

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
ENANTIOSSELETIVAS UTILIZANDO
PARTÍCULAS TIPO-PIRKLE PARA RESOLUÇÃO DE
COMPOSTOS QUIRAIS”**

Priscila Vedovello*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS,
área de concentração: QUÍMICA.

Orientador(a): Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

* bolsista (FAPESP)

**São Carlos - SP
2023**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Priscila Vedovello, realizada em 15/02/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Eiras (UFPR)

Profa. Dra. Alessandra Lifsitch Viçosa (FIOCRUZ)

Profa. Dra. Daniella Lury Morgado (UFSCar)

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.



Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz
e Neuza, ao meu irmão Paulo e ao meu
marido Darlan pelo amor e apoio
incondicional. Vocês que me apoiaram,
me incentivaram a conquistar meus sonhos.
E a Paçoquinha, responsável por todos momentos de alegria.*

Agradecimentos

Agradeço meus pais, meu irmão e minha cunhada Amanda, pelo suporte e confiança, sempre me apoiando em todas as decisões.

Agradeço ao meu esposo, Darlan, por estar sempre ao meu lado, me apoiando e sendo um ouvinte para todos os momentos e etapas enfrentadas nesse percurso. E também aos meus sogros e minha cunhada Lila, pelo carinho e apoio.

Agradeço ao Prof. Dr. Caio Paranhos pela orientação, amizade e confiança.

Prof. Dra. Maria Elizabeth Tiritan pela orientação durante meu período de doutorado sanduíche na Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto (FFUP) e pelas discussões de resultado, por acreditar em mim e nesse trabalho e pela amizade.

Prof. Dra. Carla Fernandes pela orientação durante meu período de doutorado sanduíche na FFUP;

A Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto (FFUP) pela oportunidade e pela infraestrutura oferecida. Um agradecimento especial a Dra. Sara, que me ajudou com o HPLC no laboratório de química orgânica.

A todo grupo do laboratório de química orgânica da Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto (FFUP);

Prof. Dra. Quézia Bezerra Cass pelas discussões e contribuições neste projeto;

Prof. Dr. Thiago Venâncio pelas análises de RMN de ^{13}C e ^1H ;

Prof. Dr. Kleber Thiago de Oliveira e ao Vinicius pelo auxílio nas sínteses orgânicas;

Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago e ao Rodrigo pelas análises de RMN de ^{29}Si e ^{13}C da Embrapa;

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, pela Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X.

Prof. Dra. Elaine Cristina Paris e ao Dr. João Malafatti pela disponibilidade do laboratório da Embrapa para síntese do MCM-41 e por disponibilizar o espectrômetro na região de infravermelho, assim como a análise de adsorção de N₂.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar, ao técnico Diego Coimbra, pelas imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura e Transmissão.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) Análise Dinâmico Mecânica (DMA).

Ao Sr. Adhemir Satori pelos serviços de vidraria prestados.

A todo grupo do Laboratório de Polímeros, especialmente a: Jéssica, Diane Robert e José Arnaldo. E aos *alumnus* Lab. Pol.: Vanessa, Lucas, Leticia, Iago, Lilian, Rayane, Maiza, Nayara e João. Pela ajuda com os experimentos, discussões e principalmente com amizade e companheirismo.

E a todos que de forma direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Projeto FAPESP: 2017/18331-4, pela bolsa de estudo concedida.

Lista de Figuras

FIGURA 1. 1 - Técnicas utilizadas para separação de enantiômeros. Adaptado de Vedovello et. al., (Vedovello, Paranhos, et al., 2022).....	4
FIGURA 1. 2 - Apresentação esquemática dos diferentes tipos de morfologia da membrana. Adaptado de Vedovello et. al., (Vedovello, Paranhos, et al., 2022)..	6
FIGURA 1. 3 - Diagrama ternário da inversão de fase; imagens de MEV mostrando a superfície da membrana dependendo do caminho da formação da membrana e apresentação esquemática de uma membrana anisotrópica com uma estrutura <i>finger-like</i> durante a formação da membrana. Adaptado de Lu et. al., (Lu et al., 2017).	11
FIGURA 1. 4 - Representação do modelo de “interação de três pontos”- (a) representação de três interações atrativas. (b) Enantiômero interage somente com dois sítios do seletor quira. Adaptado de Lourenço, Cassiano e Cass, 2010 (Lourenço, Cassiano e Cass, 2010).....	15
FIGURA 1. 5 - Estrutura química da fase estacionária do tipo Pirkle: 3,5-dinitrobenzoilfenilglicina (Lourenço, Cassiano e Cass, 2010).	15
FIGURA 1. 6 - Estrutura do material mesoporoso MCM-41. Adaptado Martínez-Edo et al., 2018 (Martínez-Edo et al., 2018).....	17
FIGURA 1. 7 – Rota de síntese para a formação do MCM-41. Adaptado de Kresge,1992 e Martínez-Edo et al., 2018 (Kresge et al., 1992; Martínez-Edo et al., 2018).....	18
FIGURA 1. 8 – Estrutura química da poli(éter sulfona) - PES.....	19
FIGURA 3. 1 – Estrutura químicas dos enantiômeros (a) (<i>R</i>)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina e o enantiômero (b) (<i>S,S</i>)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno - (<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	24
FIGURA 3. 2 – Fluxograma das etapas da investigação.	24

FIGURA 3. 3 – Síntese do (<i>R</i>)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina.	26
FIGURA 3. 4 – Cascas de arroz (<i>Oryza sativa</i>) da variedade agulhinha.	27
FIGURA 3. 5 – Cinza de casca de arroz (CCA).	27
FIGURA 3. 6 – Reator de aço inox utilizado na síntese hidrotermal.	29
FIGURA 3. 7 – Preparação do gel de síntese do material mesoporoso MCM-41.	30
FIGURA 3. 8 – Esquema de síntese e estrutura proposta para MCM-41.	30
FIGURA 3. 9 – Esquema experimental montado para funcionalização do MCM-41.	31
FIGURA 3. 10 – Esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-NH ₂	32
FIGURA 3. 11 – Esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-Pirkle.	33
FIGURA 3. 12 – Esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-(<i>S,S</i>)- Whelk-O [®] 1.	34
FIGURA 3. 13 – Esquema experimental montado para sulfonação do poli(éter sulfona) – SPES.	35
FIGURA 3. 14 – Esquema experimental montado para modificação química do SPES, por meio da adição de etilenodiamina.	36
FIGURA 3. 15 – Esquema do procedimento de síntese do SPES-NH ₂	37
FIGURA 3. 16 – Estrutura proposta para SPES-Pirkle.	38
FIGURA 3. 17 – Estrutura química dos compostos testados: (a) 2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol (Álcool de Pirkle), (b) 6-Methoxy-9-oxo-N-(1-phenylethyl)-9H-xanthene-2-carboxamide (XEADES), (c) 6-methoxy-9-oxo-N-(1-(p-tolyl)ethyl)-9H-xanthene-2-carboxamide (XEA) e (d) 2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoic acid (Naproxeno -NPX).	48
FIGURA 3. 18 – Célula de filtração. Adaptado de Vedovello et al. (Vedovello, Costa, et al., 2022)	54

FIGURA 4. 1 – Reação da síntese do (<i>R</i>)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina. ...	59
FIGURA 4. 2 – Espectro ^{13}C -RMN do (<i>R</i>)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina.	61
.....	
FIGURA 4. 3 – Espectro ^1H -RMN do (<i>R</i>)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina.	61
.....	
FIGURA 4. 4 – Espectro de FTIR obtido para (<i>R</i>)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina.	62
FIGURA 4. 5 – Curvas TGA e DTGA obtidas para (<i>R</i>)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina.	63
FIGURA 4. 6 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos: MCM-41-NH ₂ , MCM-41 e das cinzas da casca de arroz (CCA).	65
FIGURA 4. 7 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos: MCM-41, MCM-41-NH ₂ , Pirkle e MCM-Pirkle.	66
FIGURA 4. 8 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos: MCM-41 e MCM-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.	67
FIGURA 4. 9 – Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C para o MCM-41-NH ₂	68
FIGURA 4. 10 – Espectros de RMN-CPMAS de ^{29}Si NMR para o MCM-41 e MCM-41-NH ₂	68
FIGURA 4. 11 – Curvas TGA/DTGA obtidas para CCA, materiais mesoporosos (MCM-41 e MCM-41-NH ₂).	70
FIGURA 4. 12 – Curvas TGA/DTGA obtidas para MCM-41-Pirkle e MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.	71
FIGURA 4. 13 – Classificação das isotermas segundo a IUPAC (Santos, 2012).	73
.....	
FIGURA 4. 14 – Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio (Santos, 2012).	74
.....	

FIGURA 4. 15 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso (a)MCM-41; (b) MCM-41-NH ₂ ; (c) MCM-41-Pirkle; (d) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	74
FIGURA 4. 16 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas dos materiais mesoporosos (a) MCM-41, (b) MCM-41-Pirkle e (c) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.	76
FIGURA 4. 17 – Microscopia eletrônica de transmissão obtidas dos materiais mesoporosos (a) MCM-41 (20 nm), (b) MCM-41-Pirkle (50 nm) e (c) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (10 nm).	77
FIGURA 4. 18 – Imagens de EDS das análises de MEV-EDS obtidas dos materiais mesoporosos: (a) MCM-41-Pirkle, (b) MCM-41-NH ₂ , (c) MCM-41 e (d) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.	78
FIGURA 4. 19 – Difractogramas de raios-X das cinzas das cascas de arroz e do material mesoporoso antes e após a funcionalização.	79
FIGURA 4. 20 – Espectros de XPS de varredura ampla dos materiais mesoporosos.....	80
FIGURA 4. 21 – Espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios X de alta resolução (XPS): (a) C1s do MCM-41-NH ₂ , (b) C1s do MCM-41-Pirkle, (c) O1s do MCM-41-NH ₂ , (d) O1s do MCM-41-Pirkle, (e) N1s do MCM-41-NH ₂ , (f) N1s do MCM-41-Pirkle, (g) Si2p do MCM-41-NH e (h) Si2p do MCM-41-Pirkle.	83
FIGURA 4. 22 – Espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios X de alta resolução (XPS): (a) C1s do MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1, (b) O1s do MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1, (c) N1s do MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 e (d) Si2p do MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	84
FIGURA 4. 23 – Espectro ¹ H-RMN do poli(éter sulfona) – PES.....	85
FIGURA 4. 24 – Espectro ¹ H-RMN do poli(éter sulfona) sulfonado – SPES. ...	86
FIGURA 4. 25 – Espectro ¹ H-RMN do poli(éter sulfona) modificada com etilenodiamina SPES-NH ₂	86

FIGURA 4. 26 – Espectro ¹ H-RMN do poli(éter sulfona) modificada com (<i>R</i>)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina (SPES-Pirkle).	87
FIGURA 4. 27 – Espectros de FTIR obtido para PES 1% MCM-41-Pirkle; PES 2,5% MCM-41-Pirkle; PES 5% MCM-41-Pirkle; PES puro; MCM-41-Pirkle e PVP.....	90
FIGURA 4. 28– Espectros de FTIR obtido para PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1; PES 2,5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1; PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1; PES puro; MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 e PVP.	90
FIGURA 4. 29 – (a) Espectros de FTIR obtido para o PES sulfonado (SPESP), SPES 1% MCM-41-Pirkle; SPES 2,5% MCM-41-Pirkle; SPES 5% MCM-41-Pirkle; PES puro; MCM-41-Pirkle e PVP, amplificação das regiões do espectro em (b).....	92
FIGURA 4. 30 – (a) Espectro de FTIR obtido para SPES-Pirkle, amplificação das regiões do espectro em (b).....	94
FIGURA 4. 31 – Curvas (a) TGA e (b) DTGA obtidas para PES, PES após sulfonação (SPES), PES após a modificação química com etilenodiamina (SPES-NH ₂), (c) SPES-Pirkle, (d) PES 1% MCM-41-Pirkle, (e) PES 2,5% MCM-41-Pirkle, (f) PES 5% MCM-41-Pirkle, (g) SPES 1% MCM-41-Pirkle, (h) SPES 2,5% MCM-41-Pirkle, (i) SPES 5% MCM-41-Pirkle, (j) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1, (k) PES 2,5% MCM-41-(<i>S,S</i>)- Whelk-O [®] 1 e (l) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	96
FIGURA 4. 32 – Termogramas para a série de membranas obtidas a partir do PES e para o PVP.	101
FIGURA 4. 33 – Cuvas DMA da membrana PES puro.	105
FIGURA 4. 34 – Cuvas DMA da membrana SPES puro.	105
FIGURA 4. 35 – Cuvas DMA da membrana SPES-Pirkle.....	106
FIGURA 4. 36 – Cuvas DMA da membrana PES contendo 5% MCM-41-Pirkle.	106

FIGURA 4. 37 – Cuvas DMA da membrana PES contendo 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	107
FIGURA 4. 38 – Dados mecânicos dinâmicos das membranas. (a) Módulo de armazenamento e (b) módulo de perda em função da temperatura.	108
FIGURA 4. 39 – Micrografia Eletrônica de Varredura da transversal das membranas (a) PES puro; (b) PES/MCM-41-Pirkle 1% m/m, (c) PES/MCM-41-Pirkle 2.5% m/m, (d) PES/MCM-41-Pirkle 5% m/m, (e) PES/MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 1% m/m, (f) PES/MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 2.5% m/m, (g) PES/MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 5% m/m e (h) SPES-Pirkle.	111
FIGURA 4. 40 – Percentual de porosidade das membranas: (a) contendo MCM-41-Pirkle; (b) membranas sulfonadas contendo MCM-41-Pirkle e SPES-Pirkle e (c) membranas contendo MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 com o valor médio obtido em destaque.....	113
FIGURA 4. 41 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato com a água das Membranas: (a) contendo MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1; (b) contendo MCM-41-Pirkle e (c) membranas sulfonadas contendo MCM-41-Pirkle e SPES-Pirkle.....	116
FIGURA 4. 42 – Ângulo de contato de um líquido em uma superfície sólida.	117
FIGURA 4. 43 – Tensão superficial (a) e componentes polares e dispersivas (b) das membranas poliméricas.....	120
FIGURA 4. 44 – Espectro de XPS para os níveis 1s do carbono, 1s do oxigênio, 1s do nitrogênio e 2p do enxofre, para as amostras de PES, SPES e SPES-Pirkle.	122
FIGURA 4. 45 – Deconvolução dos espectros de XPS: (a) do nível C1s da amostra de PES (b) do nível O1s da amostra de SPES; (c) S2p da amostra de SPES; (d) N1s da amostra de SPES-Pirkle e (e) C1s da amostra de SPES-Pirkle.....	123
FIGURA 4. 46 – Seletividade de permeação após 15 minutos e 4 horas de filtração dos enantiômeros (<i>R</i>)- Álcool de Pirkle e (<i>S</i>)-Álcool de Pirkle.....	128

