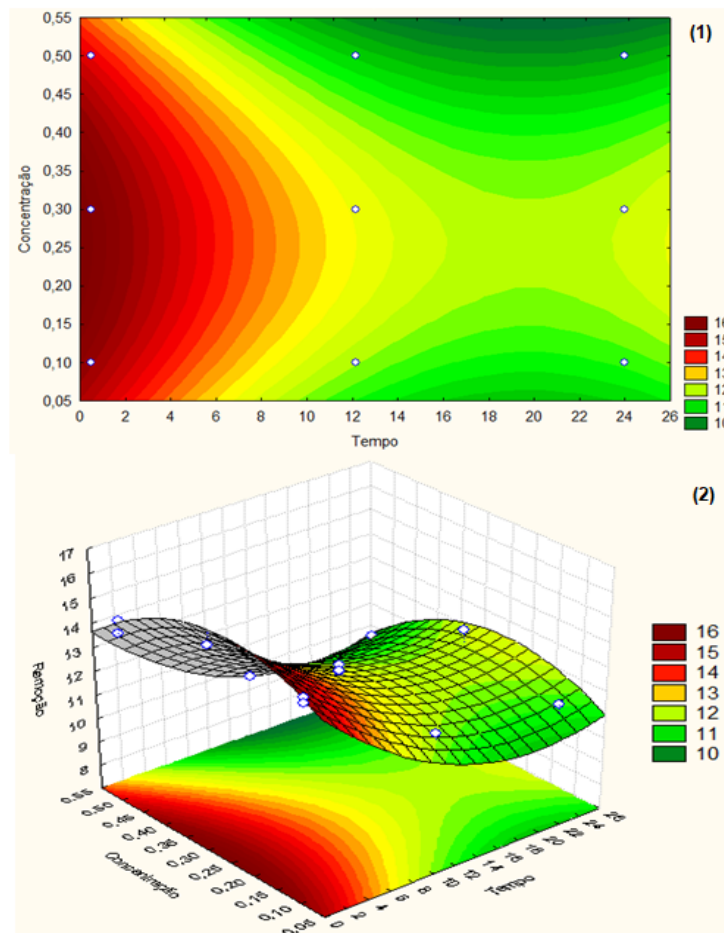
Analisando o gráfico de Pareto foi possível determinar quais eram as variáveis significativas para a ativação do carvão ativado de estróbilo de *Araucaria angustifolia*. Pode-se observar que na Figura 9 há um $p=0,05$, esse p é a estimativa de

padronização em valores absolutos, ou seja, as variáveis que estão a esquerda desta estimativa são consideradas não significativas para a ativação enquanto as variáveis a direita são consideradas significativas.

Ainda analisando a Figura 11, observamos que tanto a concentração quanto o tempo são variáveis significativas para a ativação do carvão, porém ambas são dadas em sua forma negativa, isso nos fornece teoricamente a informação que ambas influenciam a ativação de forma que quanto menor o tempo e menor a concentração, melhor é a ativação.

Porém, através da Figura 12 é possível observar que a melhor ativação para o carvão de estróbilo está entre as concentrações de 0,1 a 0,4 mol/L de ácido clorídrico, ou seja, um intervalo de concentração e não apenas em concentrações nas menores concentrações como fornece o Pareto, e o tempo entre 0 e 2 h. Essas seriam as condições ideais para se obter uma maior remoção do poluente trabalhado.

Figura 12 - Gráfico 2D (1) e 3D (2) do Efeito da concentração em função do tempo sobre a remoção de Fluoxetina

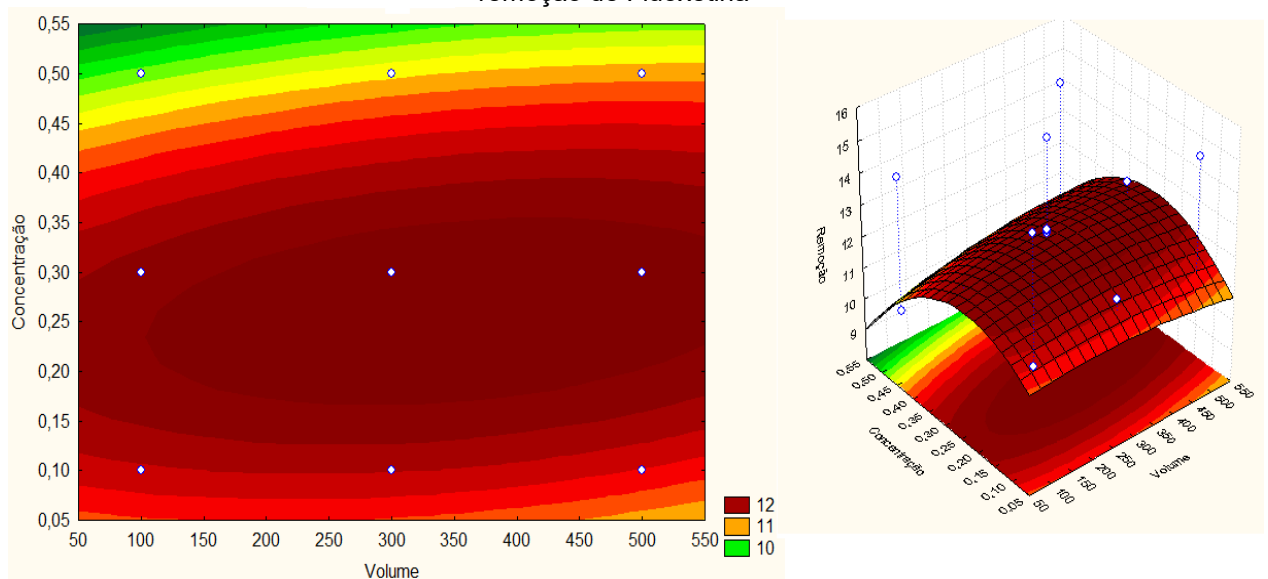


Fonte: Autoria própria (2019).

O material utilizado para a produção de carvão, o estróbilo masculino, é um material novo e sem estudos anteriores, sendo o atual trabalho pioneiro nesta área, não sendo possível comparar este a outros estudos. Além disso, não foi encontrado estudos de remoção de fármacos a partir de outros constituintes da *Araucaria angustifolia*. Assim, não é possível afirmar com certeza a razão real de menores tempos e menores concentrações proporcionarem uma maior remoção de Fluoxetina. A ativação depende de cada tipo de material, sua composição estrutural e também do poluente a ser tratado, ou seja, para outros poluentes, talvez a ativação do carvão de estróbilo possa tomar outros rumos.

Como pode ser observado na Figura 13, em quase toda a área do gráfico a remoção é constante para a faixa de concentração de 0,2 a 0,35 mol/L, provando dessa forma que a remoção não depende do volume de ácido clorídrico, mas apenas da concentração.

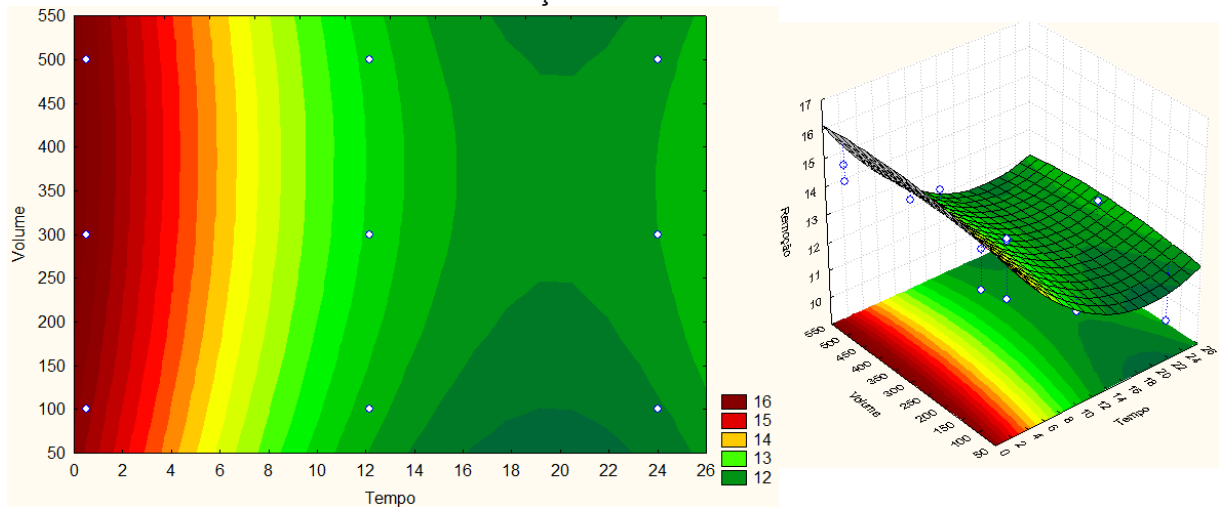
Figura 13 – Gráficos 2D e 3D, respectivamente, do efeito concentração em função do volume sobre a remoção de Fluoxetina



Fonte: Autoria própria (2019).

Novamente, é observado que o volume não é significativo. Pois em ambos os gráficos da Figura 14 o volume é constante em toda a área, sendo a faixa de melhor remoção de Fluoxetina localizada no tempo entre 0 e 2h.

