

# BIOADSORVENTE DE FOLHAS GASTAS DE *Cymbopogon citratus* PARA REMOÇÃO DE HIDROXICLOROQUINA

Data de submissão: 08/08/2023

Data de aceite: 01/09/2023

### Ramiro Picoli Nippes

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química.  
Maringá-Paraná.  
<http://lattes.cnpq.br/6778980188605524>

### Paula Derksen Macruz

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química.  
Maringá-Paraná.  
<http://lattes.cnpq.br/5257385347804148>

### Aline Domingues Gomes

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química.  
Maringá-Paraná.  
<http://lattes.cnpq.br/6241863660560621>

### Tháisa Frossard Coslop

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química.  
Maringá-Paraná.  
<http://lattes.cnpq.br/7515260724440278>

### Rodrigo de Souza Antônio

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química.  
Maringá-Paraná.  
<http://lattes.cnpq.br/2621508156002165>

### Leonardo Zavilenski Fogaça

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química.  
Maringá-Paraná.  
<http://lattes.cnpq.br/8724711736746702>

### Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química.  
Maringá-Paraná.  
<http://lattes.cnpq.br/1552509852504841>

**RESUMO:** O objetivo desse estudo foi preparar e caracterizar um novo bioadsorvente de folhas gastas de *Cymbopogon citratus*, conhecida popularmente por capim cidreira, para uso na remoção do fármaco hidroxyclorequina (HCQ), um poluente emergente de elevada preocupação. O bioadsorvente foi preparado utilizando água quente, em um processo semelhante ao preparo de um chá e posterior secagem. O material foi caracterizado por fisissorção de N<sub>2</sub>, DRX, FTIR e MEV e a eficiência do bioadsorvente foi avaliada em regime batelada na remoção da HCQ. O bioadsorvente apresentou característica de mesoporos, estrutura amorfa, com presença de celulose, lignina

e hemiceluloses e a morfologia condizente com a matéria-prima utilizada. A capacidade de adsorção do material foi de 8,712 mg g<sup>-1</sup> após 180 minutos. O bioadsorvente proposto é um adsorvente com potencial para aplicação em sistemas de adsorção para remoção de poluentes emergentes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de águas residuais; adsorção; bioadsorvente; remoção.

## BIOADSORBENT FROM SPENT LEAVES OF *Cymbopogon citratus* FOR THE REMOVAL OF HYDROXYCHLOROQUINE

**ABSTRACT:** The objective of this study was to prepare and characterize a new bioadsorbent from spent leaves of *Cymbopogon citratus*, popularly known as lemongrass, for use in the removal of the drug hydroxychloroquine (HCQ), an emerging pollutant of high concern. The bioadsorbent was prepared using hot water, in a process similar to the preparation of tea and subsequent drying. The material was characterized by N<sub>2</sub> physisorption, XRD, FTIR and SEM and the efficiency of the bioadsorbent was evaluated in a batch regime in the removal of HCQ. The bioadsorbent showed characteristics of mesopores, amorphous structure, with the presence of cellulose, lignin and hemiceluloses and a morphology consistent with the raw material used. The adsorption capacity of the material was 8,712 mg g<sup>-1</sup> after 180 minutes. The standard bioadsorbent is an adsorbent with potential for application in adsorption systems to remove emerging pollutants.

**KEYWORDS:** Wastewater treatment; adsorption; bioadsorbent; removal.

## 1 | INTRODUÇÃO

A contaminação das matrizes aquáticas por micropoluentes persistentes é uma preocupação em todo o mundo (BHATT; BHANDARI; BILAL, 2022). Os micropoluentes são produtos químicos industriais, fármacos, produtos de higiene pessoal e outras substâncias tóxicas (KOMOLAFE et al., 2021). Eles são provenientes da atividade humana e possuem efeitos perigosos para os seres humanos e para a biota (AHMED et al., 2017) (KHOO et al., 2022).

Dentre os compostos, a Hidroxicloroquina (HCQ) concentra grande preocupação, visto que trata-se de um fármaco amplamente utilizada no tratamento de doenças como malária, artrite reumatoide e lúpus sistêmico (HAQUE; MIRJAFARI; BRUCE, 2008) (PRICE et al., 2014). Além disso, seu uso medicinal foi considerado para o tratamento do COVID-19, o que acarretou em aumento do seu consumo a nível mundial, potencializado pela prática não recomendada da automedicação (CHEN et al., 2020) (DA SILVA et al., 2021). Nesse sentido, a HCQ não metabolizada pelo organismo e seus metabolitos serão eliminados através da urina (BROWNING, 2014) e poderá alcançar matrizes aquáticas. Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias eficientes para sua eliminação em meio aquoso é urgente e necessário.