FIGURA 4. 47 – Permeação dos enantiômeros (<i>R</i>)- Álcool de Pirkle e (<i>S</i>) - Álcool de Pirkle e a seletividade de permeação das membranas de poli(éter sulfona) (a) e poli(éter sulfona) sulfonada (b).	130
FIGURA 4. 48 – Gráficos da concentração em função do tempo de filtração das membranas: (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.....	132
FIGURA 4. 49 – Gráficos do fluxo em função do tempo: (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.....	133
FIGURA 4. 50 – Gráficos da concentração (a) e do fluxo (b) em função do tempo. Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (<i>R</i>)- XEADES (c) e (<i>S</i>)- XEADES (d), para a membrana PES 5%. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Hexano : Etanol (60:40).	135
FIGURA 4. 51 – Gráficos da concentração (a) e do fluxo (b) em função do tempo. Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (<i>R</i>)- Álcool de Pirkle (c) e (<i>S</i>)- Álcool de Pirkle (d), para a membrana SPES-Pirkle. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Etanol : Água (60:40).	136
FIGURA 4. 52 – Gráficos da concentração (a) e do fluxo (b) em função do tempo. Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (<i>R</i>)- XEADES (c) e (<i>S</i>)- XEADES (d), para a membrana SPES-Pirkle. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Hexano : Etanol (60:40).	137

FIGURA 4. 53 – Permeação dos enantiômeros (<i>R</i>)- XEA e (<i>S</i>) - XEA e a seletividade de permeação das membranas de poli(éter sulfona) contendo MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	139
FIGURA 4. 54 – Gráficos da concentração em função do tempo de filtração das membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.	140
FIGURA 4. 55 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (<i>R</i>)-XEA e (<i>S</i>)- XEA. Coluna (<i>S,S</i>)- Whelk-O [®] 1 da Regis Technologies; Fase móvel ACN:MeOH (50:50 v/v); fluxo 1mL.min ⁻¹ . (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	141
FIGURA 4. 56 – Gráficos da concentração e do fluxo de NPX em função do tempo de filtração das membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.	144
FIGURA 4. 57 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (<i>R</i>)-NPX e (<i>S</i>)-NPX. Coluna (<i>S,S</i>)- Whelk-O [®] 1 da Regis Technologies; Fase móvel EtOH (0,1% HAc); fluxo 1mL.min ⁻¹ . (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	145
FIGURA 4. 58 – Gráfico da concentração dos enantiômeros em função do tempo. (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.	147
FIGURA 4. 59 – Gráfico da quantidade sorvida em função do tempo. (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.	148

FIGURA 4. 60 – Cromatograma obtido por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção da membrana PES 5% com XEADES. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Hexano : Etanol (60:40).....	149
FIGURA 4. 61 – Gráfico da concentração (a) e da quantidade sorvida (b) de XEADES em função do tempo para a membrana PES 5%.	150
FIGURA 4. 62 – Gráfico da concentração e da quantidade sorvida de (a) Álcool de Pirkle e (b) XEADES em função do tempo para a membrana SPES-Pirkle.	152
FIGURA 4. 63 – Cromatograma obtido por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção da membrana SPES-Pirkle com Álcool de Pirkle. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Etanol:Água (60:40).	152
FIGURA 4. 64 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção da membrana SPES-Pirkle com XEADES. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Hexano : Etanol (60:40).	153
FIGURA 4. 65 – Gráfico da concentração e da quantidade sorvida de (a) Álcool de Pirkle e (b) XEADES em função do tempo para o MCM-41-Pirkle.....	154
FIGURA 4. 66 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção do MCM-41-Pirkle com XEADES (a) Fase móvel Hexano : Etanol (60:40) e Álcool de Pirkle (b) Fase móvel Etanol : Água (60:40). Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies.	155
FIGURA 4. 67 – Gráficos da concentração de XEA em função do tempo para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (e) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	157

FIGURA 4. 68 – Gráficos da quantidade sorvida de XEA em função do tempo para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (e) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	157
FIGURA 4. 69 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção dos enantiômeros (<i>R</i>)- XEA e (<i>S</i>)- XEA para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (e) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1. Coluna (<i>S,S</i>)- Whelk-O [®] 1 da Regis Technologies; Fase móvel ACN:MeOH (50:50 v/v); fluxo 1mL.min ⁻¹	158
FIGURA 4. 70– Gráficos da concentração de NPX em função do tempo para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (e) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	160
FIGURA 4. 71 – Gráficos da quantidade sorvida de NPX em função do tempo para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (e) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	161
FIGURA 4. 72 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção dos enantiômeros (<i>R</i>)- NPX e (<i>S</i>)-NPX para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (d) PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1 (e) MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1. Coluna (<i>S,S</i>)- Whelk-O [®] 1 da Regis Technologies; Fase móvel EtOH (100 v/v); fluxo 1mL.min ⁻¹	162
FIGURA 4. 73 – Cromatograma obtido por HPLC da separação dos enantiômeros R,S - Álcool de Pirkle após a dessorção da membrana PES 5%. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Etanol : Água (60:40).....	163

Lista de Tabelas

TABELA 3. 1 – Série de membranas obtidas com suas respectivas composições.	39
TABELA 3. 2– Condições cromatográficas para separação em escala analítica do álcool de Pirkle.	49
TABELA 4. 1 – Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para (<i>R</i>)-(3,5- dinitrobenzoil)- α -fenilglicina.	64
TABELA 4. 2 – Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para CCA e para os materiais mesoporosos.	72
TABELA 4. 3 – Propriedades texturais e estruturais dos materiais mesoporosos sintetizados.....	75
TABELA 4. 4 – MCM-41, MCM-41-NH ₂ e MCM-41-Pirkle determinado por MEV-EDS.....	78
TABELA 4. 5 – Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para PES, PES após sulfonação (SPES) e PES após a modificação química com etilenodiamina (SPES-NH ₂) e para as membranas contendo diferentes teores de MCM-41-Pirkle e MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.	100
TABELA 4. 6 – Valores da Temperatura de Transição Vítrea <i>T_g</i> para a séries de membranas obtidas e para o PVP.	103
TABELA 4. 9 – Resumo dos eventos térmicos que ocorreram durante as análises.	107
TABELA 4. 7 – Parâmetros para as componentes polares e dispersivas, bem como a tensão superficial dos líquidos sonda.	119
TABELA 4. 8 – Composição atômica dos elementos presentes nas membranas contendo materiais mesoporosos.	124

TABELA 4. 10 – Parâmetros cromatográficos obtidos nas diferentes condições de separação do 2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies e detecção UV: 254 nm.	125
TABELA 4. 11 – Parâmetros cromatográficos obtidos para os derivados xantônicos quirais no modo reverso de eluição. Fase móvel Etanol: Água (70:30 v/v), coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fluxo 0,5 mL/min e detecção UV: 254 nm.....	126
TABELA 4. 12 – Parâmetros cromatográficos obtidos para os derivados xantônicos quirais no modo normal de eluição. Fase móvel Hexano: Etanol (50:50 v/v); Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fluxo 1,0 mL/min e detecção UV: 254 nm.	126
TABELA 4. 13 – Parâmetros cromatográficos obtidos para XEA e NPX. Coluna (S,S)-Whelk-O [®] 1 Regis [®] Technologies, Inc. (25 cm, 4,6 mm i.d., 5 mm tamanho de partícula, 100 Å tamanho de poro; fluxo 1,0 mL/min e detecção UV: 254 nm.	127
TABELA 4. 14 – Permeação dos enantiômeros (R)- Álcool de Pirkle e (S)-Álcool de Pirkle após 4 horas de filtração e a seletividade de permeação das membranas.	129
TABELA 4. 15 – Seletividade de Permeação no início e no fim da filtração..	134
TABELA 4. 16 – Seletividade de Permeação após 30 min da filtração.	135
TABELA 4. 17 – Seletividade de Permeação após 1 hora da filtração dos enantiômeros (R, S) – XEA.	138
TABELA 4. 18 – Seletividade de Permeação após 1 hora da filtração dos enantiômeros (R, S) – NPX.	142
TABELA 4. 19 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (R)- Álcool de Pirkle e (S)- Álcool de Pirkle e a seletividade de sorção nas membranas.	146

TABELA 4. 20 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (<i>R, S</i>) – XEADES e seletividade de sorção na membrana PES 5%.....	149
TABELA 4. 21 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (<i>R, S</i>) – XEADES e (<i>R,S</i>) – Álcool de Pirkle e seletividade de sorção no polímero modificado com seletor (SPES-Pirkle).....	151
TABELA 4. 22 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (<i>R, S</i>) – XEADES e (<i>R,S</i>) – Álcool de Pirkle e seletividade de sorção do material mesoporoso modificado com seletor tipo Pirkle.....	153
TABELA 4. 23 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (<i>R, S</i>) – XEA e seletividade de sorção das membranas contendo o material mesoporoso MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	155
TABELA 4. 24 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (<i>R, S</i>) – NPX e seletividade de sorção das membranas contendo o material mesoporoso MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1.....	159
TABELA 4. 25 – Concentração e quantidade dessorvida dos enantiômeros (<i>R,S</i>) – Álcool de Pirkle após a dessorção da membrana PES 5%.....	162

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS ENANTIOSELETIVAS UTILIZANDO PARTÍCULAS TIPO PIRKLE PARA RESOLUÇÃO DE COMPOSTOS QUIRAIS. A formação de compostos quirais durante a síntese de novos medicamentos e substâncias afins, que são administrados clinicamente na forma de mistura racêmica, é amplamente descrita na literatura. A atividade terapêutica destes compostos é fortemente dependente de seus arranjos espaciais, que leva a diferentes propriedades farmacodinâmicas e farmacocinéticas, sendo que um isômero pode produzir as atividades terapêuticas desejadas, enquanto o outro pode estar inativo ou até mesmo produzir efeitos tóxicos. As alternativas para se contornar a formação dos compostos quirais incluem a síntese estereosseletiva e a separação pós-síntese. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de membranas poliméricas híbridas de baixo custo com elevada capacidade de resolução quiral. Materiais mesoporosos (MCM-41) obtidos a partir da biomassa de casca de arroz pelo método hidrotérmico e pelo método de enxerto pós-síntese foram avaliados quanto a sua capacidade de seleção quiral. Seletores tipo-Pirkle foram enxertados no MCM-41 e estes materiais foram incorporados em uma membrana polimérica. O seletor quiral tipo Pirkle foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), ressonância magnética nuclear, RMN ^1H e RMMN ^{13}C e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para confirmação da estrutura. As amostras foram caracterizadas por FTIR e adsorção-dessorção de nitrogênio. O MCM-41 exibiu isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, boa estabilidade térmica, distribuição uniforme de tamanho de mesoporos e alta área superficial. A funcionalização do MCM-41 causou uma diminuição na área superficial, observada pela técnica de adsorção-dessorção de N_2 . Este resultado, juntamente com FTIR e análise de adsorção-dessorção de nitrogênio, confirmou a presença

dos seletores tipo-Pirkle dentro da estrutura do MCM-41. Membranas contendo MCM-41-Pirkle mostraram atividade de retenção preferencial sobre um enantiômero, (*S*)-Álcool de Pirkle. As membranas contendo MCM-41-Pirkle apresentaram boa enantiosseletividade de permeação ($\alpha = 1,28$) quando comparadas a outros estudos. As membranas contendo MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 apresentaram uma excelente retenção para o composto xantônico XEA, com uma seletividade de permeação elevada comparada ao seletor outro seletor testado ($\alpha = 16,78$). Como comprovado pelos ensaios de permeação e sorção de diferentes compostos enantioméricos, este estudo demonstra que membranas contendo materiais mesoporosos ancorados com seletores quirais pode ser uma ferramenta eficaz para a separação de enantiômeros.

Palavras-chave: *Membranas poliméricas; Separação quiral; Material mesoporoso.*

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ENANTIOSELECTIVE POLYMER MEMBRANE CONTAINING CHIRAL SELECTOR “PIRKLE” FOR RESOLUTIONS OF CHIRAL COMPOUNDS. The formation of chiral compounds during the synthesis of new drugs and other substances, which are administered clinically in the form of racemic mixture, is amply described in the literature. The therapeutic activity of these compounds is strongly dependent on their spatial rearrangements, leading to different pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, in which one isomer may produce the desired therapeutic activities, while the other may be inactive or even produce toxic effects. Alternatives to bypassing the formation of chiral compounds include stereoselective synthesis and post-synthesis separation. This work aimed to develop low-cost hybrid polymeric membranes with high chiral resolution capability. Mesoporous materials (MCM-41) obtained from rice husk biomass by the hydrothermal method and by the post-synthesis grafting method were evaluated for their chiral selection capacity. Pirkle-type selectors were grafted into MCM-41 and these materials were incorporated in a polymeric membrane. The Pirkle-type chiral selector was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), nuclear magnetic resonance, ^1H NMR and ^{13}C NMR and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to confirm the structure. The samples were characterized by FTIR and nitrogen adsorption-desorption. MCM-41 exhibited type IV isotherms and type H1 hysteresis, good thermal stability, uniform mesopore size distribution, and high surface area. The functionalization of MCM-41 caused a decrease in the surface area, observed by the technique of adsorption-desorption of N_2 . FTIR and nitrogen adsorption-desorption analysis, confirmed the presence of Pirkle-type selectors within the MCM-41 structure. MCM-41-Pirkle membranes showed preferential retention activity over one

enantiomer, (*S*)-Pirkle Alcohol. MCM-41-Pirkle membranes showed good permeation enantioselectivity ($\alpha = 1.28$) when compared to other studies. The membranes containing MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 showed excellent retention for the xanthonic compound XEA, with a high permeation selectivity compared to the other selector tested ($\alpha = 16.78$). As evidenced by permeation and sorption assays of different enantiomeric compounds, this study demonstrates that membranes containing mesoporous materials anchored with chiral selectors can be an effective tool for the separation of enantiomers.