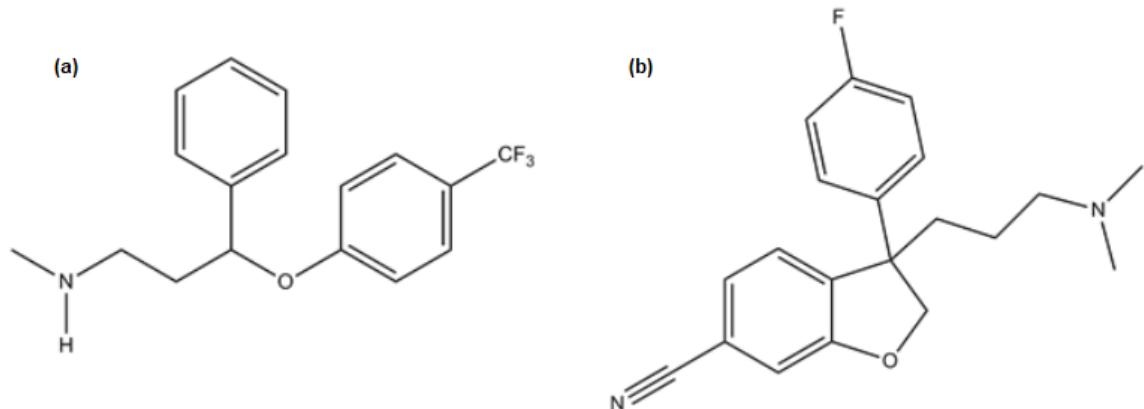
Figura 14 – Gráficos 2D e 3D, respectivamente, do efeito volume em função do tempo sobre a remoção de Fluoxetina



Fonte: Autoria própria (2019).

Apesar de todo procedimento experimental ser realizado apenas para o Fluoxetina, assumiu-se que o comportamento para o Citalopram é muito similar, uma vez que as estruturas moleculares de ambos os fármacos são também similares, com grupos funcionais parecidos, como mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Estrutura molecular da (a) Fluoxetina; e do (b) Citalopram



Fonte: Paulo Henrique de Sousa Paulino adaptada (2018).

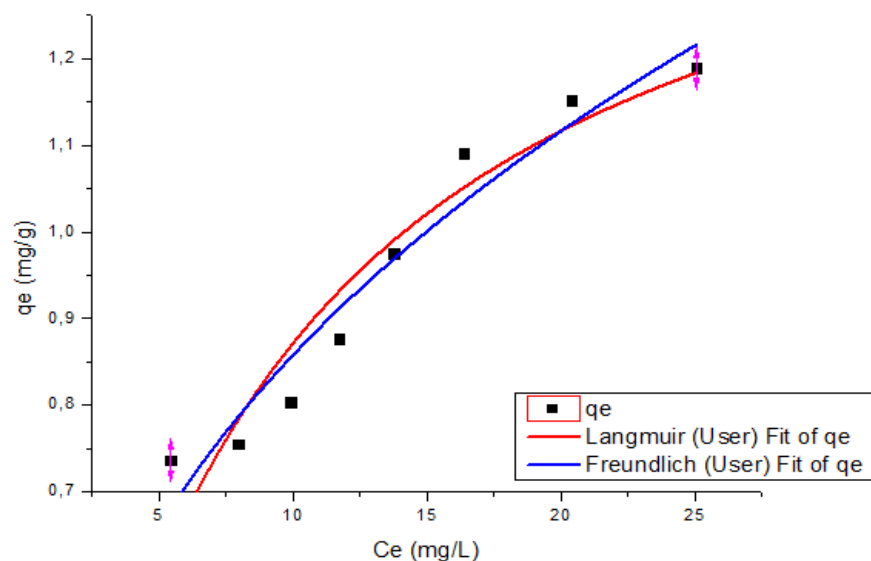
5.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Determinar a condição de equilíbrio de adsorção de um experimento sob condições controladas é de suma importância para se conhecer a capacidade máxima de adsorção do adsorvente utilizado.

Para determinar a condição de equilíbrio de adsorção para os medicamentos Fluoxetina e Citalopram, foram realizados experimentos em batelada, variando a massa e mantendo concentração constante de 30 mg/L para ambos os fármacos.

Através dos experimentos foi possível plotar os gráficos de equilíbrio de adsorção para ambos os medicamentos e analisar qual isoterma mais se assemelha com o comportamento de cada caso, expostos nas Figuras 16 e 17, para o Fluoxetina e Citalopram, respectivamente.

Figura 16 - Gráfico de equilíbrio de adsorção para o Fluoxetina com 8 pontos



*qe representa a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente;

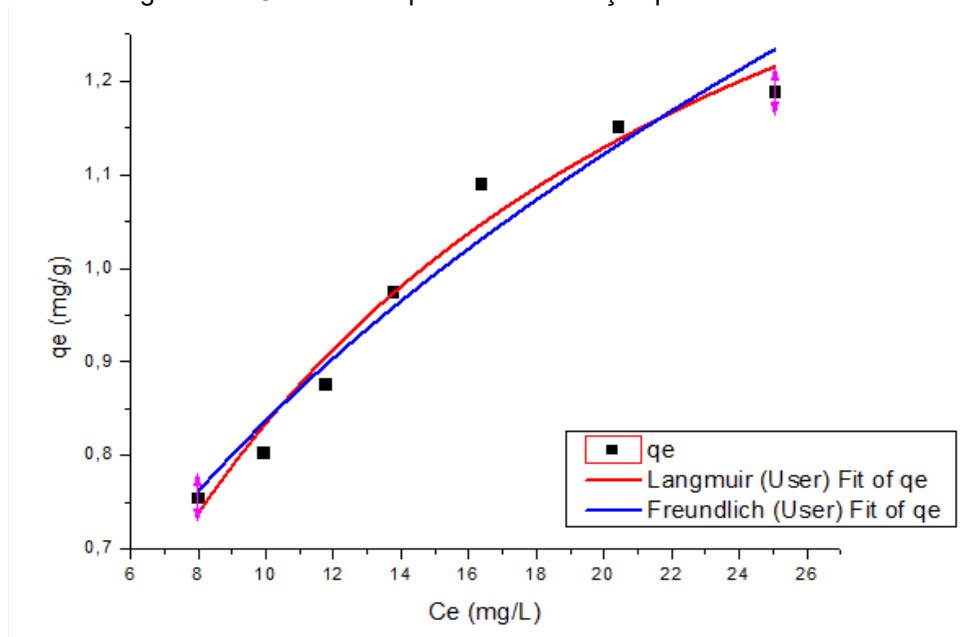
*Ce concentração de equilíbrio.

Fonte: Autoria própria (2019).

Através da Figura 16 pode-se observar que os dados experimentais não se ajustam bem as isotermas, sendo que para esses dados foram obtidos valores de R^2 de 0,894 e de 0,935, para os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir respectivamente. Isso é justificado pelo comportamento não linear no início do processo. Ao observarem-se as concentrações de equilíbrio na faixa entre 5 mg/L e aproximadamente 7,5 mg/L, a quantidade adsorvida é quase constante, provavelmente devido a quantidade mínima de carvão ativado presente na batelada.

De forma a contornar esse problema, foi desconsiderado o primeiro ponto para o experimento com o Fluoxetina uma vez que podemos aproximar esse ponto ao segundo. Assim, uma nova análise dos modelos de isotermas foi realizado, conforme Figura 17.

Figura 17 - Gráfico de equilíbrio de adsorção para o Fluoxetina

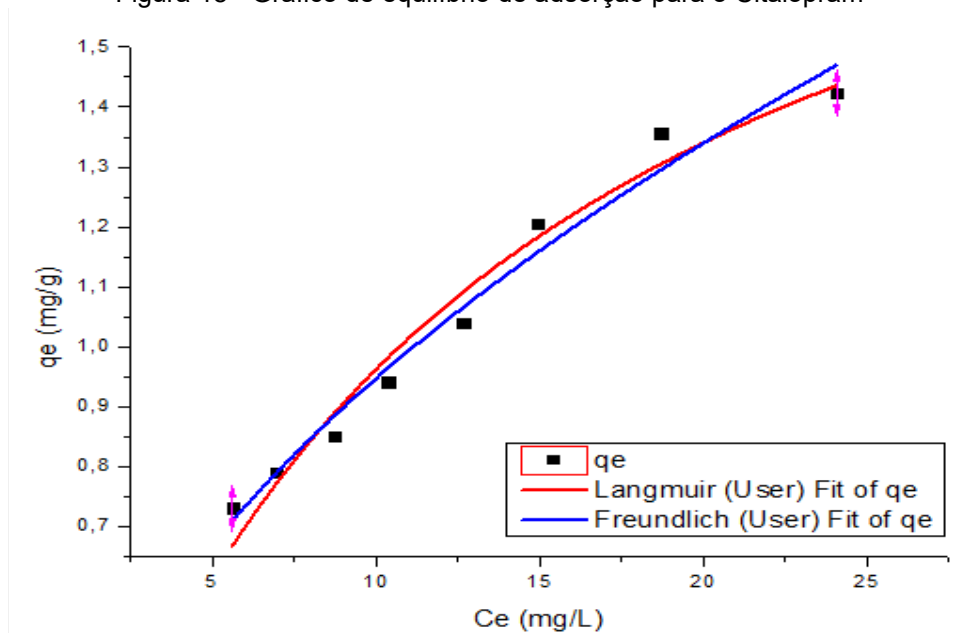


*qe representa a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente;
 *Ce concentração de equilíbrio.

Fonte: A autoria própria (2019).

De forma análoga, a Figura 18 representa as curvas de equilíbrio ajustadas para os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir para o Citalopram.

Figura 18 - Gráfico de equilíbrio de adsorção para o Citalopram



*qe representa a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente;
 *Ce concentração de equilíbrio.

Fonte: A autoria própria (2019).

Como observado nas Figuras 17 e 18, ambos os medicamentos tem comportamento muito similar. Para se determinar os parâmetros de adsorção para as

curvas, ajustou-se tanto a isoterma de Langmuir, quanto de Freundlich aos dados experimentais (Tabela 16).

