



Aplicação de Aerogéis Contendo Polímero Hiper-crosslinkado Produzidos a partir de Poliestireno na Adsorção de Ciprofloxacino e Cloroquina em Águas

Palavras-Chave: ADSORÇÃO, AEROGÉIS, POLIESTIRENO

Autoras

**NATHELIE PEREIRA DA COSTA SANTOS, FT – UNICAMP
PAULA MAYARA MORAIS DA SILVA, FT - UNICAMP
Prof. Dra. PATRÍCIA PREDIGER, FT - UNICAMP**

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Atualmente, a gestão inadequada dos efluentes representa uma das maiores dificuldades na preservação ambiental. Esses resíduos líquidos carregam compostos prejudiciais como corantes e fármacos, oferecendo riscos significativos à saúde humana e à biodiversidade [1]. Para enfrentar esse problema, torna-se indispensável a implementação de métodos modernos e eficientes de tratamento. Dentre as alternativas existentes, a adsorção tem ganhado destaque por ser uma técnica de baixo custo e alta eficácia, além de possibilitar o reaproveitamento de diversos materiais como meio adsorvente [2]. Nesse contexto, os polímeros, como o poliestireno, surgem como uma opção promissora para atuar na remoção desses contaminantes.

A crescente preocupação com os impactos ambientais e os desafios econômicos relacionados ao descarte inadequado e ao uso intensivo de plásticos, especialmente em embalagens, tem despertado interesse no reaproveitamento do poliestireno como material adsorvente, tendo em vista que reciclagem desse tipo de plástico apresenta dificuldades significativas, devido à sua baixa densidade. Como alternativa sustentável, pesquisas têm explorado a conversão do polímero poliestireno em um polímero hiper-crosslinkado (HCP), que apresentam uma estrutura tridimensional formada por polímero contendo ligações cruzadas [3]. Essa modificação confere maior estabilidade, área superficial e resistência ao material, tornando seu reaproveitamento viável.

Tendo em vista que o HCP é encontrado na forma de pó, sua imobilização em suportes sólidos é uma boa alternativa para evitar sua lixiviação e perda durante o processo de adsorção. Suportes sólidos podem ser biodegradáveis e econômicos, produzidos com matéria prima sustentável. Dentre estes materiais, tem-se os aerogéis, que também apresentam estrutura tridimensional e porosa.

Dessa forma, esta pesquisa teve como objetivo preparar aerogéis de ágar-ágar contendo poliestireno hiper crosslinkado (AA@HCP), caracterizá-los e estudar a sua aplicação na remoção de ciprofloxacino e cloroquina em águas.

2. METODOLOGIA

2.1. Produção do poliestireno hipercrosslinked (HCP) a partir de isopor

Para a síntese do HCP (Figura 1), 1 g de resíduo de isopor foi dissolvido em 50 mL de dicloroetano (DCE), juntamente com 1 g de cloreto de ferro anidro (FeCl_3) e formaldeído dimetil acetal (FDA), em um balão de 100 mL. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação constante por 24 horas, em atmosfera inerte. Após o término da reação, o material obtido foi sucessivamente lavado com clorofórmio, acetona, água ultrapura, metanol, solução de HCl (5M) e água quente. Por fim, o produto foi seco em estufa a 100 °C.

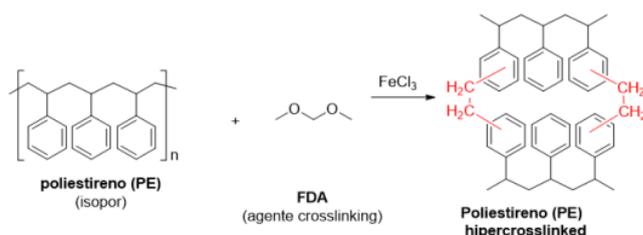


Figura 1. Reação de alquilação de Friedel-Crafts com polietileno para geração do poliestireno.

2.2 Produção do aerogel de ágar-ágar para imobilização do poliestireno hipercrosslinked (HCP)

Os aerogéis foram produzidos a partir de 0,6 g de ágar-ágar dissolvido em 20 mL de água ultrapura. A solução foi mantida sob agitação magnética por 20 minutos a 85 °C. Em seguida, houve a adição de 0,06 g do poliestireno hipercrosslinkado na solução de ágar-ágar, sob agitação magnética por 5 minutos. Posteriormente, os hidrogéis formados foram depositados em formas de gelo 1 cm x 1 cm, e levados ao congelador por 48 horas. Após o congelamento, foram liofilizados.