Dentre os processos, a adsorção é um dos métodos mais promissores, de baixo custo, fácil utilização e alta eficiência (YU et al., 2016). No entanto, a escolha do

material adsorvente é o núcleo desse processo. Diferentes materiais têm sido utilizados, principalmente carvão ativado, que é um adsorvente eficiente, porém tem custo elevado. Por isso, adsorventes alternativos de baixo-custo têm sido desenvolvidos. A utilização de resíduos para a produção de adsorvente é potencialmente aplicada, pois permite a reciclagem dos resíduos e diminui os custos do processo de adsorção. A planta *Cymbopogon citratus* (*C. citratus*), que é consumida em forma de chá e considerada como resíduo após o uso, é um exemplo. *Cymbopogon citratus* é uma erva perene, com rizoma parcialmente aéreo levemente ramificado que pertence à seção de Andropogoneae denominada cymbopogon da família Poaceae (BABARINDE, A., OGUINDIPE, K., SANGOSANYA, K. T., AKINTOLA, B. D., & HASSAN, 2016), que possui uso medicinal (SHAH et al., 2011).

Assim, as folhas gastas de *C. citratus* foram utilizadas para remoção do fármaco HCQ pelo método de adsorção de soluções aquosas em regime batelada. O objetivo é propor o uso de um adsorvente de baixo-custo e de preparo simples, para remoção desse composto de grande preocupação emergente, e contribuir para a preservação das matrizes aquáticas.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

As folhas de *Cymbopogon citratus* foram colhidas manualmente em plantações locais. A hidroxicloroquina (HCQ) (> 98%) foi obtida da Sigma-Aldrich. Água de osmose reversa foi usada para o experimento de adsorção.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Preparo do bioadsorvente

No estudo, os resíduos da *Cymbopogon citratus* foram usados como adsorvente. As folhas de *Cymbopogon citratus* foram preparadas em água fervida a 100 °C por 15 min. Depois de ser usado como chá, as folhas foram lavadas com água deionizada até que um filtrado incolor fosse obtido. As folhas de *Cymbopogon citratus*, limpas de materiais inertes, foram secas por 24 horas em estufa a 105°C. Após a secagem, foi moído em um moedor e peneirado rendendo adsorventes com tamanhos de partículas variando de 75 a 500  $\mu\text{m}$ .

#### 2.2.2 Caracterização do bioadsorvente

A morfologia das folhas de *Cymbopogon citratus* foi observada através de um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Quanta 250. Análises de FTIR-ATR utilizando um espectrômetro de infravermelho, modelo Vertex 70v com módulo Ram II, Bruker, Alemanha, na região de 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . As propriedades estruturais das folhas de

*Cymbopogon citratus* foram analisadas usando um difratômetro Bruker D8 Advance de uma fonte de radiação de emissão de cobre (CuK $\alpha$ , 40 kV e 30 mA). As propriedades texturais do adsorvente foi determinada por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K realizada no equipamento NOVA 1200 Quantachrome.

### 2.2.3 Aplicação do bioadsorvente

O bioadsorvente foi testado na adsorção da HCQ em batelada, utilizando um reator de vidro de 500 ml acoplado com um agitador magnético. Nesse sistema foi adicionado 250 ml de solução sintética de hidroxicloroquina na forma de adsorvato na concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> e 0,1 g de massa do bioadsorvente. Em determinados intervalos de tempo, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 2,5 ml que foram filtradas utilizando um suporte porta-ferramentas de aço inoxidável, tipo Holder, e membranas de 0,22  $\mu$ m fornecidas pela Millipore. O resultado do teste de adsorção foi determinado por meio de análises espectrofotométricas realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS, modelo UV-1800, utilizando a curva de calibração obtida em diferentes concentrações de HCQ e lida através da absorvância no comprimento de onda máximo de 343 nm e determinada pela sua respectiva curva de calibração. A quantidade adsorvida ( $q_t$ ) em mg de HCQ por grama de bioadsorvente foi determinada pela Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_a} \quad \text{Equação 1}$$

Em que  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $C_0$  é a concentração inicial de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>),  $C_t$  é a concentração de adsorvato no tempo t (mg L<sup>-1</sup>), V é o volume de solução (L), e  $m_a$  é a massa de adsorvente (g).