Tabela 16 - Constantes de Equilíbrio para Fluoxetina e Citalopram

Fármaco	Modelo de Isoterma	K_f	n	Q_m (mg/g)	B	R^2
Citalopram	Freundlich	0,290	2,000	-	-	0,973
	Langmuir	-	-	2,206	0,077	0,967
Fluoxetina	Freundlich	0,316	2,367	-	-	0,933
	Langmuir	-	-	1,745	0,092	0,972

Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados da Tabela 16, foram obtidos em software de equações não lineares para cada fármaco em relação a cada modelo de isoterma. Segundo Figueiredo (2014), quanto mais próximo a 1 for o coeficiente de Pearson (R^2), melhor se ajusta a curva ao modelo de isoterma proposto. Assim, pode-se concluir que a isoterma de Langmuir é a mais indicada para a Fluoxetina (R^2 igual a 0,972).

Para o Citalopram, o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi o de Freundlich. Porém, a similaridade entre os valores do coeficiente de Pearson (0,973 para Freundlich e 0,967 para Langmuir), torna-o aplicável em ambos os modelos de isoterma. Segundo Taffarel e Rubio (2010), o fato de se obter bons ajustes para os dois modelos, acarreta que para o Citalopram a adsorção pode ocorrer tanto em monocamada, quanto em superfície heterogênia do adsorvato.

Segundo Coelho *et al.* (2014), os parâmetros de Langmuir Q_m e B, são definidos, respectivamente, como a capacidade de adsorção do material e a afinidade do adsorvente-adsorvato, sendo assim, quanto maior for a constante B, maior será a capacidade desse adsorvato se adsorver no adsorvente, pois maior é a afinidade do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente, também podendo ser expressa como uma razão entre as taxas de adsorção e dessorção do adsorvato. Com base nisso, podemos observar que a Fluoxetina e o Citalopram têm afinidade de adsorção muito similar, ou seja, a hipótese de ter sido realizada a escolha de melhor carvão apenas com dados para a Fluoxetina é válida.

Porém, ao analisar as capacidades máximas teóricas de adsorção do carvão, observa-se que, apesar do Citalopram ter uma menor afinidade com os sítios ativos, com ele é obtido uma maior capacidade de adsorção. Ou seja, o carvão ativo de estróbilo consegue reter uma maior quantidade de Citalopram por grama de carvão (2,206 mg/g), quando comparado com a Fluoxetina. Mas, a Fluoxetina não está muito

atrás do Citalopram, com diferença de 0,461 mg/g entre as quantidades máximas que pode ser adsorvida.

Observa-se que as capacidades máximas obtidas experimentalmente para uma mesma concentração de equilíbrio (25 mg/L) Fluoxetina tem como capacidade máxima de adsorção aproximadamente 1,3 mg/g, enquanto Citalopram tem 1,4 mg/g, mostrando que ambos os medicamentos têm comportamento muito similar de adsorção no carvão estudado.

Para os parâmetros do modelo de Freundlich, a constante K_f , de maneira análoga a constante B de Langmuir, indica a afinidade ou a extensão da adsorção, enquanto a constante n indica se a isoterma é favorável ou não (COELHO *et al.*, 2014). Assim, tanto para o Citalopram quanto para a Fluoxetina, as isotermas podem ser consideradas favoráveis, pois as constantes n de ambos os fármacos estão próximas a 2. A afinidade com o adsorvente também é muito similar para ambos medicamentos, porém, novamente, a Fluoxetina obteve a constante de afinidade maior, provando que ela tem maior afinidade com os sítios ativos do adsorvente.

Ainda, foi possível calcular o fator de separação para o modelo de isoterma de Langmuir, para ambos os fármacos estudados (Tabela 17).

Tabela 17 - Fator de separação para os Citalopram e Fluoxetina

Fármaco	B (L/mg)	C_0 (mg/L)	R_L
Citalopram	0,077	30	0,302
Fluoxetina	0,092	30	0,266

Fonte: Autoria própria (2019).

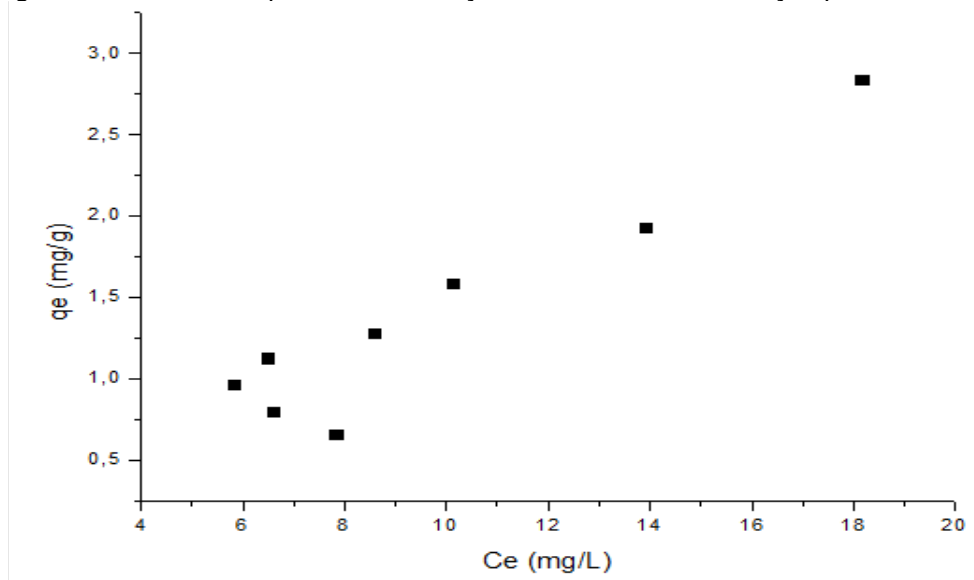
Segundo Pinheiro, Lemos e Dantas (2013), o fator de separação representa o grau de desenvolvimento e de espontaneidade da reação de adsorção, sendo que valores de R_L entre 0 e 1 representam que a reação de adsorção é favorável. Pelos dados experimentais, determinou-se que o R_L é 0,302 e 0,266, para o Citalopram e Fluoxetina, respectivamente, sugerindo que o processo de adsorção desses compostos é favorável, ou seja, que os medicamentos são adsorvidos pelo adsorvente.

Em seus estudos, Silva e Tavares (2017) determinaram que em condições ótimas, em uma solução com pH próximo a 9, o carvão ativado apresenta capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 48 mg de Fluoxetina por grama de carvão ativado. Porém, não foi relatado o tipo de ativação a qual o carvão foi submetido e

nem a origem do carvão. Pela alta capacidade de adsorção, pode-se pressupor que foi utilizada ativação física, distinta à ativação utilizada nesse trabalho.

Como, através da análise multivariada, concluiu-se que para adsorver a Fluoxetina, o melhor carvão foi o que esteve menos tempo em contato com o ácido clorídrico de menor concentração (condições mínimas), decidiu-se testar a adsorção do medicamento em carvão sem ativação. Um teste de equilíbrio para esse medicamento foi realizado sem a ativação do carvão de estróbilo, nas mesmas condições dos experimentos de equilíbrio com o carvão ativado, obtendo-se o gráfico de adsorção representado na Figura 19.

Figura 19 - Curva de equilíbrio de adsorção com carvão sem ativação para Fluoxetina



*qe representa a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente;

*Ce concentração de equilíbrio.

Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 19 demonstra a importância da ativação do carvão de estróbilo masculino da *Araucaria angustifolia*. A superfície do carvão não ativado parece ser heterogênea, impedindo que as moléculas de adsorvatos sejam retidas pelo adsorvente, ou seja, as forças responsáveis por essa interação são fracas. Observa-se também que as moléculas de Fluoxetina se aderem ao adsorvente, porém parecem desorver com maior facilidade, uma característica indesejável ao adsorvente quando o assunto é remoção de poluentes, como é o caso deste trabalho. Dessa forma, a ativação do carvão é de caráter essencial para remoção dos antidepressivos estudados.

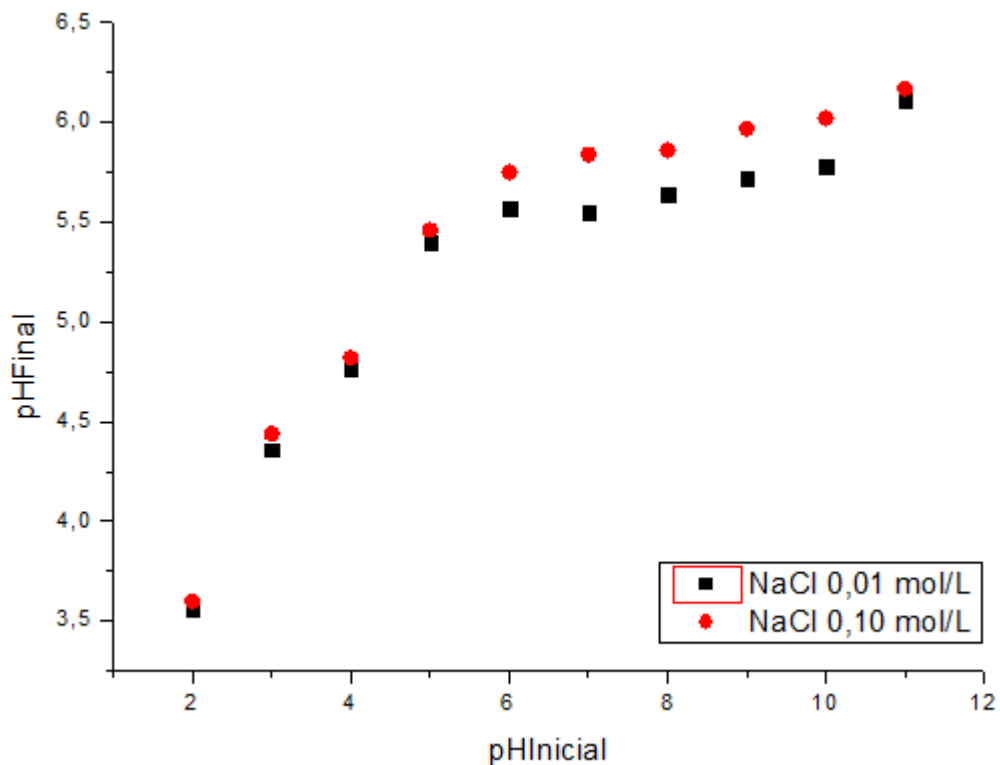
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