O HCP foi caracterizado por FTIR, MEV, DRX e BET. Após a caracterização dos materiais, houve a utilização do aerogel AA@HCP em ensaios de adsorção dos contaminantes ciprofloxacino e cloroquina. Os testes foram feitos em batelada e em triplicata, para encontrar as melhores porcentagens de remoção (%). Os testes de adsorção foram realizados em triplicata com a concentração de 10 mg/L, pH 6 a 25° C e com uma massa de aproximadamente 0,03 g.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do poliestireno hipercrosslikado (HCP)

Inicialmente o HCP foi produzido e caracterizado por Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), termogravimetria (TGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O BET indicou que o material possui um volume de poros de 0.62 cm³/g, um tamanho médio de poros de 2.02 nm e alta área superficial de 759,34 m²/g. As imagens de MEV (Figura 2a e 2b) indicam que o HPC se apresenta na

forma de blocos medindo em torno de 20 μm de diâmetro. O DRX (Figura 2c) indica um material amorfo e o TGA (Figura 2d) indica sugere uma estabilidade térmica, com degradação em 400 $^{\circ}\text{C}$. O FTIR (Figura 1e) indica a presença das bandas 3356 cm^{-1} , 3027 cm^{-1} e 2919 cm^{-1} , referente aos grupos O–H, C–H (anel aromático) e estiramento C–H, respectivamente. As bandas em 1603 cm^{-1} e 1448 cm^{-1} referem-se aos grupos C=C, indicando a presença de anéis aromáticos, confirmando a integridade do poliestireno após a reação de síntese do HCP. A banda em 1701 cm^{-1} indica está relacionada à presença de anéis aromáticos multissubstituídos, indicando o sucesso da reação de hipercrosslinkagem da síntese do HCP.

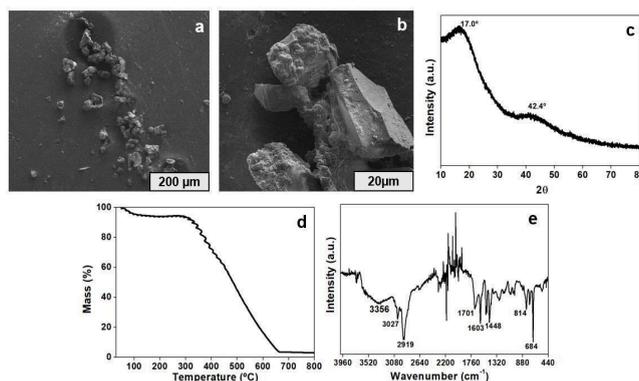


Figura 2. Caracterizações do polímero hipercrosslinkado: (a-b): MEV; (c) DRX; (d) TGA; (e) FTIR.

3.2. Ensaios de adsorção para a remoção de ciprofloxacino e cloroquina utilizando aerogéis AA@HCP

A fim de avaliar a eficiência do aerogel AA@HCP como adsorvente, foram realizados testes de adsorção de ciprofloxacino (CIP) e cloroquina (CLO), com a concentração de 10 mg/L e massa ~ 0,03 g, em pH 6 a 25 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3). Nos testes preliminares, o aerogel ágar-ágar apresentou 9% e 28% para a remoção de CIP e CLO, respectivamente. Em contrapartida, a inserção de HCP no material contribuiu para o aumento da remoção dos contaminantes, sendo 89% para CIP e 62% para CLO.

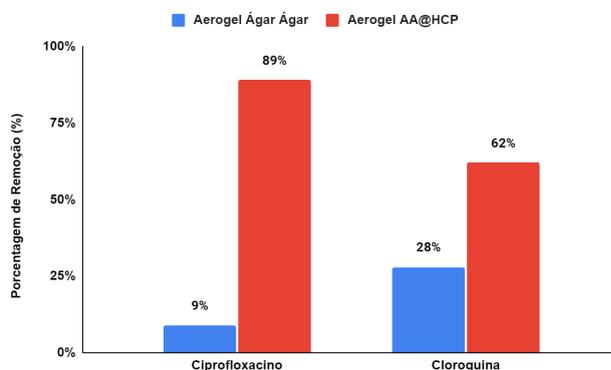


Figura 3. Porcentagem de remoção de ciprofloxacino e cloroquina no aerogel AA e AA@HCP.

3.3. Variação da concentração de HCP para a remoção de ciprofloxacino e cloroquina utilizando aerogéis AA@HCP

Em seguida estudou-se como a variação da concentração do HCP presente no aerogel, de 10% a 30%, influenciou o processo de adsorção de CLO e CIP (Figura 4). A partir dos resultados obtidos, notou-se a influência do HCP na remoção dos contaminantes. Para o CIP, sua remoção no aerogel de ágar-ágar com 20% de HCP foi aumentada em 24% em relação ao aerogel de 10%. Para a CLO, esse aumento foi de 85%, indicando uma significativa melhoria com o aumento do HCP no aerogel. Contudo, a massa equivalente a 30% de HCP no aerogel não apresentou um aumento significativo na remoção de ambos contaminantes. Sendo assim, optou-se pelo uso do aerogel com 20% de HCP nos próximos ensaios, visando a eficiência e custo-benefício.