Key words: *Polymeric membranes; Chiral separation; Mesoporous material.*

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Membranas poliméricas	5
1.1.1- Mecanismos de transporte em membranas poliméricas	7
1.1.2- Membranas poliméricas anisotrópicas	10
1.1.3- Membranas poliméricas enantiosseletivas	12
1.1.4- Materiais mesoporosos	16
1.1.5- Poli(éter sulfona).....	19
2- OBJETIVOS	21
2.1- Objetivos gerais:	21
2.2- Objetivos específicos:	21
3- MÉTODOS	23
3.1- Síntese do (R)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina (Seletor tipo-Pirkle).....	25
3.2- Síntese do Material Mesoporoso MCM-41 a partir da biomassa de arroz	26
3.2.1- Coleta e pré-tratamento das cascas de arroz (CA).....	26
3.2.2- Tratamento térmico realizado para obtenção da cinza de casca de arroz (CCA)	27
3.2.3- Tratamento ácido da cinza de casca de arroz (CCA).....	28
3.2.4- Extração de sílica amorfa a partir das cinzas de cascas de arroz (CCA)	28
3.2.5- Síntese do material mesoporoso MCM-41.....	29
3.3- Funcionalização do Material Mesoporoso MCM-41	31
3.4- Modificação dos suportes inorgânicos	32

3.5-	Modificação química do poli(éter sulfona) - PES.....	34
3.5.1-	Sulfonação do poli(éter sulfona).....	34
3.5.2-	Funcionalização do poli(éter sulfona) sulfonada - SPES	35
3.6-	Preparação das membranas poliméricas	38
3.7-	Caracterização estrutural.....	40
3.7.1-	Polarimetria.....	40
3.7.2-	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ¹³ C e ¹ H.	40
3.7.3-	Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³ C e de ²⁹ Si.	41
3.7.4-	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.7.5-	Análise Elementar	42
3.7.6-	Grau de Sulfonação (Degree of sulfonation – DS).....	42
3.7.7-	Análise termogravimétrica (TGA).....	43
3.7.8-	Adsorção/dessorção física de nitrogênio.....	43
3.7.9-	Calorimetria de varredura exploratória (DSC).....	44
3.7.11-	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e de Transmissão (TEM)	45
3.7.13-	Ângulo de contato.....	46
3.7.14-	Difratometria de raios-X	46
3.8-	Avaliação da capacidade de resolução quiral das membranas	47
3.8.1-	Determinação das Condições Cromatográficas para avaliação da seletividade das membranas	49
3.8.2-	Separação quiral utilizando célula de filtração	52
3.8.3-	Ensaio de sorção e dessorção	56
4-	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59

4.1- Caracterização do (R)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina (Seletor tipo-Pirkle).....	59
4.1.1- Ressonância magnética nuclear ^1H -RMN e ^{13}C -RMN.....	59
4.1.1- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.	62
4.1.2- Análise termogravimétrica (TGA).....	63
4.2- Caracterização dos materiais mesoporosos a partir da sílica extraída da casca de arroz.....	65
4.2.1- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.	65
4.2.2- Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C e de ^{29}Si . 68	
4.2.3- Análise Elementar	69
4.2.4- Análise termogravimétrica (TGA).....	70
4.2.5- Adsorção de Nitrogênio	73
4.2.6- Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e de Transmissão (TEM)	75
4.2.7- Difratomia de raios-X	78
4.2.8- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)	80
4.3- Caracterização das membranas poliméricas	85
4.3.1- Ressonância magnética nuclear ^1H -RMN.....	85
4.3.2- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.	88
4.3.3- Análise termogravimétrica (TGA).....	94
4.3.4- Calorimetria de varredura exploratória (DSC).....	100
4.3.6- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	109
4.3.7- Porosidade.....	111
4.3.8- Ângulo de contato	113
4.3.9- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)	121

4.4- Avaliação da capacidade de resolução quiral das membranas obtidas	124
4.4.1- Seleção dos padrões e condições de fase móvel.....	124
4.2.2- Separação quiral utilizando célula de filtração	128
4.2.1- Ensaio de Sorção.....	145
4.2.2- Ensaio de Dessorção	162
5- CONCLUSÃO	165
6- PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS.....	167
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169
Apêndice II	205
Apêndice III.....	208
Apêndice IV	210
Apêndice V.....	230

1- INTRODUÇÃO

O interesse em compostos quirais se deve principalmente ao aumento da demanda por aplicações farmacêuticas, mas também se estendeu a outros setores como na indústria de agroquímicos, alimentos, aromas, fragrâncias e ciência de materiais (Carvalho et al., 2006; Fernandes et al., 2019; Fu et al., 2013; Higuchi, Tamai, Ko, Y., et al., 2010; Millot, 2003; Nguyen, He e Pham-huy, 2006; Pérez-Pereira et al., 2020; Storch et al., 2016). A indústria farmacêutica corresponde a 72% do mercado da indústria quiral. A indústria agroquímica está em crescimento neste mercado, estima-se que em 2023 esta indústria cresça cerca de 14%. Outros mercados, como o segmento de aromas e fragrâncias químicas quirais, também impulsionaram o crescimento do mercado de compostos quirais. Em todo o mundo, espera-se que o mercado de produtos químicos quirais até 2024 seja avaliado em mais de US\$ 96,8 bilhões. (Future, 2018; Medgadget, 2019).

Os compostos enantioméricos apresentam propriedades físico-química similares, mas que se diferenciam pelo fato de desviarem o plano de luz polarizada em um mesmo ângulo, porém em sentidos opostos, $+ \alpha$ (+) ou d (dextro); $- \alpha$ (-) ou l (levo) onde o ângulo α é a rotação observada. A nomenclatura dos enantiômeros é dada pelo sistema de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), que não possui relação com o desvio da luz polarizada, mas com a disposição dos átomos ao redor do centro estereogênico. Este método permite determinar dois enantiômeros distintos: R e S (Krstulovic, 1988; Lima, 1997).

Os enantiômeros podem apresentar diferentes propriedades farmacodinâmicas e farmacocinéticas, devido à sua tridimensionalidade e disposição no espaço (Manschreck, Kiesswetter e Angerer, von, 2007; Millicam et al., 2019). O reconhecimento quiral ocorre quando um receptor quiral interage seletivamente com um dos enantiômeros da molécula quiral e é dependente do grau de interação exibida entre um enantiômero e o sítio de ligação quiral. Pode ocorrer em altos níveis nos processos biológicos, levando os enantiômeros a

apresentarem diferentes atividades biológicas (Ge et al., 2019; Lima, 1997; Thall, 1996; Yan et al., 2019). Desta forma, um isômero pode produzir as atividades terapêuticas desejadas, enquanto o outro pode estar inativo ou até mesmo produzir efeitos indesejados podendo ser tóxicos. (Ingole e Ingole, 2014; Krstulovic, 1988).

Existe uma ampla gama de fármacos produzidos e sendo desenvolvidos que são administrados clinicamente como misturas racêmicas, visto que a produção destes compostos quirais apresenta dificuldades em estabelecer uma síntese estereosseletiva (Andrushko e Andrushko, 2013) ou um processo de enantioseparação adequado (Fu et al., 2013; Higuchi, Tamai, Ko, Y., et al., 2010; Hovorka et al., 2016; Millot, 2003; Nguyen, He e Pham-huy, 2006; Storch et al., 2016).

Existem diversas técnicas para a separação de compostos opticamente ativos (Teixeira et al., 2019). As técnicas cromatográficas são muito empregadas na obtenção de compostos de alta pureza enantiomérica, devido suas fases estacionárias quirais (FEQs) altamente eficientes (Bubba, Del, Checchini e Lepri, 2013; Gössi, Riedl e Schuur, 2018; Pinto, Fernandes e Tiritan, 2020). A cromatografia líquida é uma técnica relevante para a resolução preparativa de enantiômeros, porém apresenta desvantagens como o alto custo das FEQs para escala preparativa, utilização de grande quantidade de solventes orgânicos e a dificuldade de uso em larga escala (Fernandes et al., 2013a; Li et al., 2020; Pinto, Fernandes e Tiritan, 2020; Shedania et al., 2020; Subramanian, 2001; Wu, D. et al., 2020).

A cromatografia de fluido supercrítico é uma técnica altamente eficiente para separações quirais, dispondo da vantagem de menor uso de solventes orgânicos, contudo, possui desvantagens como o alto custo das FEQs e a dificuldade de uso em larga escala (Cutillas et al., 2020; Lipka et al., 2019; Pinto, Fernandes e Tiritan, 2020; West, 2019; Wu, X. et al., 2020). Para reduzir o uso de

solventes orgânicos e obter enantiômeros em larga escala, pode-se utilizar a técnica de leito móvel simulado, a objeção desta tecnologia é o requerimento de conceitos sofisticados de cromatografia contínua (Kim et al., 2017; Negawa e Shoji, 1992; Seidel-Morgenstern, Keßler e Kaspereit, 2008).

Outra técnica é a cromatografia em contracorrente, que é baseado no princípio de partição líquido-líquido. Dentre as técnicas cromatográficas, esta apresenta baixo consumo de solvente e custo. No entanto, sua principal desvantagem é a baixa eficiência de separação de alguns seletos quirais (Berthod, Ruiz-Ángel e Carda-Broch, 2009; Hu e Pan, 2012; Huang et al., 2018; Pinto, Fernandes e Tiritan, 2020). Atualmente, o uso de cromatografia gasosa usando uma fase quiral é limitada, pois requer uma etapa longa de derivatização, visto que esta técnica é usada para compostos voláteis e termoestáveis (Suhail e Ali, 2020; Xie et al., 2020).

A extração líquido-líquido enantiosseletiva é uma técnica relativamente barata e pode ser aplicada continuamente em diversas escalas, além de requerer menor consumo de solvente do que as abordagens cromatográficas mencionadas acima. A inconveniência desta tecnologia é a baixa seletividade alcançada, devido ao número limitado de pratos teóricos necessários (Corderí et al., 2016; Schuur et al., 2010, 2011; Susanti et al., 2017; Turiel et al., 2020). A eletroforese capilar apresenta alta eficiência, resolução e simplicidade, uma vez que não são necessárias colunas quirais, além de utilizar baixas quantidades de solventes. No entanto, apresenta baixa sensibilidade, devido ao curto caminho óptico de detecção, resultante das pequenas dimensões da coluna de separação (Bernardo-Bermejo et al., 2020; Breadmore, 2009; Casado et al., 2020; Sängervan de Griend, Hedeland e Pettersson, 2013; Xu et al., 2020).

A cristalização diastereomérica ou processo de precipitação enantiosseletiva, é um método direto que pode ser aplicado em larga escala, sendo amplamente difundido industrialmente. No entanto, apresenta uma limitação, pois

demanda de um racemato formador de conglomerado (Guillot et al., 2020; Kovalenko e Kozyrkov, 2015; Liu, Hou e Pu, 2009; Subramanian, 2001; Wu et al., 2017).

Para a resolução em larga escala de moléculas quirais muitos medicamentos opticamente puros são produzidos por síntese estereosseletiva. No entanto, membranas estereosseletivas vêm sendo amplamente utilizadas devido suas vantagens, em relação aos demais métodos, como: baixo custo (Ceynowa, 1998); modo de operação contínua (Donato et al., 2014; Tian et al., 2020); grande capacidade de processamento (Mulder, 1996) e, na maioria dos casos, processamento em temperatura ambiente (Miao et al., 2017); baixo consumo de energia (Weng et al., 2015), devido à simplicidade operacional; entre outros (Higuchi, Tamai, Ko, Y., et al., 2010; Ingole e Ingole, 2014; Koter, 2008; Liu et al., 2021a; Mahdavi et al., 2021)

Na Figura 1.1 são apresentadas as técnicas mais utilizadas para separação de enantiômeros.

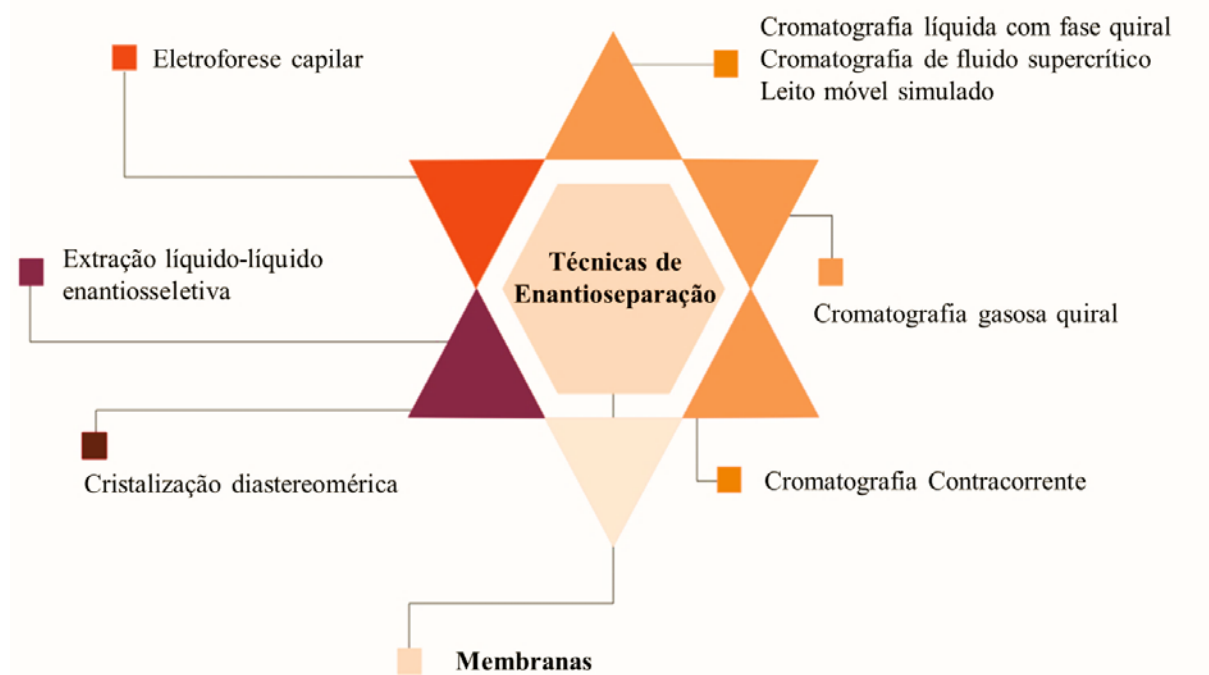


FIGURA 1. 1 - Técnicas utilizadas para separação de enantiômeros. Adaptado de Vedovello et. al., (Vedovello, Paranhos, et al., 2022).