5.4.1 Ponto de Carga Zero

Segundo Pérez, Campos e Teixeira (2017), o ponto de carga zero (PCZ) é o valor de o pH onde o sistema entra em equilíbrio, ou seja, não há variações significativas de pH e a adsorção dos íons H^+ e OH^- são iguais. Dessa forma, quando o carvão ativado é posto em contato com uma solução com o pH abaixo do ponto de carga zero, ele irá atrair e adsorver ânions, pois estará carregado positivamente; se o pH da solução estiver acima do ponto de carga zero, o oposto ocorre, ou seja, o carvão estará carregado negativamente e atrai cátions.

Para determinar o pH que irá influenciar diretamente nas interações entre adsorvato e adsorvente foram utilizadas duas soluções de NaCl, uma a 0,1 mol/L e outra a 0,01 mol/L, ajustando o pH da solução conforme informado na metodologia e, ao encerrar a agitação, mediu-se o pH resultante conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Resultado do ponto de carga zero



Fonte: Autoria própria (2019).

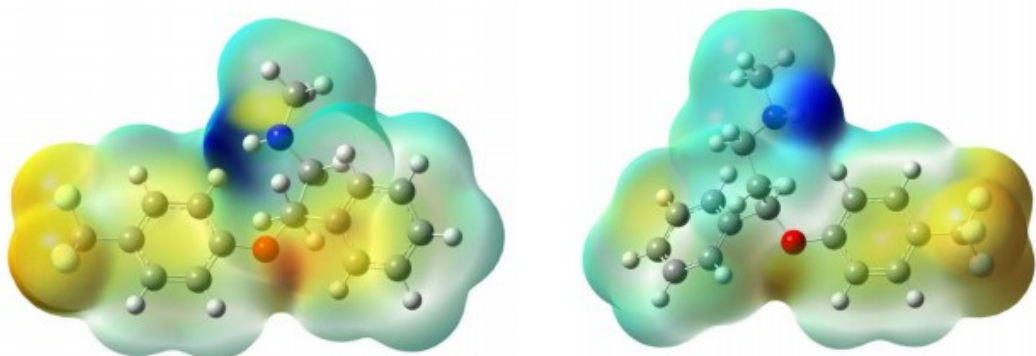
Analisando a Figura 20, observa-se que os pHs de equilíbrio, ou ainda, o ponto de carga zero para o carvão ativado utilizado, são muito próximos, estando entre 5,5 e 6, ou seja, essa é a faixa de pH onde a adsorção dos íons OH^- e H^+ são iguais.

Em trabalho de Silva, Domenico e Souza (2018), foi realizada a produção e caracterização de biossorvente a partir da casca do pinhão da *Araucaria Angustifolia* e obtiveram pH para o ponto de carga zero de aproximadamente 4,5, valor abaixo do encontrado para o estróbilo masculino, porém, nota-se que os pHs são similares apesar dos adsorventes não terem sido obtidos da mesma forma ou do mesmo composto.

Em outros trabalhos, como o de Corrêa e Oliveira (2013) e o de Lage (2016), foram encontrados pHs do ponto de carga zero, respectivamente, 4,95 para o adsorvente e 5,4 para o biochar, ambos produzidos a partir da casca do pinhão. Novamente, os valores se aproximam do ponto de carga zero obtidos com o estróbilo masculino. Levando em consideração a similaridade entre a sua estrutura do estróbilo e da casca do pinhão, os valores obtidos para esse trabalho podem ser considerados coerentes.

Segundo Paulino (2018), o Fluoxetina apresenta carga parcial negativa, uma vez que se observado na Figura 21 a região azul escuro é composta por um ligação N-H, onde o átomo de nitrogênio é bastante eletronegativo, assim essa ligação irá apresentar carga parcial negativa do nitrogênio e carga parcial positiva. Há ainda ligações de flúor e oxigênio, os quais também tem caráter eletronegativo, representados pelas regiões amarela e laranja, respectivamente. Para o Citalopram o mesmo pode ser considerado uma vez que esse fármaco contém em sua forma estrutural nitrogênio, oxigênio e flúor, similar ao Fluoxetina.

Figura 21 - Mapa do potencial eletrostático do Fluoxetina



Fonte: Paulo Henrique de Sousa Paulino (2018).

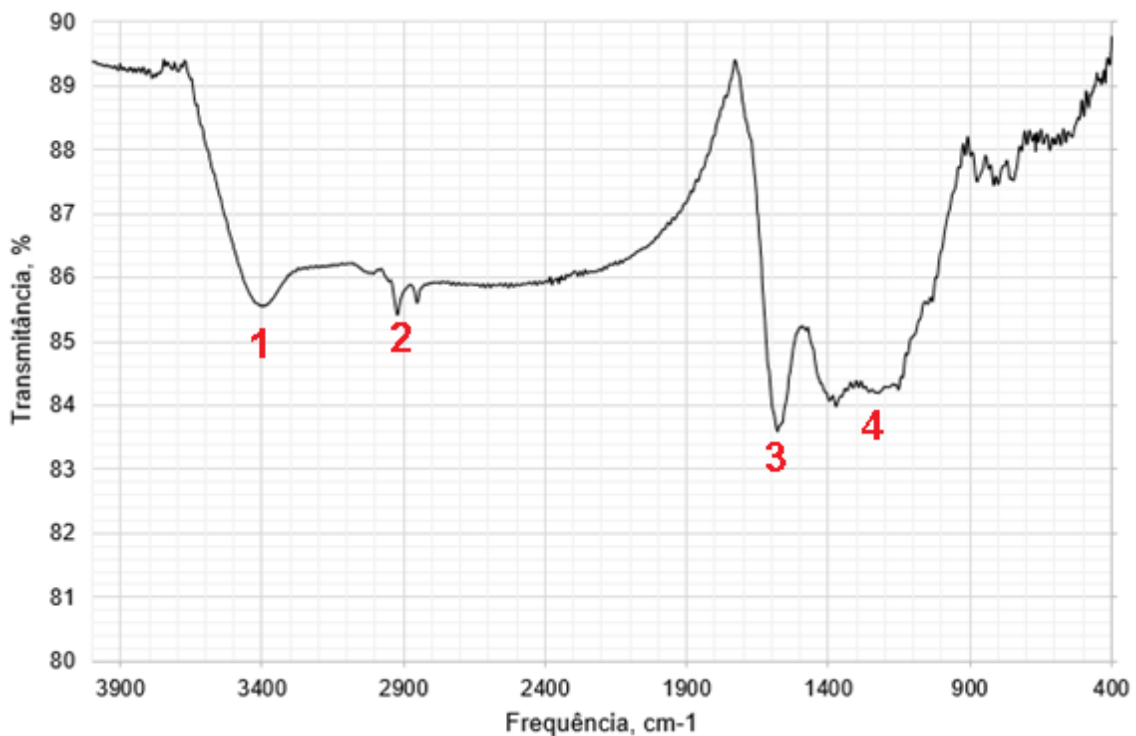
Dessa forma, obtém-se que para maximizar a adsorção dos fármacos em questão, o pH da solução deve estar abaixo do ponto de carga zero, ou seja, o pH da solução deve ser ácido e abaixo de 5,75. Os pHs utilizados durante o trabalho foram de aproximadamente 5 e 6, utilizados para o equilíbrio de adsorção e para o esgoto bruto, respectivamente, estando estes muito próximo do pH ótimo de adsorção.

5.4.2 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de caracterização espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier ou FTIR é uma técnica utilizada para caracterizar superfícies de materiais sólidos, fornecendo os possíveis grupos funcionais presentes nas mesmas. Cada grupo funcional ou molécula tem um sinal característico que é lido através de vibrações e de rotações moleculares as quais são originadas das interações dessas moléculas com a radiação eletromagnética (LUCENA, 2018).

Através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi obtido o gráfico apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Análise FTIR do carvão ativado de estróbilo masculino



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 22 é possível identificar 4 picos principais enumerados de 1 a 4, e através do espectro de frequência de absorção no infravermelho, disponível no Anexo I, pode-se comparar ambos e determinar os possíveis grupos funcionais existentes na superfície do carvão ativado.

O pico 1 representa uma ligação O-H, possivelmente, de água. Em estudos de Cardoso (2010) e Protzek (2017), espectros para carvão obtido a partir da casca do pinhão também apresentaram pico correspondente a ligação O-H, porém com aparência mais longa e fina, diferente da mostrada na Figura 22.

O pico 2 representa uma ligação de C-H, muito similar ao relatado por Cardoso (2010) e Protzek (2017). Segundo Treder (2018), que também estudou carvão de casca do pinhão, esse pico é correspondente a sua composição lignocelulósica. E, levando em consideração a similaridade entre as matérias primas, pode-se sugerir que o pico 2 seja também uma ligação C-H lignocelulósica.