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do bioadsorvente

Os parâmetros texturais do adsorvente foi analisado através da técnica de fisissorção de N<sub>2</sub> e os valores obtidos estão disponíveis na Tabela 1. A área superficial BET, o volume total de poros e o diâmetro médio de poros foram, respectivamente, 19.1051 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 0.00211 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e 2.2 nm. O adsorvente de folhas de *C. citratus* pode ser classificado como um material mesoporoso, pois o diâmetro médio dos poros ficou entre 2 e 10 nm de acordo com a classificação IUPAC de poros (THOMMES et al., 2015).

Sample	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Average pore size (nm)
bioadsorvente de <i>Cymbopogon citratus</i>	19.105	0,00211	2.2

Tabela 1 – Parâmetros texturais do adsorvente de *Cymbopogon citratus* obtidos pela fisissorção de N<sub>2</sub>.

A morfologia do bioadsorvente foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A micrografia pode ser visualizada na Fig.1. A partir dessa análise pode-se observar que o bioadsorvente preserva a anatomia das fibras da parede vegetal, apresentando forma cilíndrica com aspecto rugoso.

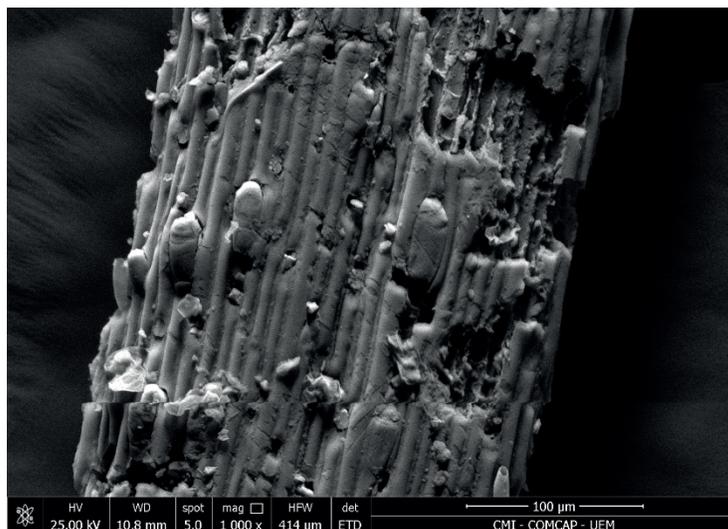


Figura 1 – Micrografia do bioadsorvente com 1000x de ampliação.

O difratograma da amostra de bioadsorvente está presente na Figura 2. Os padrões de DRX indicam predominância de picos largos, característica de material amorfo. Esse resultado está de acordo com outros estudos, que afirmam, que em geral, os adsorventes de origem vegetal são sólidos amorfos (PEREIRA et al., 2021) (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). O pico vertical estreito em  $2\Theta = 22,15^\circ$  corresponde a componente de celulose (CAI et al., 2019), sendo este um padrão de DRX típico da estrutura cristalina do tipo I de celulose (CHEN et al., 2009).

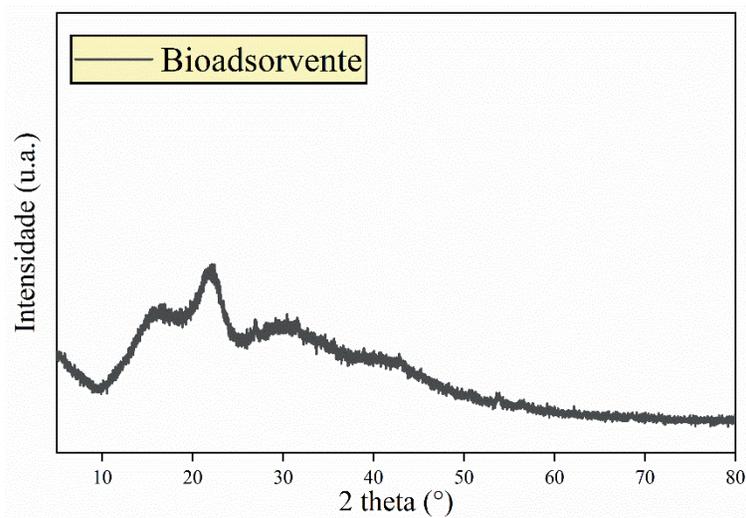


Figura 2 – Difratograma do bioadsorvente.