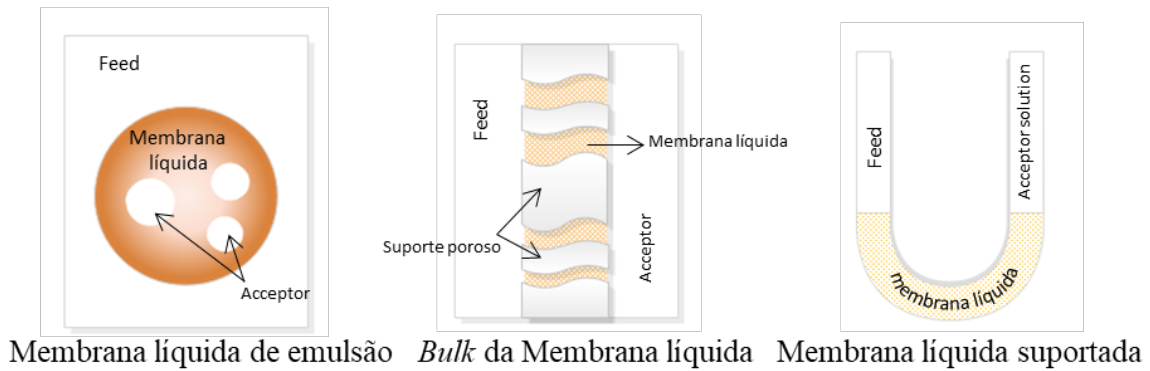
O desenvolvimento de materiais multifuncionais, bem como membranas enantiosseletivas (Vedovello, Paranhos, et al., 2022) podem proporcionar alta produtividade com baixas emissões e baixo uso de energia em comparação com processos alternativos, como cristalização e cromatografia (Fernandes e Tiritan, 2017; Guo et al., 2017; Higuchi, Tamai, Ko, Y. A., et al., 2010; Ingole e Ingole, 2014; Wu, D. et al., 2020). Além de ser uma alternativa promissora para a separação quiral em larga escala. Peacock et al., demonstrou a primeira separação quiral por membrana e suscitou mais pesquisas sobre esta tecnologia de separação (Peacock et al., 1980).

1.1- Membranas poliméricas

Membrana é uma interfase que separa duas fases e restringe o transporte de várias espécies químicas de uma maneira específica. Dependendo de sua composição química e estrutura física, pode ser molecularmente homogênea ou heterogênea, contendo poros ou consistindo em alguma forma de estrutura em camadas (Baker, 2000; Strathmann, 1986). As membranas podem ser classificadas em membranas líquidas e sólidas (Afonso e Crespo, 2004; Wu, D. et al., 2020).

Uma representação esquemática dos principais tipos de membranas compreendendo diferentes morfologias é apresentada na Figura 1.2.

Membranas Líquidas :



Membranas Sólidas:

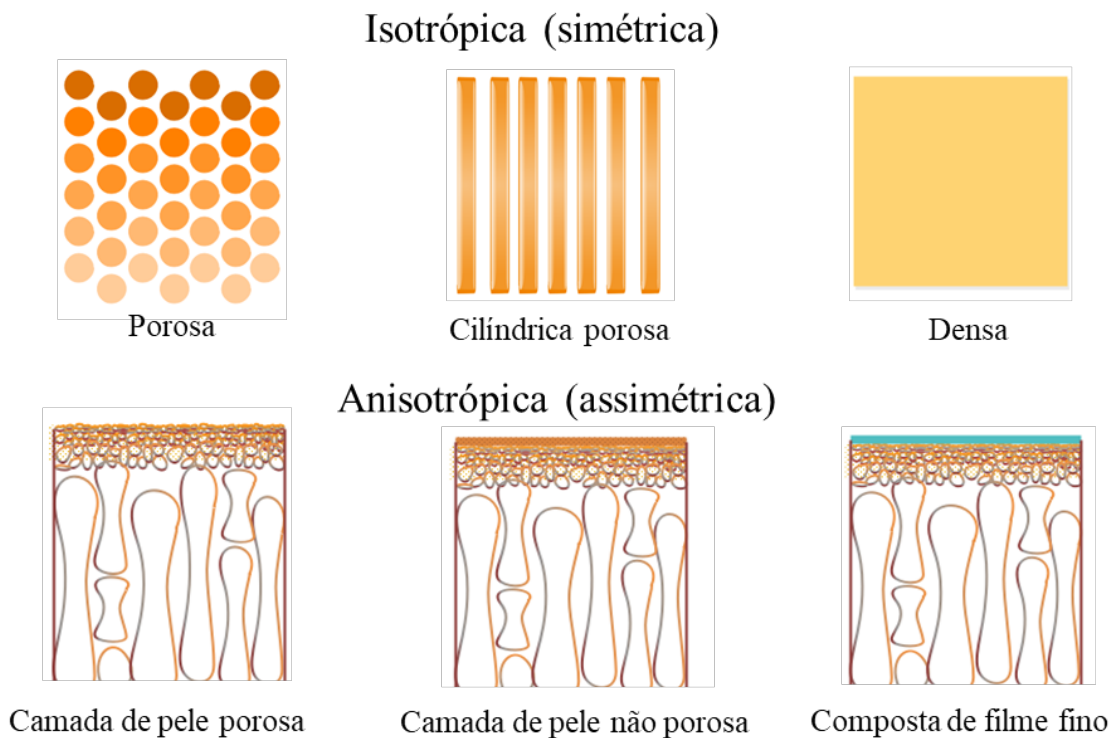


FIGURA 1. 2 - Apresentação esquemática dos diferentes tipos de morfologia da membrana. Adaptado de Vedovello et. al., (Vedovello, Paranhos, et al., 2022).

As membranas sólidas são caracterizadas por parâmetros relativos à sua natureza morfológica e às suas propriedades de transporte (Liu et al., 2021b; Lu et al., 2021). As membranas poliméricas sólidas podem ser classificadas como densas ou porosas, podendo ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas) (Baker, 2000; Habert, Borges e Nobrega, 2006). As membranas

anisotrópicas são constituídas por uma fina superfície de filme polimérico (*skin-layer*) contendo poros com diâmetros nanométricos, suportados por uma camada porosa mais espessa com diâmetros muito maiores, da ordem de microns. A superfície do filme polimérico e sua subestrutura podem ser formadas em um único processo ou separadamente. As membranas compostas, possuem uma superfície de filme fino e de camada porosa geralmente constituídas de polímeros diferentes. As membranas isotrópicas podem ser porosas ou densas (Baker, 2000; Voicu, 2015).

1.1.1- Mecanismos de transporte em membranas poliméricas

As membranas são categorizadas de acordo com seus mecanismos de transporte. Para transportar o penetrante através da membrana, uma força motriz deve atuar sobre ela, ou seja, um gradiente de potencial químico que pode ser expresso em termos de pressão, concentração e/ou gradiente de potencial elétrico (Koros, Burgess e Chen, 2015).

O transporte pode ocorrer por mecanismo convectivo ou por difusão, dependendo do tipo de força motriz utilizada e da morfologia da membrana (Habert, Borges e Nobrega, 2006).

Em membranas porosas, a capacidade seletiva está relacionada ao tamanho das espécies presentes e ao tamanho dos poros da membrana. O transporte de espécies através da membrana porosa pode ocorrer por processos convectivos e difusivos. Em membranas porosas (assimétricas), o modelo predominante é o fluxo através dos poros. Em processos que utilizam membranas densas, o principal mecanismo é o modelo solução-difusão. A capacidade seletiva das membranas densas depende da difusão de espécies através da membrana e da afinidade de diferentes espécies pelo material da membrana. Sendo uma etapa de

natureza cinética e a outra de natureza termodinâmica (Baker, 2000; Habert, Borges e Nobrega, 2006; Mulder, 1996).

Em membranas densas, livres de defeitos, as espécies permeiam através dos volumes livres contidos na matriz polimérica. Esses volumes livres possuem dimensões moleculares, o que torna as membranas densas as mais indicadas para a separação de gases e vapores. O modelo solução-difusão é baseado em três etapas, sendo a primeira etapa a sorção das espécies presentes na superfície da membrana, no lado de maior concentração/pressão (*feed*). A segunda etapa consiste na difusão de espécies ao longo da espessura da membrana, sob a ação do gradiente de potencial. E por fim, na terceira etapa ocorre a dessorção de espécies no lado de menor concentração/pressão (permeado) (Koros e Hellums, 2006).

No mecanismo solução-difusão, o fluxo através do polímero é proporcional a um gradiente de potencial químico. Este mecanismo pode ser descrito para enantiômeros por (Ent, Van Der et al., 2001):

$$P_e = D_e \cdot S_e \quad \text{Eq. 1.1}$$

onde, P é a permeabilidade, S o coeficiente de sorção e D o coeficiente de difusão. O subscrito "e" indica o enantiômero R ou S, respectivamente.

A difusão é um processo de transferência de massa devido à existência de um gradiente de concentração, que pode ser descrito pela lei de Fick (Baker, 2000):

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Eq. 1.2}$$

onde, D_i é o coeficiente de difusividade, J_i é o fluxo ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) e dc_i/dx é o gradiente de concentração.

Em membranas porosas, os permeantes são transportados por fluxo convectivo acionado por pressão através dos poros. O modelo de fluxo de poros pode ser descrito pela lei de Darcy (Baker, 2000):

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad \text{Eq. 1.3}$$

onde, dp/dx é o gradiente de pressão no meio poroso, c_i é a concentração do componente i e K' é um coeficiente que reflete a natureza do meio. A lei de Darcy compreende poros na faixa de 5 a 10 Å de diâmetro.

O mecanismo de transporte das membranas densas é uma propriedade intrínseca do material da membrana, enquanto nas membranas porosas depende da morfologia, além do material da membrana. Isto é, nas membranas porosas a separação ocorre através da interação com a superfície interna da membrana e a permeabilidade não é normalizada pela espessura da membrana (Ingole e Ingole, 2014; Mulder, 1996).

As membranas anisotrópicas possuem poros e/ou defeitos superficiais e a espessura fina da camada superficial (*skin-layer*), que influenciam diretamente nas propriedades de transporte. O mecanismo de transporte nestas membranas pode ser descrito pelo modelo de Knudsen, um modelo de fluxo de poros baseado na mobilidade do permeante e no tamanho médio dos poros (Baker, 2000; Xie, Chu e Deng, 2008). As membranas anisotrópicas têm maior permeabilidade quando comparadas às porosas isotrópicas, uma vez que o transporte do permeante é controlado pela camada superficial densa.

1.1.2- Membranas poliméricas anisotrópicas

O principal processo para obtenção das membranas anisotrópicas é por meio da técnica de inversão de fase, em que é realizado em uma única etapa. Essa técnica foi desenvolvida, entre 1958 e 1960, por Sidney Loeb e Srinivasa Sourirajan, na qual obtiveram uma membrana anisotrópica, constituída por uma fina camada na superfície e base porosa heterogênea, que apresentou alta permeabilidade e revolucionou o processo de osmose reversa (Reuvers, 1957; Vermeersch, 2021).

Neste método uma solução polimérica homogênea é espalhada (*casting*) em um suporte, geralmente uma placa, para formar um filme de espessura uniforme. Então o equilíbrio termodinâmico da solução é desestabilizado pela alteração na composição da solução ou temperatura e uma separação de fases é induzida. Uma fase pobre em polímero e uma fase rica em polímero são assim formadas. A fase rica em polímeros formará a matriz da membrana no final, enquanto a fase dispersiva pobre em polímeros produz os poros (Baker, 2000; Habert, Borges e Nobrega, 2006; Lu et al., 2017; Mulder, 1996).

A separação de fases induzida por não solvente, ou precipitação por imersão, é baseado no sistema ternário no qual é composto por um polímero, um bom solvente e não-solvente, às vezes utiliza-se aditivos para controlar a morfologia das membranas. A transferência de massa é apresentada no diagrama de fases de um sistema polímero-solvente-não-solvente na Figura 1.3 (Eykens et al., 2017; Lu et al., 2017).

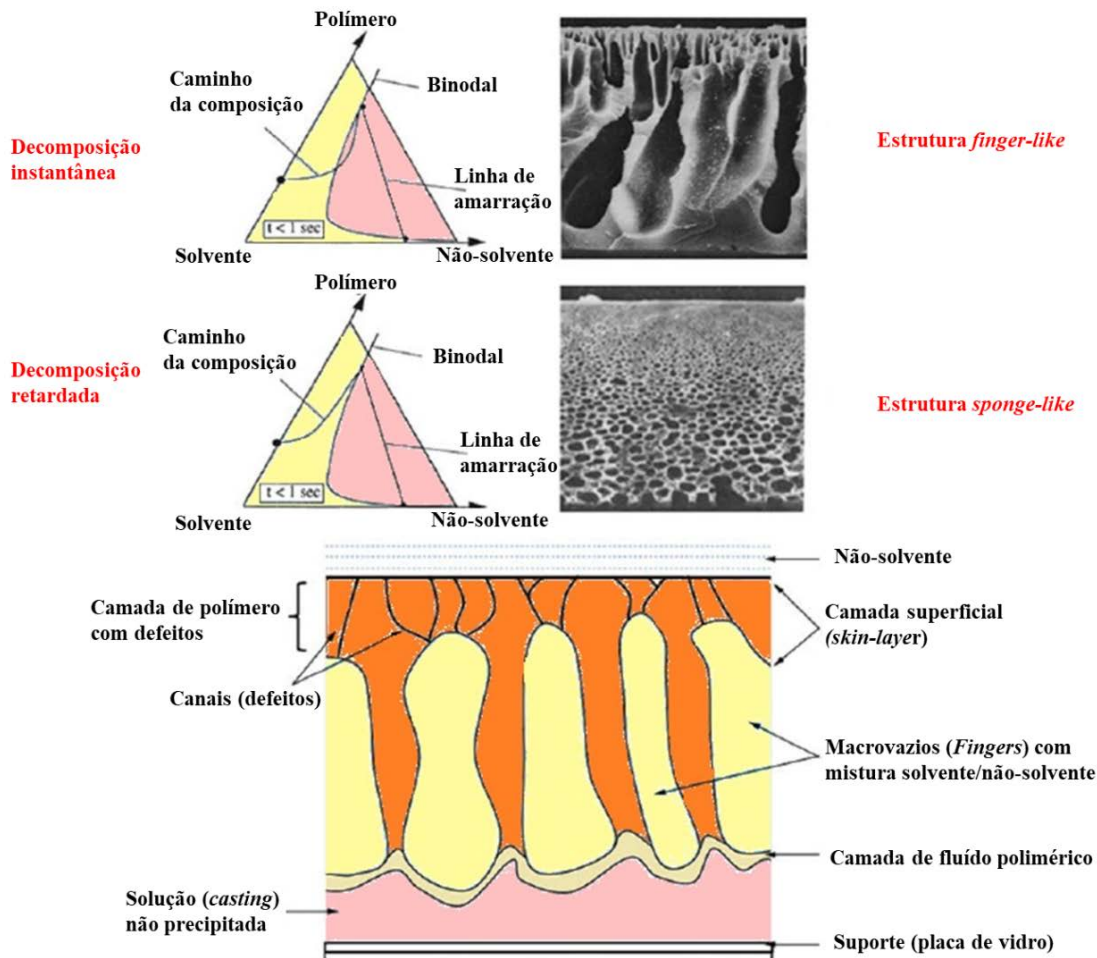


FIGURA 1. 3 - Diagrama ternário da inversão de fase; imagens de MEV mostrando a superfície da membrana dependendo do caminho da formação da membrana e apresentação esquemática de uma membrana anisotrópica com uma estrutura *finger-like* durante a formação da membrana. Adaptado de Lu et. al., (Lu et al., 2017).