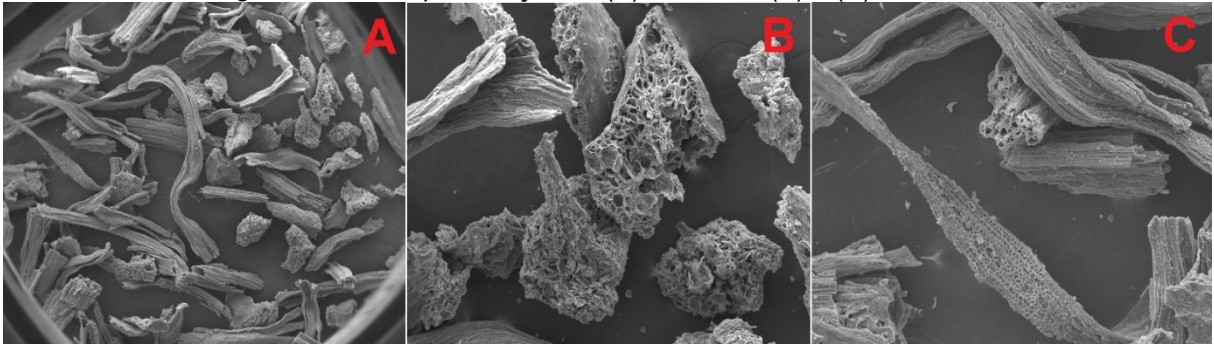
No pico 3, com frequência de 1700 cm^{-1} , há uma ligação de carbonila (C=O) a qual possivelmente está correlacionada com a ligação C-H que corresponde ao pico 2. No intervalo de $1000\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$, há uma região marcada como 4, a qual corresponde a vários picos, representado por uma ligação de ácido carboxílico (C-O), seguindo o descrito por Cardoso (2010) em seu estudo para a casca do pinhão.

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, ou MEV, é uma técnica instrumental muito utilizada para análise de sólidos, pois a alta resolução de suas imagens e a possibilidade de um foco de maior profundidade que o microscópio óptico, permite um melhor detalhamento dos sólidos estudados (ABREUA *et al.*, 2017).

Observa-se na Figura 23 que o carvão ativado do estróbilo masculino não apresenta formato esférico e nem uniforme, isso se deve a conformação da matéria prima, pois o estróbilo é constituído de pequenas fibras cilíndricas que quando secas são facilmente separáveis entre si. Assim, ao triturar e peneirar a matéria prima, ela, em sua maior parte, assume a conformidade de pequenos “cilindros” como mostrado.

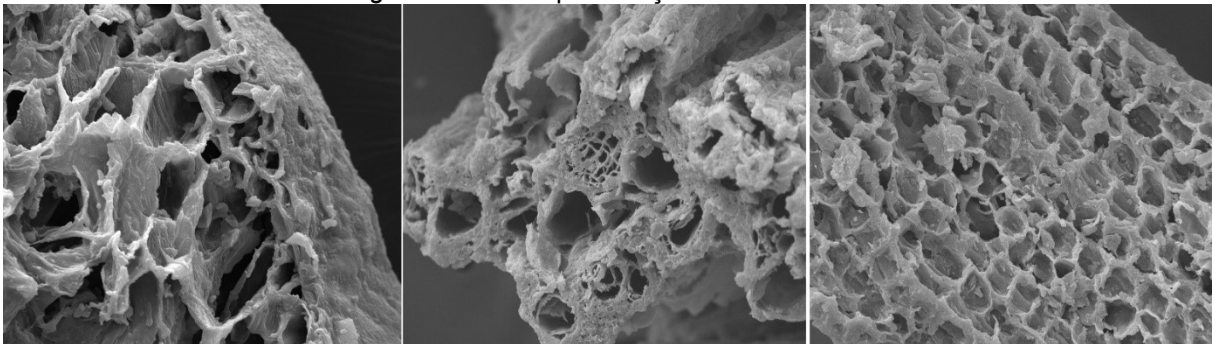
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura do Carvão ativado estróbilo masculino *Araucaria angustifolia* com aproximação de (A) 42 vezes; (B) e (C) 160 vezes.



Fonte: Autoria própria (2019).

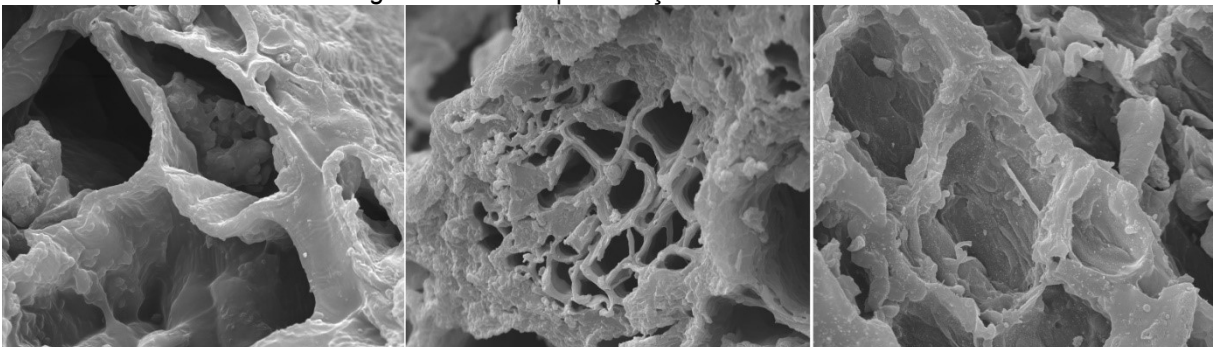
Nas Figuras 24, 25 e 26, é possível observar a alta porosidade do carvão de estróbilo ativado quimicamente. Segundo Nascimento et al. (2014), quanto maior a porosidade de uma partícula de adsorvente, maior será sua área superficial e, conseqüentemente, mais eficiente é a adsorção no sistema. Também é possível observar tamanhos distintos de poros.

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura do Carvão ativado estróbilo masculino *Araucaria angustifolia* com aproximação de 1000 vezes



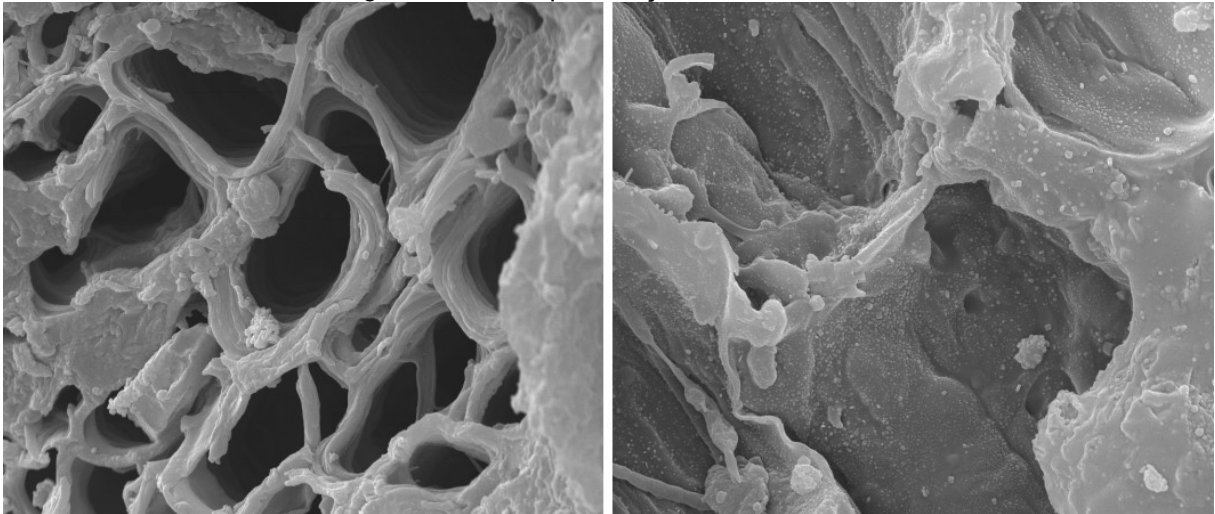
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura do Carvão ativado estróbilo masculino *Araucaria angustifolia* com aproximação de 5000 vezes



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do Carvão ativado estróbilo masculino *Araucaria angustifolia* com aproximação de 10000 vezes

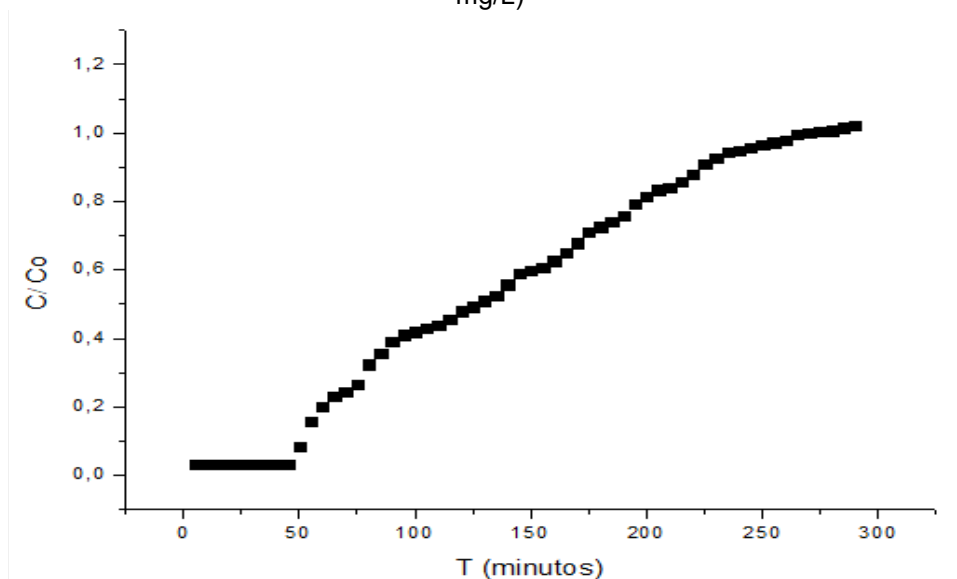


Fonte: Aatoria própria (2019).