Na Figura 3, são dados os espectros FTIR do bioadsorvente de folhas *C. citratus*. A banda larga em  $3370\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento do grupo hidroxila (OH) (HAGHIGHIZADEH et al., 2020). A banda em  $2922\text{ cm}^{-1}$  é referente a vibração de estiramento do grupo alceno (C–H) devido ao grupo metil e metileno de celulose (CAI et al., 2019). A banda de absorção em  $1737\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento C=O e da presença de grupos carbonila (DARGAHI et al., 2021). A banda em torno de  $1050\text{ cm}^{-1}$  é indicativa ao estiramento C–O, que pode ser atribuída a presença de celulose, lignina e hemiceluloses residuais (SUN et al., 2005).

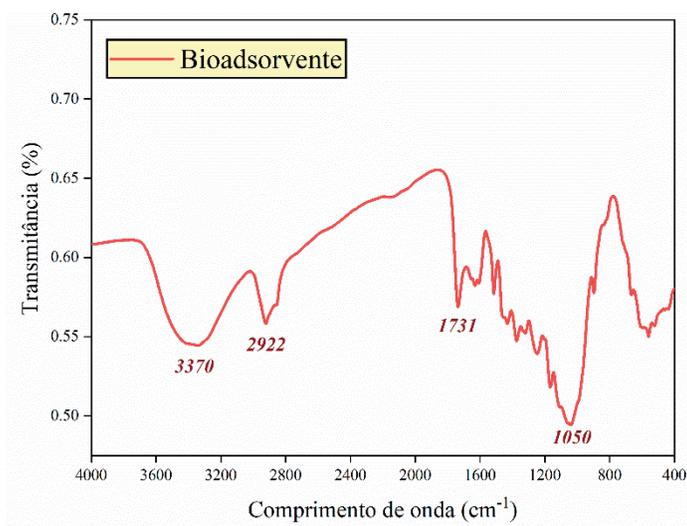


Figura 3 – Espectro de Infravermelho do bioadsorvente.

### 3.2 Teste de adsorção

O bioadsorvente de baixo-custo teve seu potencial adsorptivo avaliado na adsorção da HCQ, e o resultado alcançado encontra-se na Figura 4. Analisando o resultado é perceptível uma forte interação da HCQ com a superfície do bioadsorvente logo nos trinta primeiros minutos de adsorção, após esse tempo o processo se encaminha para atingir o equilíbrio. A quantidade máxima adsorvida foi de 8,712 mg g<sup>-1</sup> após 180 minutos. Esse resultado é semelhante ao encontrado por NIPPES et al., 2022 e superior ao relatado por GÜMÜŞ; GÜMÜŞ, 2022. Com isso, pode-se afirmar que o bioadsorvente de folhas gastas de *C. Citratus* é um candidato promissor, para atuar como adsorvente na remoção de poluentes emergentes como a hidroxicloiquina. O seu baixo-custo e facilidade de preparo são características que cooperam com esse potencial.

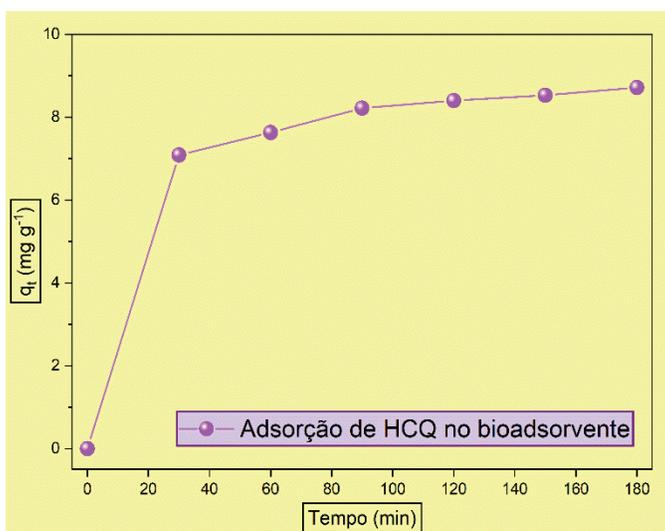


Figura 4 – Resultado do teste de adsorção de hidroxicloiquina no bioadsorvente.