Uma solução homogênea (polímero e solvente) é representada pela região amarela de uma fase e região a região rosa é a região de duas fases. A precipitação do filme ocorre após a imersão em um banho de coagulação contendo um não-solvente, a transferência de massa ocorre pela diferença de potencial químico dos componentes do banho e da solução. A estrutura porosa é formada quando o solvente é completamente trocado pelo não-solvente. O mecanismo de formação de membrana é dividido em decomposição instantânea e decomposição

retardada, dependendo da taxa de troca solvente-não-solvente (Figura 1.3) (Eykens et al., 2017; Lu et al., 2017).

Como pode-se observar no diagrama de fases, ao longo do eixo solvente-polímero, pode-se observar a variação da composição da solução polimérica, devido à perda de solvente. Se a troca do solvente-não solvente for rápida, o caminho da composição da solução passará pela curva binodal diretamente. Esse processo de decomposição instantânea levará a uma morfologia semelhante a um “dedo” (*finger-like*). Uma estrutura tipo *finger-like* é composta por uma camada de pele densa, macrovazios e uma camada inferior densa. Em contraste, se o caminho da composição não passar pela curva binodal, é produzida uma morfologia tipo esponja (Baker, 2000; Lu et al., 2017).

Diversos fatores podem afetar a morfologia da membrana, como miscibilidade do solvente e não-solvente, composição do solvente, composição do banho de coagulação, aditivos poliméricos, entre outros. Um exemplo de aditivo polimérico é a poli (vinil pirrolidona) (PVP). No processo de precipitação por imersão o aditivo migra para a água, formando poros nos locais em que estavam, uma pequena porcentagem de aditivo pode continuar presente na membrana, o que aumenta sua hidroflicidade. O aumento da porosidade pelo uso do aditivo e da afinidade pela água, acarreta no aumento da permeabilidade hidráulica, tornando melhor a performance da membrana (Lu et al., 2017; Vale, 2020).

1.1.3- Membranas poliméricas enantiosseletivas

Diferente da separação convencional por membrana, a separação de enantiômeros ocorrerá apenas em um ambiente quiral, isto é, a membrana polimérica enantiosseletiva apresenta quiralidade, seja pela quiralidade intrínseca dos polímeros ou pela adição de seletos quirais.

As membranas poliméricas enantiosseletivas permitem que um enantiômero específico seja adsorvido ou difundido na matriz polimérica (Aoki et al., 1995, 1996; Hazarika, 2008). A especificidade da membrana se dá por meio dos locais de reconhecimento quiral, como cadeias laterais quirais e seletores quirais imobilizados nas membranas poliméricas (Hoek et al., 2013; Xie, Chu e Deng, 2008). As membranas atuam como barreiras seletivas no processo de resolução e, preferencialmente, transportam um enantiômero devido à interação estereoespecífica entre este e os locais de reconhecimento quiral (Ingole e Ingole, 2014; Skolaut e Rétey, 2002; Ulbricht, 2004).

As membranas poliméricas quirais, podem ser obtidas por meio da polimerização de monômeros quirais (Okamoto, 2000; Weng et al., 2015), tendo como exemplo os polissacarídeos quirais, como quitosana e celulose (Duri e Tran, 2014; Kim et al., 2003; Takara et al., 2019; Xiong et al., 2009); alginato de sódio (Kim et al., 2003; Yuan et al., 2017); poli(aminoácidos) como poliglutamatos (Kim et al., 2003; Maruyama et al., 1990; Yuan et al., 2017); poli(acetileno substituído) (Qu et al., 2018); incluindo também lipídeos, como lipossomos diacetilênicos polimerizados (PDA) (Okamoto et al., 2017), entre outros.

Apesar das vantagens descritas, há uma dificuldade em se produzir membranas de separação quiral com bom desempenho de seletividade a partir somente de polímeros quirais, pois os penetrantes racêmicos podem difundir entre as cadeias laterais flexíveis da matriz polimérica, distanciando-se dos centros seletores. Uma das alternativas para produção de polímeros enantiosseletivos são as membranas com seletores quirais imobilizados (Higuchi, Tamai, Ko, Y. A., et al., 2010; Ingole e Ingole, 2014). Desta forma, tanto a quantidade e a distribuição dos seletores na matriz polimérica podem ser planejadas frente ao penetrante racêmico. Uma variedade de seletores quirais tem sido empregada nas membranas poliméricas, incluindo derivados de ácido tartárico (Koter, 2008), ciclodextrinas (Ke et al., 2020; Meng et al., 2017; Miao et al., 2017), aminoácidos (Nikam e

Syamakumari, 2020), DNA (Matsuoka et al., 2006; Singh et al., 2010), albumina de soro bovino (BSA) (Salgın, Salgın e Tuzlali, 2018; Singh et al., 2010), seletores tipo-Pirkle (Pirkle e Bowen, 1994); entre outros (Higuchi, Tamai, Ko, Y. A., et al., 2010; Millot, 2003).

Pirkle e colaboradores (Pirkle, House e Finn, 1980) desenvolveram seletores quirais sintéticos baseados em pequenas moléculas orgânicas capazes de separar uma grande variedade de enantiômeros. As unidades aromáticas dos seletores quirais tipo-Pirkle participam da formação dos complexos diastereoisoméricos, que incorporam uma combinação de ligações de hidrogênio, interações π - π , interações dipolo-dipolo e interações estéricas (Fernandes e Tiritan, 2017). A ação dessas forças intermoleculares em conjunto, pode exercer um nível significativo de controle estereoquímico, apresentando altos níveis de enantiodiscriminação para importantes compostos farmacêuticos, sendo passíveis de processos de separação baseados em membranas (Cass e Cassiano, 2015; Fernandes e Tiritan, 2017; Snyder, Carey e Pirkle, 2005).

A formação dos complexos diastereoisoméricos entre o enantiômero do analito e a molécula quiral incorporada na membrana, pode ser explicado pelo modelo proposto por Dalglish (Dalglish, 1952), o modelo de "interação de três pontos" entre enantiômeros e o seletor quiral (Figura 1.4), no qual são necessárias três interações simultâneas entre um dos enantiômeros e o seletor quiral e que ao menos uma das interações seja dependente da estereoquímica do analito. Essas interações podem ser atrativas ou repulsivas e devem ocorrer em sítios distintos tanto no enantiômero quanto no seletor quiral (Cass e Cassiano, 2015).

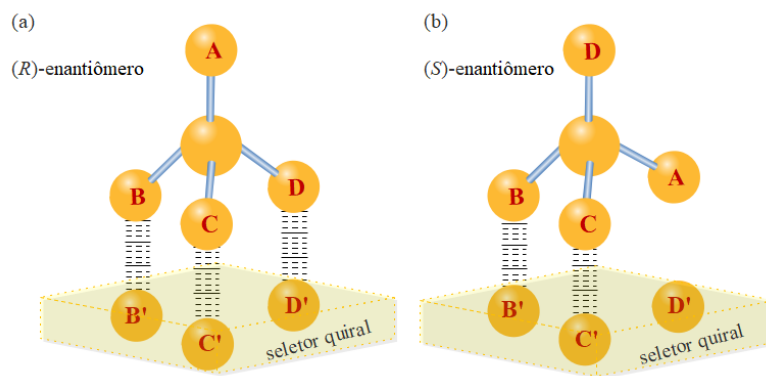


FIGURA 1. 4 - Representação do modelo de “interação de três pontos”- (a) representação de três interações atrativas. (b) Enantiômero interage somente com dois sítios do seletor quiral. Adaptado de Lourenço, Cassiano e Cass, 2010 (Lourenço, Cassiano e Cass, 2010).

Um exemplo é a molécula 3,5-dinitrobenzoilfenilglicina, um seletor com grupos aceptores de elétrons π , imobilizado na sílica de uma fase estacionária quiral (CSP) π -ácida (Figura 1.5), apresentou eficiência na separação de compostos quirais, como sulfóxidos, aminas, aminoácidos, lactonas, hidroxiácidos e mercaptanas (Pirkle e House, 1979).

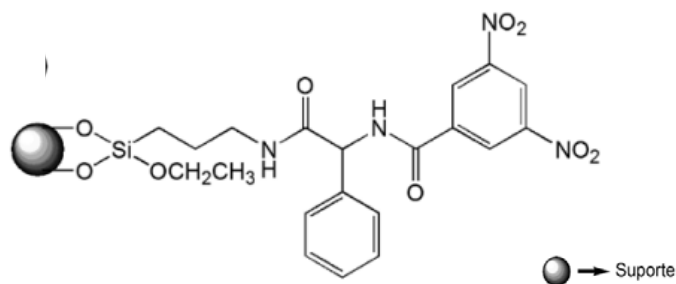


FIGURA 1. 5 - Estrutura química da fase estacionária do tipo Pirkle: 3,5-dinitrobenzoilfenilglicina (Lourenço, Cassiano e Cass, 2010).

O seletor quiral pode ser introduzido diretamente na membrana polimérica por diferentes métodos, incluindo imobilização física ou química na superfície ou nos poros durante a formação da membrana, impregnação (Fontananova et al., 2007; Xiao e Chung, 2007), *grafiting* (Kiyohara et al., 1999; Lee e Frank, 2002; Randon et al., 2000; Zang et al., 2020), transesterificação

(Thoelen et al., 2001) ou impressão molecular (Gao, Li e Cui, 2018; Ingole, Bajaj e Singh, 2016; Tiwari e Prasad, 2015). A modificação química na superfície da membrana, consiste em uma etapa adicional no processo, porém confere maior estabilidade a membrana evitando a perda do seletor durante o processo (Koter, 2008). Vários autores têm utilizado seletores quirais em membranas poliméricas. No entanto, em muitas propostas os seletores quirais são imobilizados fisicamente em matrizes poliméricas porosas, ou ancorados a um suporte inorgânico, como a sílica (Chen et al., 2019; Hadik et al., 2005; Li et al., 2019).

1.1.4- Materiais mesoporosos

Uma interessante alternativa ao uso da sílica como suporte inorgânico para a imobilização do seletor quiral é o material mesoporoso nanoarquitetado da família M41S (Mobil 41 *Synthesis*) (Zhang e V.M., 1996). A família M41S dos materiais mesoporosos é representada pelo MCM-41 o qual apresenta um arranjo hexagonal de poros bidimensional com simetria de grupo espacial $P6mm$ (Figura 1.6), com uma distribuição uniforme de tamanho de poros, na faixa de mesoporos, variando de 2 a 50 nm (Costa et al., 2021; Costa e Paranhos, 2020; Fasolo, Bastos e Fernandes, 2006; Kresge et al., 1992). Em 1992, cientistas da Mobil Company, relataram pela primeira vez a síntese do material mesoporoso MCM-41, em que a sigla MCM significa Mobil *Composition of Matter* (Martínez-Edo et al., 2018).

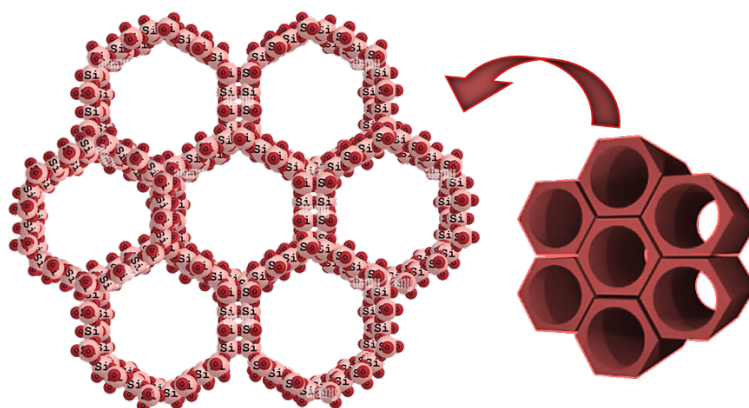


FIGURA 1. 6 - Estrutura do material mesoporoso MCM-41. Adaptado Martínez-Edo et al., 2018 (Martínez-Edo et al., 2018).

Devido às suas características estruturais e texturais, tais como arranjo bem ordenado, mesoestrutura ajustável, ampla superfície interna uniforme, facilidade do controle do diâmetro de poros (variando entre 1 e 10 nm), alta área superficial ($> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alto volume de poros, estrutura inerte, baixa toxicidade, estabilidade térmica e mecânica (Costa et al., 2020, 2021; Costa e Paranhos, 2020), o MCM-41 é viável para a aplicação na área da catálise, de materiais adsorventes, de sensores, liberação controlada de fármacos e adsorção de gases poluentes (Corma et al., 1995; Marcilla et al., 2010).

A síntese do MCM-41 é por meio da condensação de precursores sílica, como a biomassa da casca de arroz; um surfactante (ex.: brometo de cetiltrimetilamônio); um ácido ou uma base como catalizadores e água, como apresentado na Figura 1.7. Na primeira etapa do processo, ocorre a hidrólise do alcóxido. Em seguida ocorre a polimerização por condensação dos grupos silanóis, formando estruturas tridimensionais ligadas por ligações siloxânicas (Si-O-Si) (Martínez-Edo et al., 2018).