5.5 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DOS FÁRMACOS DO EFLUENTE DOMÉSTICO COM O ADSORVENTE

Com intuito de determinar o comportamento dos medicamentos mediante o efluente doméstico, a matriz efluente doméstico foi enriquecida com os fármacos estudados. Os resultados obtidos com ensaios de adsorção em leito fixo são mostrados nas Figuras 27 e 28.

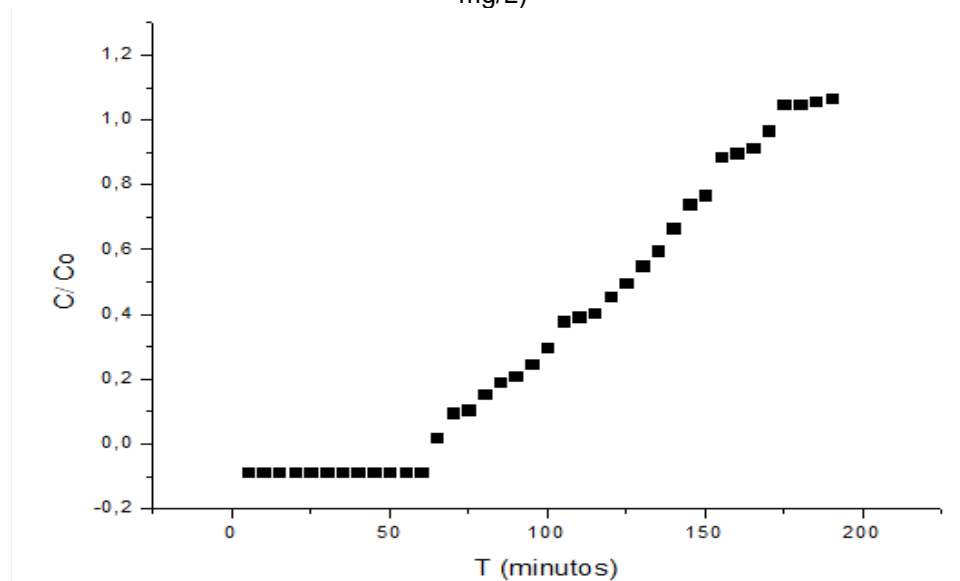
Figura 27 - Ensaio em coluna de leito fixo com efluente doméstico enriquecido com Citalopram (20 mg/L)



*C/C₀ representa a razão entre a concentração de saída e a concentração inicial.

Fonte: Aatoria própria (2019).

Figura 28 - Ensaio em coluna de leito fixo com efluente doméstico enriquecido com Fluoxetina (40 mg/L)



*C/C₀ representa a razão entre a concentração de saída e a concentração inicial.
Fonte: Autoria própria (2019).

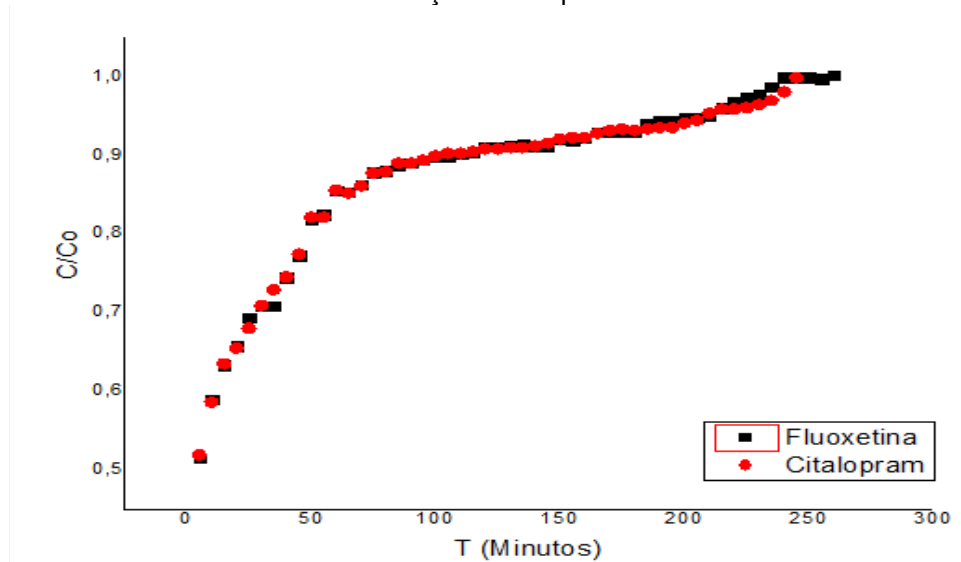
As concentrações utilizadas para realização dos experimentos foram baseadas na curva de calibração obtida no processo de validação. Como a Fluoxetina é dotado de uma faixa maior de concentração, foi escolhido a concentração de 40 mg/L, enquanto a faixa de Citalopram é menor, então foi trabalhado com 20 mg/L.

Podemos observar que apesar das concentrações distintas, ambos os medicamentos têm comportamento muito similar. O tempo de saturação do carvão ativado para o Fluoxetina foi de aproximadamente de 3 horas, enquanto para o Citalopram foi de 5 horas. Levando em consideração que a solução de Fluoxetina tinha exatamente a metade da concentração da solução de Citalopram, podemos novamente notar que os medicamentos têm similar afinidade com o adsorvente estudado, uma vez que o Citalopram levou quase o dobro do tempo para saturar o carvão.

Para testar o comportamento do carvão ativado do estróbilo em um efluente real, foi realizado o tratamento do efluente doméstico bruto sem enriquecimento.

Na Figura 29 observa-se, que com o passar do tempo ocorre a diminuição da eficiência do tratamento fazendo com que cada vez mais a concentração de saída de aproxima da concentração inicial. Segundo Bo *et al.* (2015), os compostos orgânicos solúveis presentes no efluente doméstico são os principais fatores de inibição de adsorção de fármacos, diminuindo drasticamente a eficiência de adsorção.

Figura 29 – Tratamento do efluente doméstico bruto para remoção de Fluoxetina e Citalopram em função do tempo



* C/C_0 representa a razão entre a concentração de saída e a concentração inicial.
 Fonte: Autoria própria (2019).

De forma análoga ao descrito por Bo et al. (2015), pode-se observar que ocorre a remoção dos antidepressivos do meio em que se deseja tratar, porém essa redução chega a 50% de remoção em seu auge (5 minutos) e após esse tempo a remoção começa a decrescer devido à presença elevada de matéria orgânica no sistema, levando um tempo de saturação para o carvão de aproximadamente de 4,5 horas. Para entender melhor esse processo com o efluente doméstico bruto, seria necessário a v do mesmo, analisando quais os possíveis compostos que possam ter mesmo comprimento de onda dos medicamentos e os compostos orgânicos que possam ter afinidade com o carvão utilizado.

Para melhorar esse processo seria necessário realizar o teste com o afluente do efluente doméstico do *campus* Francisco Beltrão da UTFPR, porém a baixa e também sazonal vazão do efluente doméstico não foi possível realizar a coleta do mesmo para que as análises fossem realizadas.

6 CONCLUSÃO

Através desse trabalho, foi possível quantificar os medicamentos estudados, Fluoxetina e Citalopram, com a metodologia proposta, e através dos parâmetros da validação de metodologia isto foi comprovado. Porém, é necessário a utilização da técnica de adição de padrão tanto para validar a metodologia, uma vez que não há certeza da isenção dos analitos na matriz efluente doméstico, quanto para um medicamento não influenciar na análise do outro, pois ambos têm comprimentos de ondas similares. Desta forma foi determinado que no efluente doméstico da UTFPR *campus* Francisco Beltrão à presença dos medicamentos estudados em concentrações alarmantes, 3,13 e 0,65 mg/L, para o Fluoxetina e Citalopram, respectivamente.

Também nesse estudo, foi realizado um planejamento multivariado para a produção de carvão ativado de estróbilo masculino, determinando que as melhores condições de preparo do carvão são em baixos tempos de contato ácido/carvão (até 2 horas) em uma faixa de baixas e médias concentrações de ácido clorídrico (0,1 a 0,40 mg/L). Também foi provado que o volume de ácido utilizado para a produção do carvão não é significativo. Dessa forma é possível tornar o processo de ativação do carvão mais atraente e barato, pois com baixas concentrações e volumes pequenos de ácido clorídrico é possível produzir um carvão com maior capacidade de adsorção.

O carvão produzido foi caracterizado para que os fenômenos envolvidos no processo de remoção de medicamentos com esse adsorvente fossem melhor compreendidos. Através da caracterização do ponto de carga zero, foi determinado que para ambos os fármacos o pH ideal da solução para maximizar a adsorção seria abaixo do pH do ponto de carga zero (pH = 5,5), por conta do caráter negativo das moléculas dos fármacos. Com a análise FTIR foi possível determinar os possíveis grupos funcionais presentes no carvão produzido e, comparando-o com a literatura, observou-se grande similaridade entre a casca do pinhão e o estróbilo masculino. Através da microscopia eletrônica de varredura analisou-se que o carvão ativado produzido é dotado de um grande número de poros, sendo isso um ponto crucial para a adsorção, pois quanto mais poroso um sólido, maior sua área disponível para adsorção.