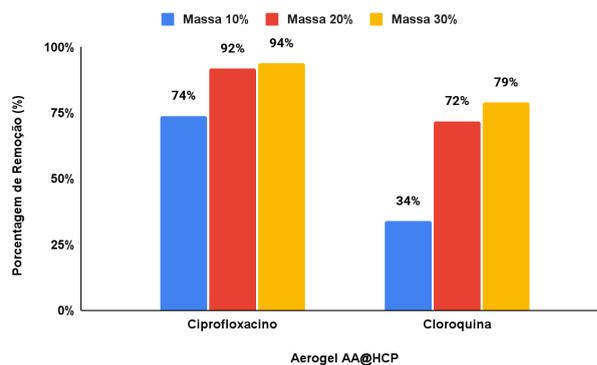
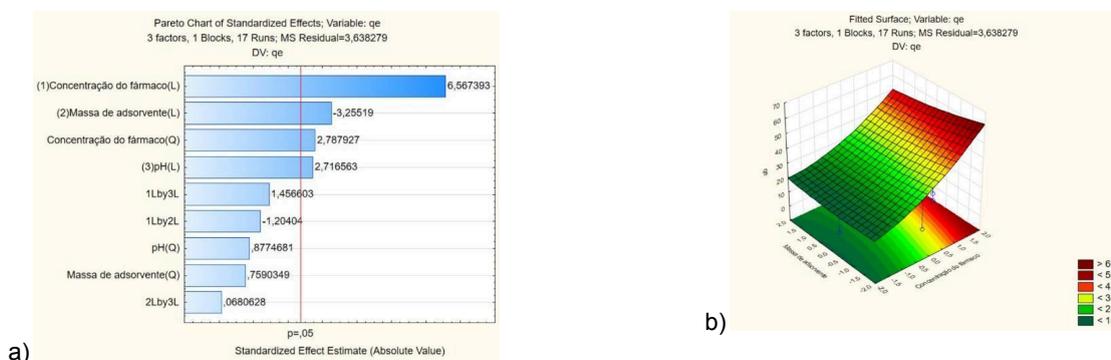


Figura 4. Porcentagem de remoção de ciprofloxacino e cloroquina no aerogel AA@HCP diante à variação da concentração de HCP.

Além disso, também foi realizada a otimização do processo pelo planejamento fatorial 2^3 do ciprofloxacino, variando-se pH, massa do adsorvente e a concentração inicial do fármaco. Pode-se observar pelo gráfico de Pareto (Figura 5a) que a concentração inicial do CIP linear, a massa do adsorvente e a concentração quadrática do CIP influenciaram o processo adsorptivo. Nos gráficos de superfície resposta observa-se que quanto maior a concentração do CIP e menor a dose do adsorvente, maior a capacidade de adsorção.



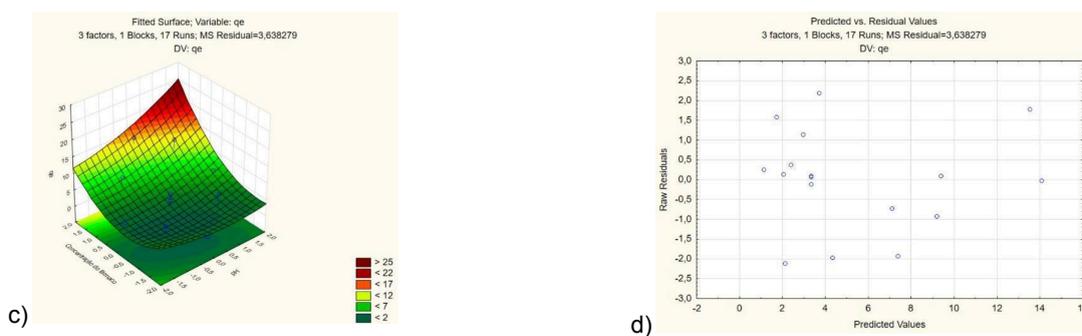


Figura 5. Resultados de otimização da adsorção do ciprofloxacino. Condições do teste: concentração do fármaco (20, 50 e 100 mg/L), massa do adsorvente (0,015, 0,030 e 0,045 g) e pH (3, 6 e 9), volume 5 mL.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, resíduos de poliestireno foram utilizados como matéria-prima para a obtenção de poliestireno hipercrosslinkado (HCP), o qual foi posteriormente incorporado a um aerogel à base de ágar-ágar. O material desenvolvido foi submetido à caracterização e demonstrou possuir alta estabilidade térmica, além de uma ampla área de superfície específica. Com a incorporação do HCP, o sistema mostrou-se altamente eficiente na adsorção do ciprofloxacino e cloroquina, evidenciando sua eficácia como material promissor para o tratamento de águas contaminadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (311419/2022-4), ao Fundo de Apoio às Atividades de Ensino, Pesquisa e Extensão (FAPEX) (2207/23, 2529/23), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (2022/14834-0; 2022/09919-2).

REFERÊNCIAS

- [1] Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G. et al. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environ Chem Lett* 20, 2311–2338 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>.
- [2] Md. Abu Taleb, Rajeev Kumar, N.F. Abdelbaky, M.A. Barakat, Nanostructured aerogels for adsorptive removal of pharmaceutical pollutants from wastewater: A review on synthesis and application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 12, Issue 6, 2024, 114538, ISSN 2213-3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114538>.
- [3] Y. Xiong, C. Wang, L. Dong, Ž. Tomović, Closed-Loop Recyclable High-Performance Aerogels Derived from Polystyrene. *Adv. Funct. Mater.* 2025, 2420472. <https://doi.org/10.1002/adfm.202420472>.