Para formar as paredes de sílica utiliza-se o surfactante, em que as micelas cilíndricas atuam como um molde (*template*), devido interações eletrostáticas entre o surfactante e as espécies da sílica, que darão origem à formação dos poros (Kresge et al., 1992). As cargas negativas das espécies de

sílica são então atraídas pelo tensoativo catiônico, que se concentram ao redor das micelas formando uma estrutura tubular de sílica (matríz hexagonal). Pode-se controlar o diâmetro dos poros a partir da dimensão da cadeia carbônica do surfactante (Kresge et al., 1992; Martínez-Edo et al., 2018).

Na etapa final, o surfactante é removido do interior dos poros, por meio de uma calcinação ou extração com solvente. Nesta etapa ocorre a ruptura da interação eletrostática que existe entre os grupos da cabeça do tensoativo catiônico e os silicatos aniônicos, facilitando a eliminação do tensoativo nos mesoporos e a formação final das partículas (Kresge et al., 1992; Martínez-Edo et al., 2018).

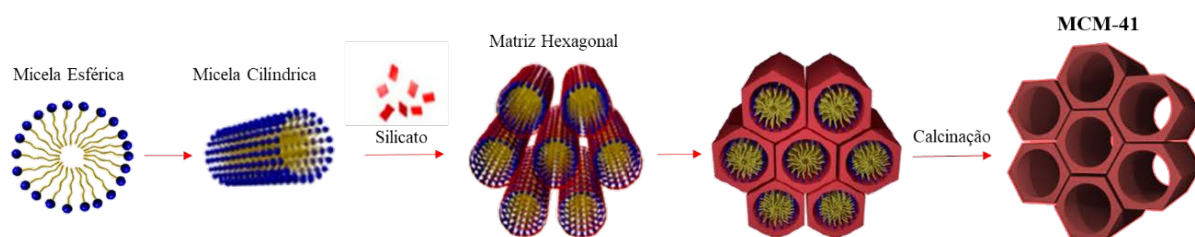


FIGURA 1. 7 – Rota de síntese para a formação do MCM-41. Adaptado de Kresge,1992 e Martínez-Edo et al., 2018 (Kresge et al., 1992; Martínez-Edo et al., 2018).

A incorporação de grupos orgânicos dentro da estrutura inorgânica do MCM-41 é interessante, pois pode-se associar as propriedades dos componentes. Há três vias de síntese de materiais híbridos mesoporosos a base de unidades de sílica organicamente funcionalizados: (1) Funcionalização pós-sintética (*post-grafting*), (2) co-condensação (síntese direta) e (3) preparação de periódicos mesoporosos de organo-sílicas (PMOs) (Hoffmann et al., 2006).

Para exemplificar o uso de materiais híbridos, Li et al. (Li et al., 2019) realizaram modificação química de MCM-41 usando ácido *d*-glutâmico protegido por N-acil como um seletor quiral para separar os enantiômeros da fenilalanina. O material baseado em MCM-41 apresentou maior enantiosseletividade do que outros materiais híbridos porosos resolução quiral (Li et al., 2019).

1.1.5- Poli(éter sulfona)

A poli(éter sulfona) - PES (Figura 1.8) é um polímero de engenharia vítreo e amorfo, o que confere uma maior possibilidade de controle das variáveis estruturais do polímero sobre as propriedades de transporte. É considerada um dos materiais poliméricos mais utilizados para ultrafiltração (UF), microfiltração (MF) e membranas de separação de gases, pois fornece propriedades únicas, como excelente resistência térmica, resistência mecânica e hidrolítica em ambientes quentes e úmidos (Alenazi et al., 2017). Além disso, a presença de grupos sulfona pode contribuir para a formação de interações específicas entre a matriz polimérica e os materiais mesoporosos baseados em sílica.

O PES é sintetizado a partir de bisfenol A e diclorodifenilsulfona através de uma reação de condensação, e procede através do mecanismo de substituição nucleofílica aromática (Johnson et al., 1967). A membrana PES é transparente e amorfa na estrutura e tem uma Tg alta até 225 °C. (Alenazi et al., 2017). O PES é produzido comercialmente pela empresa BASF SE com nomes comerciais como Ultrason[®] E e Ultrason[®] S, a empresa Solvay com o nome comercial PES Radel[®] A e a empresa química Sumitomo Corporation com o nome comercial SUMIKAEXCEL[™] PES (Alenazi et al., 2017).

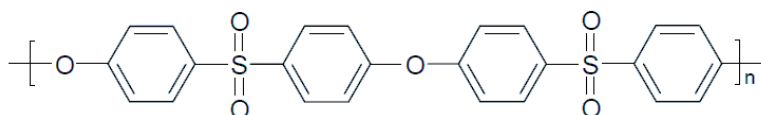


FIGURA 1. 8 – Estrutura química da poli(éter sulfona) - PES

Neste trabalho, um estudo pioneiro com membranas enantiosseletivas utilizando materiais mesoporos contendo seletos quirais tipo-Pirkle, foi realizado. Os materiais MCM-41 foram sintetizados e utilizados como suporte para seletos quirais tipo-Pirkle. A casca de arroz foi utilizada como fonte

primária de sílica, reforçando o aspecto de baixo custo e de sustentabilidade da proposta. Os seletos quirais foram incorporados nos materiais mesoporosos obtendo as membranas de matriz mista (MMMs) e também diretamente no PES.

A seletividade das membranas foram determinadas por meio das interações enantiospecíficas entre os isômeros e a membrana polimérica contendo o seletor quiral.

2- OBJETIVOS

2.1- Objetivos gerais:

- Desenvolvimento de membranas poliméricas enantiosseletivas baseadas em poli(éter sulfona), contendo materiais mesoporosos MCM-41, obtidos a partir do uso de sílica extraída de casca de arroz como suporte inorgânico para seletores quirais do tipo-Pirkle.
- Avaliação da capacidade enantiosseletiva das membranas poliméricas frente à modificação química e incorporação do seletor quiral, correlacionando às características estruturais finais destes materiais com as propriedades de transporte.

2.2- Objetivos específicos:

- Imobilização dos seletores quirais no MCM-41;
- Imobilização dos seletor quiral diretamente na matriz polimérica;
- Correlação da estrutura interna, propriedades de transporte e a resolução quiral em função da forma de preparo e da modificação química nas membranas poliméricas;

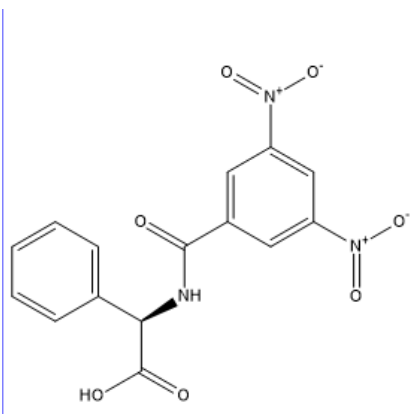
3- MÉTODOS

A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em três etapas. Foram utilizados como modelo de seletores tipo-Pirkle o enantiômero (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina e o enantiômero (*S,S*)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno - (*S,S*)-Whelk-O[®]1 (fornecido pela empresa Regis[®] Technologies) (Figura 3.1). Na primeira etapa foi realizada a síntese do seletor (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina (Pirkle) e a imobilização deste no suporte inorgânico MCM-41 obtidos a partir da utilização da biomassa (cinza de casca de arroz - CCA) para a extração de sílica amorfa. Na segunda etapa, os seletores, imobilizados ou não no suporte inorgânico, foram incorporados na membrana de PES previamente modificada via sulfonação, para garantir a imobilização dos materiais mesoporosos na membrana, e sem a modificação.

Logo, foram preparadas cinco séries de membranas poliméricas, a saber:

- a) membrana PES para controle – **PES puro**;
- b) membrana com o seletor tipo-Pirkle imobilizado diretamente no *bulk* do polímero – **SPES-Pirkle**;
- c) membrana contendo o seletor MCM-41-Pirkle imobilizado no *bulk* do polímero (MMMs) – **PES- MCM-41-Pirkle**;
- d) membrana contendo o seletor MCM-41-Pirkle imobilizado no *bulk* do polímero modificado via sulfonação (MMMs) **SPES- MCM-41-Pirkle**;
- e) membrana contendo o seletor MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 imobilizado no *bulk* do polímero (MMMs) **PES- MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1**.

(a)



(b)

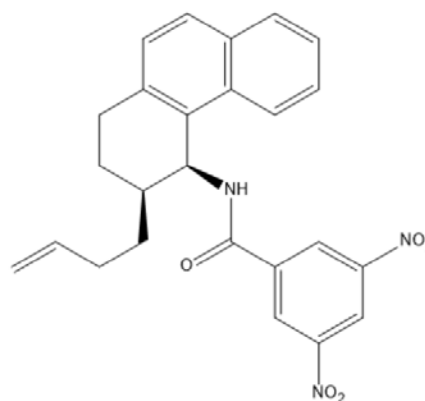


FIGURA 3. 1 – Estrutura químicas dos enantiômeros (a) (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina e o enantiômero (b) (*S,S*)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno - (*S,S*)-Whelk-O[®]1.

E por fim na terceira etapa, foi feita a avaliação da capacidade de resolução quiral das membranas. Na Figura 3.2 está apresentado o fluxograma das etapas desta investigação.

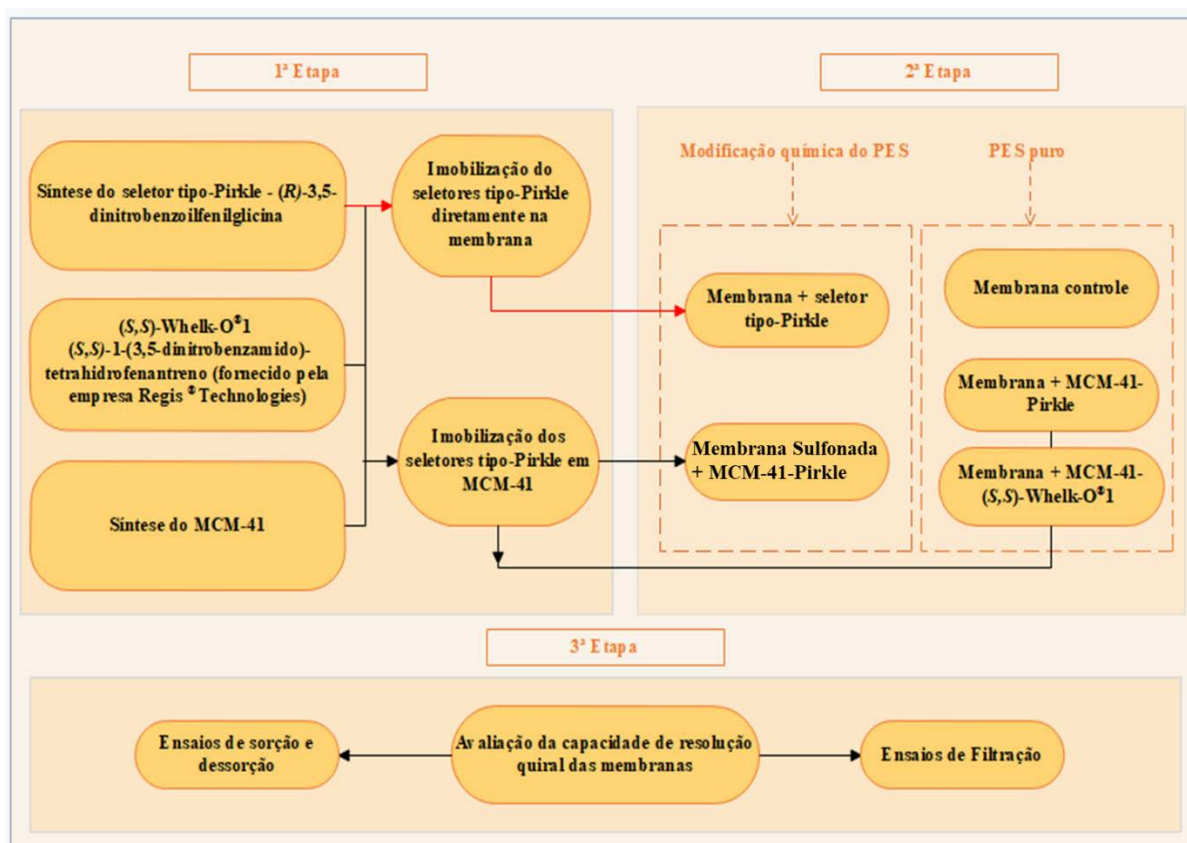


FIGURA 3. 2 – Fluxograma das etapas da investigação.

3.1- Síntese do (*R*)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina (Seletor tipo-Pirkle)

A síntese do seletor tipo-Pirkle foi baseado no trabalho de Pirkle et al (Pirkle, House e Finn, 1980). Adicionou-se 7,6 g (32,96 mmol) de ácido 3,5-dinitrobenzóico (Sigma-Aldrich[®]) e 5g (33,07 mmol) do aminoácido α -fenilglicina (Sigma-Aldrich[®]) em 60 mL de Tetrahidrofurano (Sigma-Aldrich[®]) (THF) previamente seco com sódio metálico (Na). A mistura reacional (Reação 1) foi mantida sob agitação durante 8 dias, sob atmosfera inerte de argônio (Figura 3.3). Após este período, o produto foi isolado por evaporação do solvente em um rotaevaporador, no qual foi obtido um sólido de coloração amarelada. O sólido resultante foi dissolvido em uma solução saturada de NaHCO₃ (5%) (Sigma-Aldrich[®]), em seguida lavou a fase aquosa com éter dietílico (Sigma-Aldrich[®]) duas vezes, e o éter extraído foi seco com sulfato de magnésio MgSO₄ anidro (Sigma-Aldrich[®]). Após extração da fase aquosa, gotejou ácido clorídrico (HCl) (Synth) até próximo de pH 5, precipitando-se, por fim, o produto final, no qual foi filtrado e seco sob pressão reduzida.

O rendimento do sólido amarelado foi de 69,02% (7,86 g; 22,76 mmol); p.f. 211 – 217°C (lit. 211 - 213°C).