Também foi comprovada a eficiência do estróbilo masculino da *Araucaria angustifolia* como carvão ativado para tratamento de efluentes contaminados com

antidepressivos, em especial o Fluoxetina e Citalopram, agregando valor a esse componente da Araucária e tornando-o uma nova fonte de renda para os produtores de pinhão. Concluiu-se também que o equilíbrio de adsorção pode ser descrito, para ambos os medicamentos, pela isoterma de Langmuir, obtendo quantidade máxima teórica de adsorção por grama de adsorvente 2,206 mg/g (Fluoxetina) e 1,745 mg/g (Citalopram), e a quantidade máxima de adsorção obtida experimentalmente foi de 1,2 mg/g (Fluoxetina) e 1,4 mg/g (Citalopram), na concentração máxima de equilíbrio de aproximadamente 25 mg/L.

Porém, mais testes são necessários para otimizar o processo de tratamento de efluentes com antidepressivos com o carvão ativado produzido. Sugere-se o tratamento com carvão ativado do efluente após tratamento convencional, pois com a utilização do efluente doméstico bruto, o carvão ativado perde parte da capacidade de adsorção total para a matéria orgânica em excesso presente no efluente. Contudo, é possível enxergar um futuro promissor para matéria prima utilizada nesse trabalho no intuito de remover medicamentos tanto em efluente doméstico quanto em outros efluentes aquosos.

REFERÊNCIAS

ABREUA, Renato M et al. **Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) de resíduo de tiro.** Revista Militar de Ciência e Tecnologia, Praia Vermelha, v. 34, n. 3, p.1-12, 2017.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Org.). **Farmacopeia Brasileira.** 5. ed. Brasília: Fundação Oswaldo Cruz, 2010. 899 p. 2 v.

ANTUNES, Márjore. **UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DA UVA ISABEL PARA A REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO.** 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

AMGARTEN, Dione Rodrigues. **DETERMINAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO DE POROS DE SÍLICAS CROMATOGRÁFICAS POR DESSORÇÃO DE LÍQUIDOS EM EXCESSO.** 2019. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BORGES, Rívea Medri et al. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.709-720, 5 set. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-415220161187877>

BRASIL ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 899, 29/05/2003. Guia para validação de métodos analíticos - Maio, 2003

BRASIL ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, 24/07/2017. Guia para validação de métodos analíticos - Julho, 2017

CALVETE, Tatiana. **Casca do Pinhão - in natura e carvão ativado - adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos.** 2019. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CARDOSO, Natali Farias. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente.** 2019. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CASTILLO, Ana Regina Gl et al. Transtornos de ansiedade. **Revista Brasileira de Psiquiatria**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.20-23, dez. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-44462000000600006>

CASTRO, Flávia Junqueira de et al. **AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO FÁRMACO CLORIDRATO DE FLUOXETINA SOBRE O ORGANISMO DAPHNIA SIMILIS**. Revista Ceciliana, Santa Cecília, n. 2, p.155-160, 2009.

CHIFFRE, Axelle et al. Psychotropic drugs in mixture alter swimming behaviour of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) larvae above environmental concentrations. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 23, n. 6, p.4964-4977, 2 set. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3477-4>.

Ciola, R.; **Fundamentos de Catálise**, Moderna: São Paulo, 1981.

CNCFlora. *Araucaria angustifolia* in Lista Vermelha da flora brasileira versão 2012.2 Centro Nacional de Conservação da Flora. Disponível em <http://cncflora.jbrj.gov.br/portal/pt-br/profile/Araucariaangustifolia>

COELHO, Gustavo Ferreira et al. **USO DE TÉCNICAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS**. Journal Of Agronomic Sciences. Umuarama, p. 291-317. 2014.

COSTA JUNIOR, Ismael L.; PLETSCHE, Adelmo L.; TORRES, Yohandra R.. Occurrence of Antidepressant Drugs in the Environment - A Review. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 6, n. 5, p.1408-1431, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140092>

DANNER, Moeses Andriago; ZANETTE, Flávio; RIBEIRO, Juliana Zanetti. O cultivo da araucária para produção de pinhões como ferramenta para a conservação. **Pesquisa Florestal Brasileira**, [s.l.], v. 32, n. 72, p.441-451, 28 dez. 2012. Embrapa Florestas. <http://dx.doi.org/10.4336/2012.pfb.32.72.441>

ERBA, Caroline Moço et al. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.137-142, jun. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522012000200002>

ESTEVES, Fernanda Cavalcante; GALVAN, Alda Luiza. Depressão numa contextualização contemporânea. **Aletheia**, Canoas, n. 24, p. 127-135, dez. 2006. Disponível em http://pepsic.bvsalud.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-03942006000300012&lng=pt&nrm=iso

FIGUEIREDO, Rodrigo dos Santos. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

FILACHOWSKI, Thainá Louise. **REMOÇÃO DE COR POR ADSORÇÃO EM SERRAGEM DE MADEIRA: ESTUDO COMPARATIVO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA COLUNA DE LEITO FIXO**. 2019. 87 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2018.

HESS, André Felipe; SCHNEIDER, Paulo Renato. CRESCIMENTO EM VOLUME DE *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze EM TRÊS REGIÕES DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL. **Ciência Florestal**. Santa Maria, p. 107-122. Mar-Jun, 2010

HOWE, Kerry J. et al. **Princípios de tratamento de água**. São Paulo: Cengage, 2016. 624 p.

LESSA, Mayara de Oliveira. **Avaliação da Capacidade de Adsorção do CO₂ em zeólita 13x com Gases Sintéticos e Originados da Pirólise de Lodo do Esgoto**. 2019. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

LUCENA, Luis Medeiros 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**. 2019. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

MA, Luo-dan et al. Occurrence and source analysis of selected antidepressants and their metabolites in municipal wastewater and receiving surface water. **Environmental Science: Processes & Impacts**, [s.l.], v. 20, n. 7, p.1020-1029, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8em00077h>

MARTIN, Jake M. et al. The psychoactive pollutant fluoxetine compromises antipredator behaviour in fish. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 222, p.592-599, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.010>

MENEGOLA, Júlia. **Citalopram: Desenvolvimento e Validação de Métodos Analíticos, perfil de dissolução, separação enantiomérica e estudo preliminar de fotoestabilidade para a forma farmacêutica comprimido**. 2007. 178 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MEZZARI, Isabella Anna. **UTILIZAÇÃO DE CARVÕES ADSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO PESTICIDAS**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MIRANDA, Susana Isabel Marmelo. **Remoção de Fármacos de Águas Contaminadas. Avaliação de vários Substratos**. 2014. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Análises Químicas Ambientais, Química, Universidade de Évora, Évora, 2014.

MORENO, Ricardo Alberto; MORENO, Doris Hupfeld; SOARES, Márcia Britto de Macedo. Psicofarmacologia de antidepressivos. **Rev. Bras. Psiquiatr.**, São Paulo, v. 21, supl. 1, p. 24-40, May 1999. Available from <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-44461999000500006>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258 p.

Organização Pan Americana de Saúde (OPAS) (Org.). **Folha informativa - Depressão**. Março/2018. Disponível em:

https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5635:folha-informativa-depressao&Itemid=1095

PAGLARINI, Camila de S. et al. Histerese das isotermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.) variedade manteiga. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 3, p.299-305, jan. 2013.

PAULINO, Paulo Henrique de Sousa. **ESTUDO TEÓRICO DA FLUOXETINA**. 2019. 30 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de São João Del-rei, São João Del-rei, 2018.

PESSÔA, Natália Trindade. **AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM PARA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL**. 2019. 91 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

PINHEIRO, Marta Helena Tavares et al. **ESPECIAÇÃO E QUIMISSORÇÃO DE Pb(II) EM REJEITO DE CAULIM**. *Quim. Nova*, Belém, v. 36, n. 2, p.272-278, 2013.

PORPINO, Karina Karla Pacheco. **BIOSSORÇÃO DE FERRO (II) POR CASCA DE CARANGUEJO UCIDES CORDATUS**. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

PORTO, José Alberto del. Conceito e diagnóstico. **Revista Brasileira de Psiquiatria**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.06-11, maio 1999. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-44461999000500003>

PROTZEK, Giuliana Ribeiro. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO VERDE DE CASCA DE PINHÃO E POLIURETANA DERIVADA DO ÓLEO DE MAMONA**. 2019. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica e Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

ROYER, Betina. **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Casca da Semente de *Araucaria Angustifolia* como Biossorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SALATTI, Eneida; **Utilização de sistemas de Wetlands construídas para tratamento de águas**; biológico, São Paulo, v.65, n.1/2, p.113-116, jan./dez., 2003

SASAKI, Andressa C.; LIMA, Liliane S. de; QUINÁIA, Sueli P.. Reaproveitamento de Resíduo de Moinha de Carvão Vegetal para Adsorção de Íons Metálicos em Meio Aquoso. **Revista Virtual de Química**, Guarapuava, v. 6, n. 6, p.1549-1563, nov. 2013.

SILVA, Daniela da; DOMENICO, Michele di; SOUZA, Fernanda Batista de. **OBTENÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO A PARTIR DA CASCA DE**

PINHÃO. In: FORUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 9., 2019, Porto Alegre. 2018.

SILVA FILHO, Adão. **Tratamento Terciário de Efluente de uma Indústria de Refrigerantes Visando Reuso – Um Estudo de Caso.** 2009. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SOUSA, Ivo Ezequiel Silva. **Métodos de eliminação de fármacos e seus metabolitos ao nível das Estações de Tratamento de Águas Residuais.** 2015. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2015.