## 4 | CONCLUSÃO

Um bioadsorvente de baixo-custo, produzido com folhas gastas de *C. Citratus*, foi obtido com sucesso por meio de uma técnica simples e barata. O bioadsorvente apresentou característica de material mesoporoso, estrutura amorfa, com presença de celulose, lignina e hemiceluloses e a morfologia do material foi condizente com a matéria-prima utilizada. O resultado do teste de adsorção confirmou o potencial do bioadsorvente na remoção do fármaco hidroxicloiquina em meio aquoso. Os resultados obtidos são de grande importância para o desenvolvimento de um sistema de tratamento de efluentes eficaz e de custo reduzido para a remoção de poluentes emergentes, como a HCQ.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002.

AHMED, M. B. et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 274–298, 5 fev. 2017.

BABARINDE, A., OGUNDIPE, K., SANGOSANYA, K. T., AKINTOLA, B. D., & HASSAN, A. O. E. Comparative study on the biosorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) using Lemon grass (*Cymbopogon citratus*): Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Chemistry International**, v. 2, n. 2, p. 89–102, 2016.

BHATT, P.; BHANDARI, G.; BILAL, M. Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107598, 1 jun. 2022.

BROWNING, D. J. Hydroxychloroquine and chloroquine retinopathy. **Hydroxychloroquine and Chloroquine Retinopathy**, p. 1–291, 2014.

CAI, Z. et al. Fabrication of a cost-effective lemongrass (*Cymbopogon citratus*) membrane with antibacterial activity for dye removal. **RSC Advances**, v. 9, n. 58, p. 34076–34085, 2019.

CHEN, W. Y. et al. Impact of long-term parental exposure to Tamiflu metabolites on the development medaka offspring (*Oryzias latipes*). **Environmental Pollution**, v. 261, p. 114146, 2020.

CHEN, Y. et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 4, p. 607–615, 16 maio 2009.

DA SILVA, P. L. et al. Photocatalytic degradation of hydroxychloroquine using ZnO supported on clinoptilolite zeolite. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 3, p. 763–776, 2021.

DARGAHI, A. et al. Statistical modeling of phenolic compounds adsorption onto low-cost adsorbent prepared from aloe vera leaves wastes using CCD-RSM optimization: effect of parameters, isotherm, and kinetic studies. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.

GÜMÜŞ, D.; GÜMÜŞ, F. Removal of Hydroxychloroquine Using Engineered Biochar from Algal Biodiesel Industry Waste: Characterization and Design of Experiment (DoE). **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 47, n. 6, p. 7325–7334, 2022.

HAGHIGHIZADEH, M. et al. Preparation and characterization of Chicory leaf powder and its application as a nano-native plant sorbent for removal of Acid Blue 25 from aqueous media: isotherm, kinetic and thermodynamic study of the adsorption phenomenon. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 75–86, 2020.

HAQUE, S.; MIRJAFARI, H.; BRUCE, I. N. Atherosclerosis in rheumatoid arthritis and systemic lupus erythematosus. **Wolters Kluwer Health**, v. 19, p. 338–343, 2008.

KHOO, Y. S. et al. Removal of emerging organic micropollutants via modified-reverse osmosis/nanofiltration membranes: A review. **Chemosphere**, v. 305, p. 135151, 1 out. 2022.

KOMOLAFE, O. et al. Occurrence and removal of micropollutants in full-scale aerobic, anaerobic and facultative wastewater treatment plants in Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 287, p. 112286, 1 jun. 2021.

NIPPES, R. P. et al. Hydroxychloroquine Adsorption in Aqueous Medium Using Clinoptilolite Zeolite. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 233, n. 8, p. 1–14, 2022.

PEREIRA, J. E. S. et al. Valorization of carnauba straw and cashew leaf as bioadsorbents to remove copper (II) ions from aqueous solution. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101706, 1 ago. 2021.

PRICE, R. N. et al. Global extent of chloroquine-resistant Plasmodium vivax: a systematic review and meta-analysis. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 14, n. 10, p. 982–991, 1 out. 2014.

SHAH, G. et al. Scientific basis for the therapeutic use of Cymbopogon citratus, stapf (Lemon grass). **Journal of Advanced Pharmaceutical Technology and Research**, v. 2, n. 1, p. 3–8, 2011.

SUN, X. F. et al. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 1, p. 97–106, 17 jan. 2005.

THOMMES, M. 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**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

YU, F. et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p. 365–385, 1 jun. 2016.