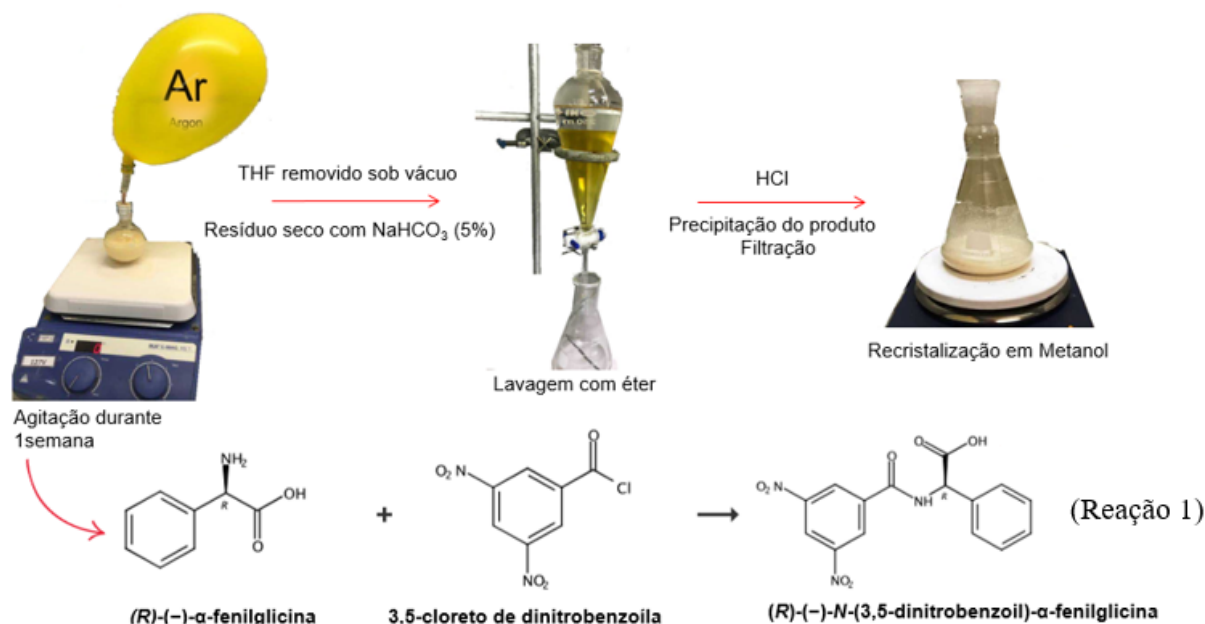


FIGURA 3. 3 – Síntese do (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoyl)-α-fenilglicina.

3.2- Síntese do Material Mesoporoso MCM-41 a partir da biomassa de arroz

3.2.1- Coleta e pré-tratamento das cascas de arroz (CA)

As cascas de arroz (*Oryza sativa*) da variedade agulhinha (origem indiana) (Figura 3.4) utilizadas neste projeto foram fornecidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), São Carlos, São Paulo, Brasil.

Logo após a coleta, as cascas de arroz (CA) foram peneiradas em malha de 300 mesh e lavadas três vezes com água deionizada para remoção de materiais indesejados. Posteriormente, as cascas foram secas a 60 °C em estufa a vácuo Tecnal[®] TE-395 durante 24 h e realizou-se a moagem das mesmas em um moinho de facas.

Para remoção química das impurezas adicionou-se cerca de 50 g de CA moída em 500 mL de solução de HCl (Synth) 3 mol.L⁻¹ sob agitação magnética a temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, filtrou-se as cascas sob

pressão reduzida lavando com água deionizada até pH de lavagem constante, após secou-se a 60 °C em estufa por 24 h.



FIGURA 3. 4 – Cascas de arroz (*Oryza sativa*) da variedade agulhinha.

3.2.2- Tratamento térmico realizado para obtenção da cinza de casca de arroz (CCA)

O tratamento térmico foi otimizado por COSTA (Costa, 2017), no qual foi determinado o tempo e a temperatura ideais de calcinação para obtenção das CCA (Figura 3.5), sendo a temperatura ótima de calcinação a 550 °C durante 2 horas. Realizou-se a calcinação em forno mufla com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.



FIGURA 3. 5 – Cinza de casca de arroz (CCA).

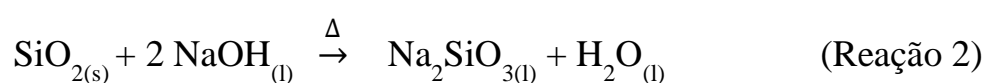
3.2.3- Tratamento ácido da cinza de casca de arroz (CCA)

Adicionou-se as CCA a uma solução de HCl (Synth) 1 mol.L⁻¹, na proporção 1:10 (m/v), foi deixado em refluxo por 2 h sob agitação magnética. Em seguida, as suspensões foram filtradas e os resíduos sólidos lavados com água deionizada até pH de lavagem constante. Posteriormente, CCA foi seco a 120 °C durante 12 h em estufa.

3.2.4- Extração de sílica amorfa a partir das cinzas de cascas de arroz (CCA)

A extração da sílica amorfa a partir da CCA foi baseada na metodologia descrita por Kalapathy et al. (Kalapathy, U; Proctor, A.; Shultz, 2002) em pH básico, por meio da reação com hidróxido de sódio (NaOH) (Synth).

A sílica amorfa foi extraída por lixiviação com a solução extratora de NaOH (Synth), adicionando-se CCA à solução de NaOH (Synth) em um béquer, na proporção de 1:10 (m/v), sob intensa agitação a 80 °C (Figura 3.6). Após o término da reação a solução de silicato de sódio foi resfriada a temperatura ambiente (Reação 2) e foi filtrada duas vezes, primeiramente em papel filtro quantitativo com diâmetro de poros de 12 µm, seguida de filtração em papel filtro quantitativo faixa azul com diâmetro de poros de 6 µm, para filtração lenta, e armazenada a temperatura ambiente em frasco vedado de polipropileno.



3.2.5- Síntese do material mesoporoso MCM-41

A síntese do material mesoporoso MCM-41 foi baseada na metodologia descrita por Appaturi et al. (Appaturi, Adam e Khanam, 2012), por meio de uma síntese hidrotérmica em um reator de aço inox, o qual é composto por um frasco de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) acoplado a uma autoclave (Figura 3.5), utilizando como fonte de alternativa de sílica a solução de silicato de sódio contendo a sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) da variedade agulhinha.



FIGURA 3. 6 – Reator de aço inox utilizado na síntese hidrotérmica.

Foi adicionado 3 g do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) (Neon) dissolvido em 24 mL do catalisador hidróxido de amônio (NH_4OH) (Synth) concentrado, em 50 mL da solução de silicato de sódio Na_2SiO_3 (Synth) obtida a partir das CCA descrita no item anterior e 54 mL de H_2O .

A mistura reacional foi deixada sob agitação por 24h à temperatura ambiente (Figura 3.7) e após, a solução foi transferida para o reator de aço inox mostrado na Figura 3.5, o qual foi colocado em estufa sob pressão reduzida e aquecido a 100 °C por 72 h. Após esse período, o produto sólido obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a vácuo a 100 °C por 12 h.



FIGURA 3. 7 – Preparação do gel de síntese do material mesoporoso MCM-41.

Posteriormente realizou-se o procedimento para a remoção do agente direcionador de estrutura (surfactante) do material mesoporoso MCM-41 por meio da extração por calcinação à 550 °C durante 4 horas. Realizou-se a calcinação em forno mufla com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

O esquema de síntese simplificado para obtenção do material mesoporoso MCM-41 está representado na Figura 3.8.

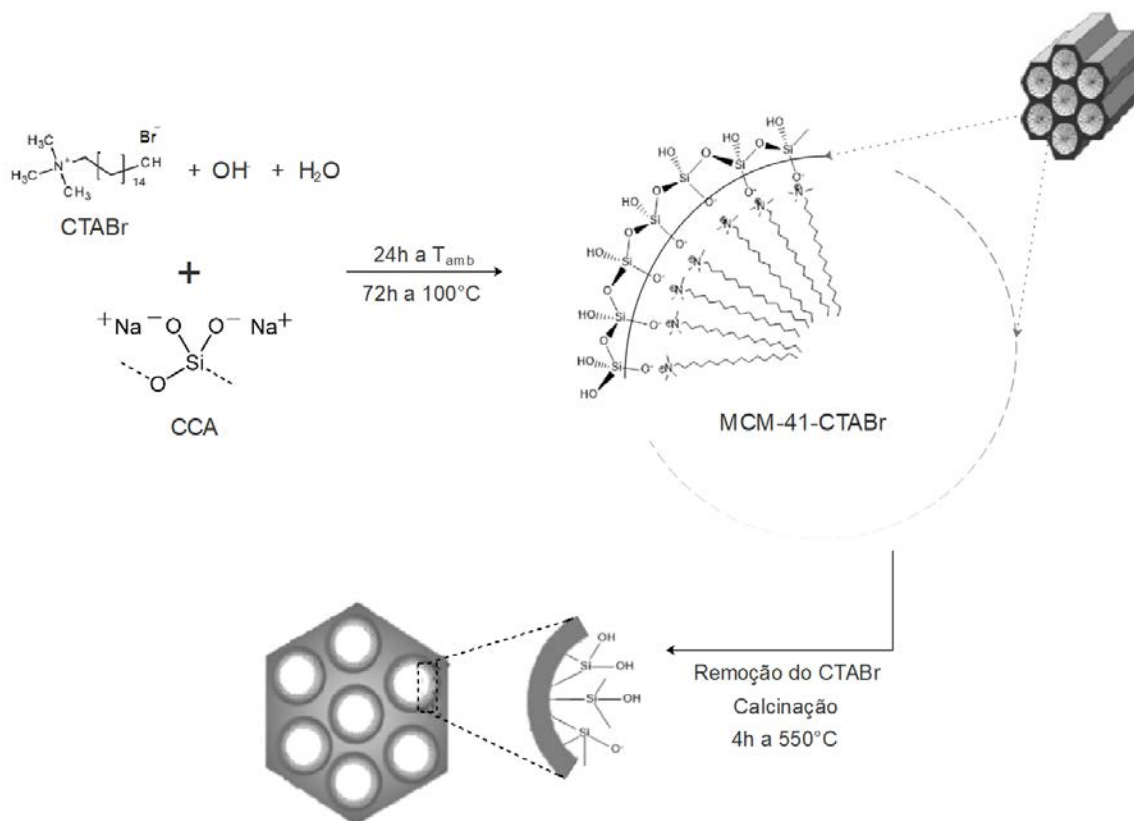


FIGURA 3. 8 – Esquema de síntese e estrutura proposta para MCM-41.

3.3- Funcionalização do Material Mesoporoso MCM-41

Fez-se necessário a etapa de funcionalização do material mesoporoso MCM-41 para posterior inserção do seletores tipo-Pirkle (previamente sintetizado conforme trabalho reportado pelo grupo do Prof. Pirkle (Pirkle, House e Finn, 1980) e (*S,S*)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno (fornecido pela empresa Regis[®] Technologies).

A síntese do MCM-41-NH₂ foi realizada a partir da funcionalização do MCM-41, sintetizado na etapa 3.2.5, com os grupos funcionais do amino 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) (99.0%, Sigma-Aldrich[®]), na qual foi baseada na metodologia descrita por KHAN et al. (2013) (Khan et al., 2013) utilizando o método *grafting*.

Adicionou-se 0,5g do MCM-41 previamente seco em estufa a 150 °C por 8 h, em 50 mL de tolueno (Synth), os quais foram colocados em agitação durante 30 min a 80°C. Após esse período, adicionou-se 0,8 mL de APTES e foi deixado sob refluxo a 110 °C por 12 h em atmosfera inerte de N₂, conforme Figura 3.9.

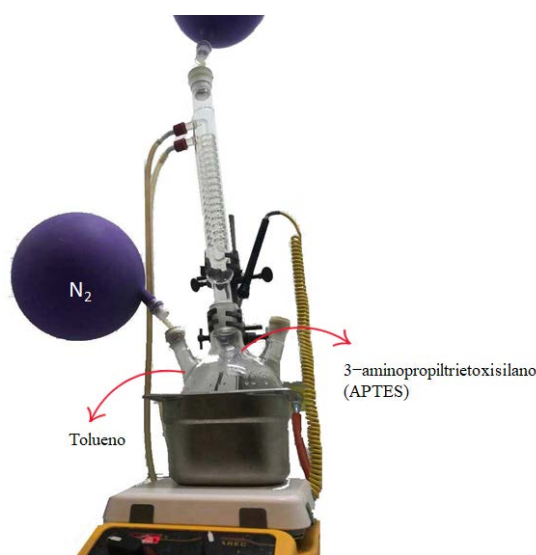


FIGURA 3. 9 – Esquema experimental montado para funcionalização do MCM-41.

Após a obtenção do material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ realizou-se a filtração sob pressão reduzida, lavando 3 vezes com acetona (Synth) e em seguida secou-se em estufa por 12h a 80 °C. Assim, na Figura 3.10 está representado o esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-NH₂.

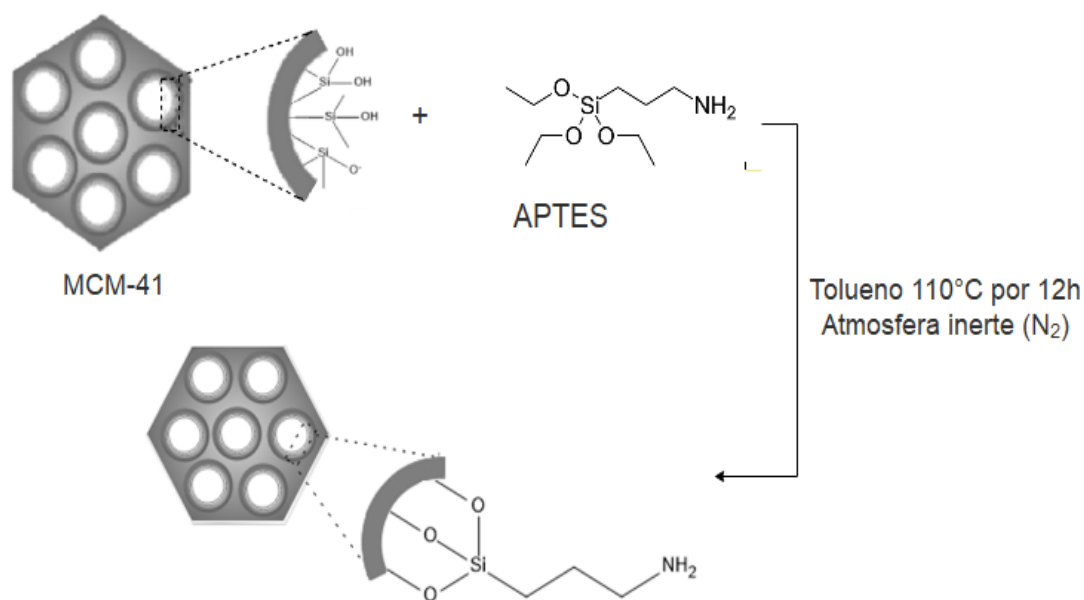


FIGURA 3. 10 – Esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-NH₂.