SOUZA, Raquel Cardoso de. **Determinação de Fármacos em Mananciais do Estado de São Paulo e Estudo da sua Ecotoxicidade sobre a Cianobactéria *Microcystis aeruginosa*.** 2019. 179 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

TAFFAREL, Silvio R.; RUBIO, Jorge. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 23, n. 14, p.1131-1138, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.07.007>.

TADINI, Carmen Cecilia et al. **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos.** São Paulo: Gen - Grupo Editorial Nacional, 2016. 2 v.

TAMBOSI, José Luiz. **REMOÇÃO DE FÁRMACOS E AVALIAÇÃO DE SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO ATRAVÉS DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO.** 2008. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TEIXEIRA, Paulo C. *et al.* **MANUAL DE MÉTODOS DE ANÁLISE DE SOLO.** Brasília: Embrapa Solos, n. 3, 2017.

T. M. Neubauer, K. Keller, B. O. Rodrigues, E. L. Foletto, M. A. Mazutti E A. Cancelier. **Influência Do Tratamento Ácido Em Casca De Pinhão Sobre Os Parâmetros De Equilíbrio E Cinéticos No Processo De Adsorção De Corante Em Solução Aquosa.** In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis, 2014.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 9-10, p.1051-1069, 1 out. 2015. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

TREDER, Marlon R. et al. **PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE PINHÃO PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.** In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 27., 2018, Ponta Grossa. Ponta Grossa: Eaic, 2019.

VAZQUEZ-ROIG, Pablo et al. Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 440, p.24-32, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.036>

VON WOLFF, Marya Anne. **Avaliação Ecotoxicológica do Antidepressivo Cloridrato de Fluoxetina**. 2019. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia e Inovação Para O Ambiente, Saneamento e Construção, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2011.

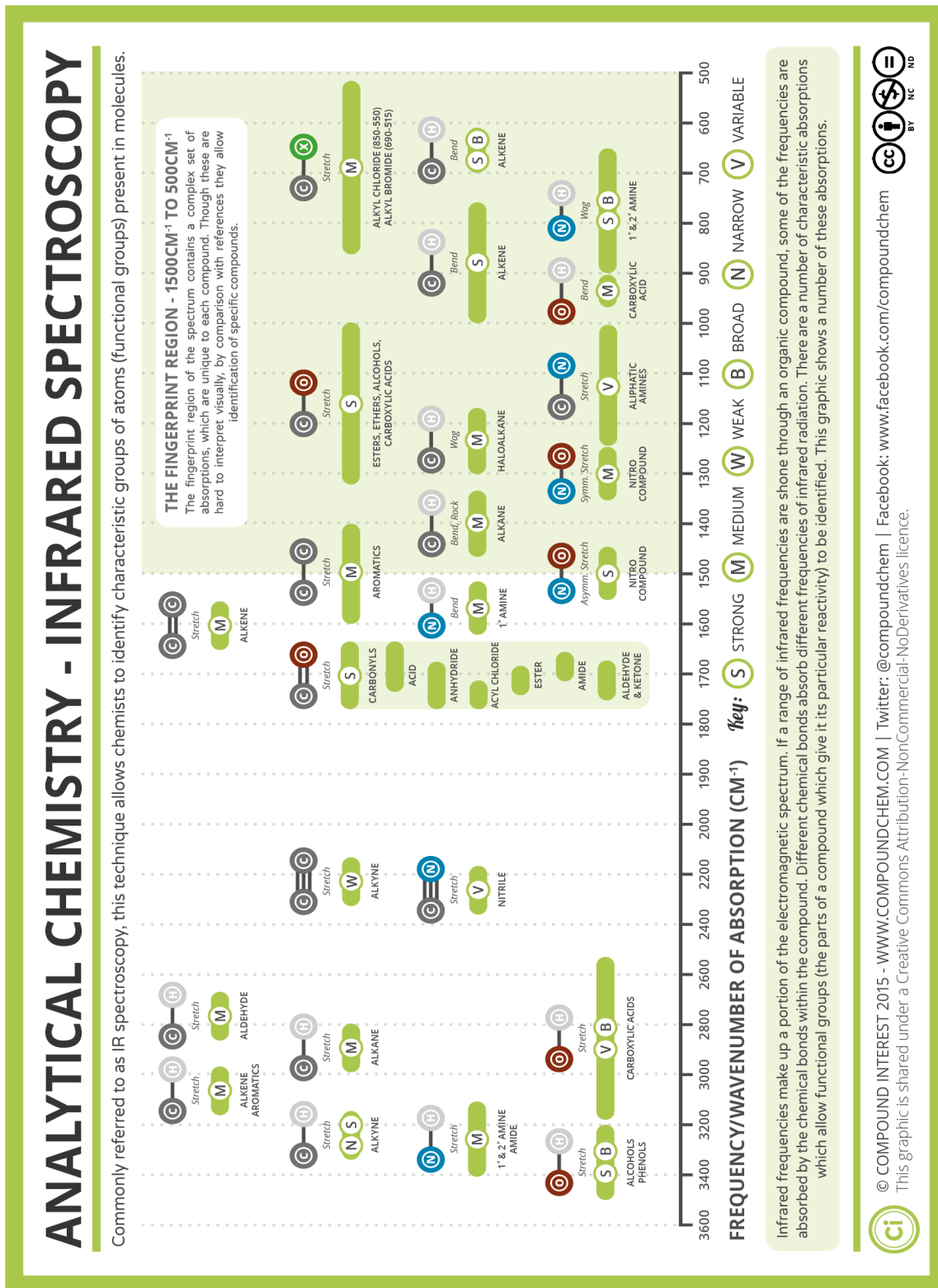
WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: De Gruyter, 2012. Disponível em: <<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=494122&lang=pt-br&site=eds-live&scope=site>>. Acesso em: 10 out. 2019.

WRITER, Jeffrey H. et al. Widespread occurrence of neuro-active pharmaceuticals and metabolites in 24 Minnesota rivers and wastewaters. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 461-462, p.519-527, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.099>

ZANETTE, F.; DANNER, M. A.; CONSTANTINO, V.; WENDLING, I. **Particularidades e biologia reprodutiva de Araucaria angustifolia**. In: WENDLING, I.; ZANETTE, F. (Ed.). Araucária: particularidades, propagação e manejo de plantios. Brasília, DF : Embrapa, 2017. p. 13-39.

ZANUTTO, Adriane; SILVA, Bruna Cassia da. **AVALIAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE COMO BIORSORVENTE DO CORANTE AMARELO REAFIX B2R**. 2016. 84 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016.

Anexo I – Espectro de frequência de absorção no infravermelho



Fonte: Compound Interest (2015).

APÊNDICE A – Concentração de Antidepressivos em Amostras de Água

Na Tabela 18 são mostradas as concentrações de medicamentos presente em águas que são utilizadas para consumo.

Tabela 18 - Concentrações de Fluoxetina e Citalopram em água utilizada para consumo

Amostra	Concentração Fluoxetina (mg/L)	Concentração Citalopram (mg/L)	Coleta
Torneira UTFPR	<LQ*	<LQ	1
Torneira UTFPR	<LQ	<LQ	2
Torneira UTFPR	<LQ	<LQ	3
Bebedouro UTFPR	<LQ	<LQ	1
Bebedouro UTFPR	<LQ	<LQ	2
Bebedouro UTFPR	<LQ	<LQ	3
Centro do Município	1,77	0,49	1
Centro do Município	0,99	0,55	2
Centro do Município	1,01	0,50	3

*<LQ = menos que o limite de quantificação (0,22 mg/L para Fluoxetina e 0,15 mg/L para Citalopram).
Fonte: Autoria própria (2019).

Apesar de não haver legislação específica com informações de níveis aceitáveis de concentração dos medicamentos estudados nos efluentes, existe uma preocupação quanto a sua toxicidade. Em suas pesquisas, Castro *et al.* (2009) e Wolff (2011), determinam a ecotoxicidade do medicamento cloridrato de Fluoxetina, seguindo a norma da ABNT NBR 12713/2004. Em ambas as pesquisas, foi estabelecido que o medicamento apresenta toxicidade aguda em concentrações a nível de $\mu\text{g/L}$, apresentando alto impacto ambiental.

Já em estudo mais recente, Souza (2017) também avaliou a toxicidade da Fluoxetina frente ao micro-organismo *M. aeruginosa*, o qual exposto a concentração de 50 $\mu\text{g/L}$ do medicamento e teve aproximadamente 80% de inibição de crescimento.

Quando se trata da toxicidade do Citalopram, o estudo de Chiffre *et al.* (2014) determinou que o medicamento, em concentração a nível de $\mu\text{g/L}$, tem efeitos na vida aquática também.

As concentrações encontradas neste estudo são mil vezes maiores que as concentrações expostas nos trabalhos relatados e a tendência de aumento da concentração desses medicamentos no meio ambiente é nítida. Também pode-se

observar que nas amostras retiradas nas dependências da UTFPR estão abaixo do limite de detecção, ou seja, são muito baixas, isso ocorre devido o abastecimento da água no campus é feito através de poço artesiano o qual é esperado conter uma concentração menor de antidepressivos pelo fato de não receber carga de antidepressivos de efluentes tratados.

Para a leitura feita na água da torneira, apesar da metodologia ter sido validada, sendo precisa e exata, pode haver a presença de algum composto que interfira na análise, sendo necessária a caracterização da água utilizada para consumo, determinando dos compostos que possam ser detectados no mesmo comprimento de onda dos medicamentos em estudo, isto levando em consideração que a validação foi realizada com água destilada sendo matriz.