3.4- Modificação dos suportes inorgânicos

A modificação química do material mesoporoso utilizando o seletor (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina (MCM-41-Pirkle) foi baseado no trabalho de Pirkle et al (Pirkle, House e Finn, 1980).

Após a funcionalização do MCM-41, foi adicionado em uma solução de (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina em THF seco (Sigma-Aldrich®) contendo e *N*-etoxicarbonil-2-etoxi-1,2-dihidroquinolina (EEDQ) (Sigma-Aldrich®). Após 8 horas à temperatura ambiente, o MCM-41-Pirkle foi isolado por filtração e lavado

repetidamente com metanol (Synth), acetona (Synth) e éter (Synth), seguido de centrifugação. Na Figura 3.11 está representado o esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-Pirkle.

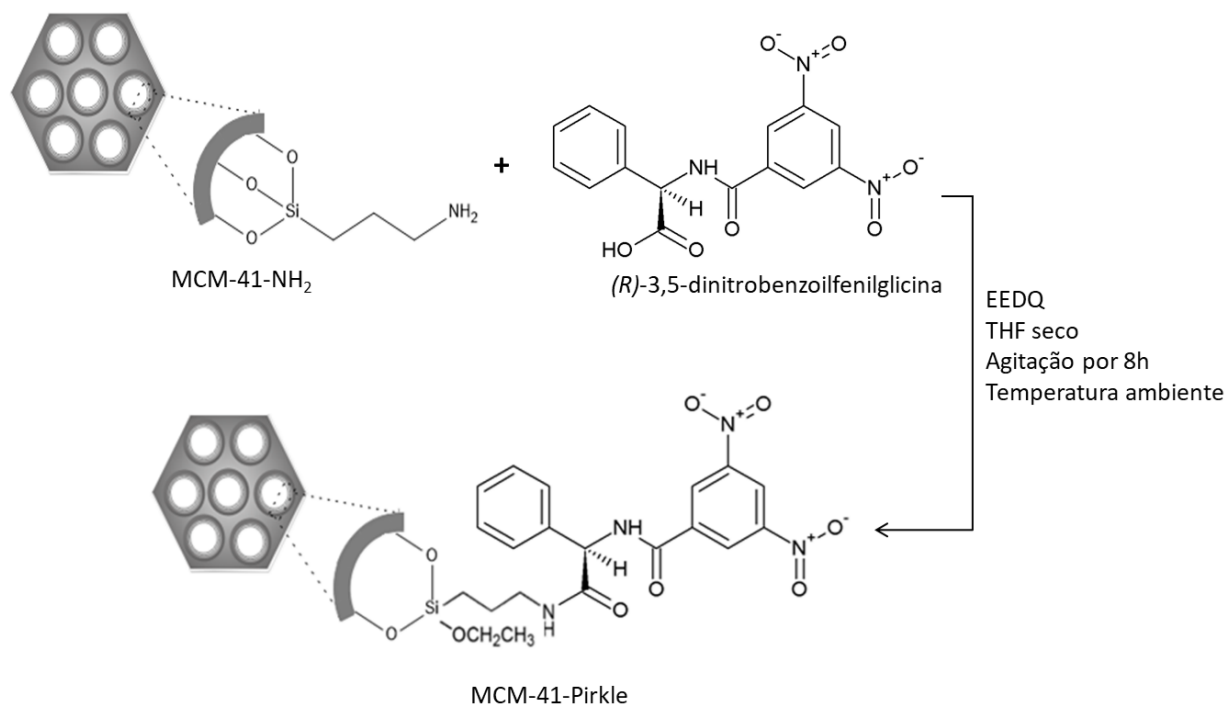


FIGURA 3. 11 – Esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-Pirkle.

A modificação química do material mesoporoso utilizando o seletor *S,S*-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno ((*S,S*)-Whelk-O[®]1) – (MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1) foi baseado no trabalho de Pirkle et al. (Pirkle e Welch, 1992).

Foram adicionados 4 g de MCM-41 (previamente seco) em 80 mL de diclorometano seco e deixado em agitação por 4 horas. Em seguida, uma solução de 0,9 g de etoxiorganosilano dissolvido em 1 ml de tolueno (fornecido pela empresa Regis[®] Technologies) foi adicionado e deixado sob agitação por 48 horas. O solvente foi cuidadosamente evaporado até à secura sob pressão reduzida, e secagem a 120°C por 24 h para a obtenção do material MCM-41-(*S,S*)-Whelk-

O[®]1. Este material foi lavado extensivamente com etanol e depois metanol. Na Figura 3.12 está representado o esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-(*S,S*)- Whelk-O[®]1.

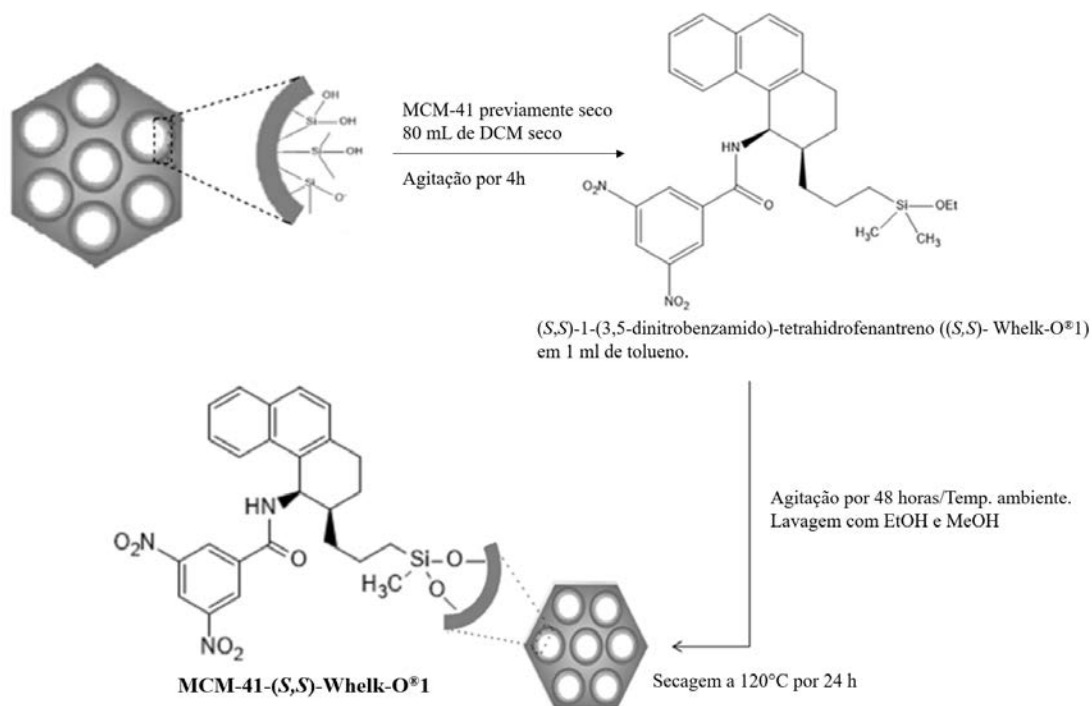


FIGURA 3. 12 – Esquema de síntese simplificado para obtenção do MCM-41-(*S,S*)- Whelk-O[®]1.

3.5- Modificação química do poli(éter sulfona) - PES

3.5.1- Sulfonação do poli(éter sulfona)

A sulfonação do PES foi baseada nas metodologias descritas por Shi et al. (Shi et al., 2008) e Bai et al. (Bai et al., 2010). Dissolveu-se 10g de PES (Radel[®], RHODIA) (fornecido pela Empresa Solvay) previamente seco (110°C por 12 horas) em 100 mL de diclorometano (CH₂Cl₂) (Sigma-Aldrich[®]) (seco sob refluxo com hidreto de cálcio (CaH₂)) e a solução foi resfriada a 0 °C em um banho de gelo sob atmosfera inerte de argônio. Então, uma mistura de 4 mL de ácido clorossulfônico (HSO₃Cl) e 50 mL de CH₂Cl₂ seco, foi adicionado gota a

gota à solução PES sob agitação a 0 °C durante 1,5 h. Logo após a adição, deixou a mistura sob agitação por mais 4 h adicionais para completar a reação.

Após o término da reação, retirou-se o sobrenadante (CH_2Cl_2) e adicionou-se sobre o produto (pasta castanha) água fria lentamente até sua deposição. O precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada até o valor do pH do filtrado próximo ao da água deionizada. Finalmente, o PES sulfonado (SPES) foi seco em estufa a vácuo a 60°C durante 24 horas.

Na Figura 3.13 está representado o esquema de síntese simplificado para obtenção do SPES.



FIGURA 3. 13 – Esquema experimental montado para sulfonação do poli(éter sulfona) – SPES.

3.5.2- Funcionalização do poli(éter sulfona) sulfonada - SPES

Para imobilização do seletor tipo-Pirkle no *bulk* do polímero faz-se necessário uma segunda etapa, que consiste na funcionalização utilizando o

método *grafting* para inserção do grupamento etilenodiamina ($C_2H_8N_2$) - SPES- NH_2 , segundo a metodologia descrita por Shi et al. (Shi et al., 2008).

Após o término da reação para obtenção do SPES descrita na etapa 3.4.1, isolou-se a pasta resultante por decantação da solução superior de CH_2Cl_2 e adicionou-se suavemente à pasta uma solução contendo 100 mL de CH_2Cl_2 previamente seco e aproximadamente 6,7 mL de etilenodiamina (seca com peneira molecular de 3 Å). A mistura reacional foi agitada a 30°C durante 4 h sob atmosfera inerte de argônio (Figura 3.14). Terminou-se a reação pela adição de água à mistura reacional. Retirou-se o sobrenadante e o precipitado resultante foi filtrado e lavado alternadamente com água e etanol durante três vezes. O produto final SPES- NH_2 foi seco estufa sob pressão reduzida a 60°C antes da utilização.



Agitação 4h
T 30°C

FIGURA 3. 14 – Esquema experimental montado para modificação química do SPES, por meio da adição de etilenodiamina.

Na Figura 3.15 está apresentado o esquema do procedimento de síntese do SPES- NH_2 , que contém a sulfonação do PES e a reação subsequente com a etilenodiamina. As introduções dos grupos clorosulfônicos ocorreram nas posições orto dos anéis aromáticos em relação ao átomo de oxigênio da cadeia de PES (Bai et al., 2010). Desta forma, por meio da reação entre os grupos clorosulfônicos e grupos hidroxilas foi possível o *graft* do grupo etilenodiamina no esqueleto do SPES.

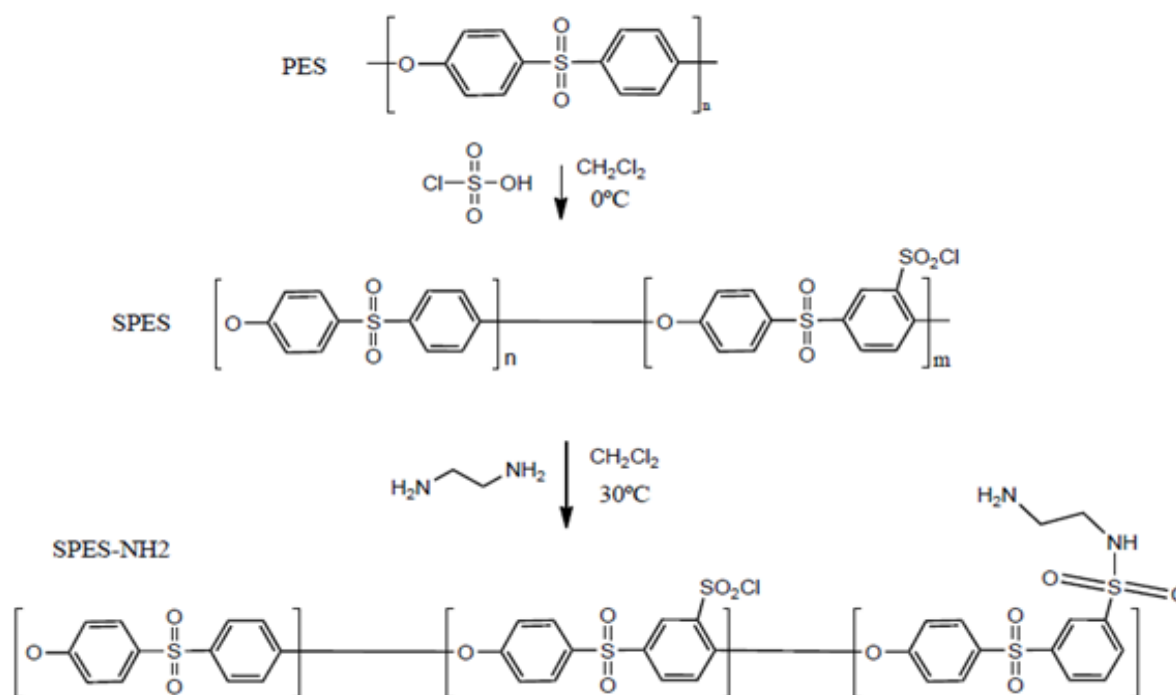


FIGURA 3. 15 – Esquema do procedimento de síntese do SPES-NH₂.

Após a modificação química do PES, foi realizada a ligação do seletor tipo Pirkle a partir do SPES-NH₂. Dissolveu-se 23,2 mg de *S*-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina e 128 mg de tetrafluoroborato de 2-(1-*H*-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametilurônio (TBTU) (Sigma-Aldrich®) em 20 mL de dimetilformamida (DMF) (Sigma-Aldrich®) previamente seco e, em seguida, 80µL de trietilamina (TEA) (Sigma-Aldrich®) foi adicionado a solução. Após 30 min, 1 g de SPES-NH₂ previamente dissolvido em DMF foi vertido suavemente na solução. A reação foi realizada a temperatura ambiente por 24 horas de agitação. Após, a solução foi filtrada e o precipitado foi lavado com acetona à frio e secagem sob pressão reduzida). O SPES-Pirkle sintetizado foi dissolvido em DMF e analisado por cromatografia em camada fina (CCF) numa fase móvel constituída por: seca ao ar e acetato de etila, *n*-hexano e ácido fórmico (6:4:0,1, v / v). O polímero modificado (Figura 3.16) foi caracterizado por FTIR e RMN.

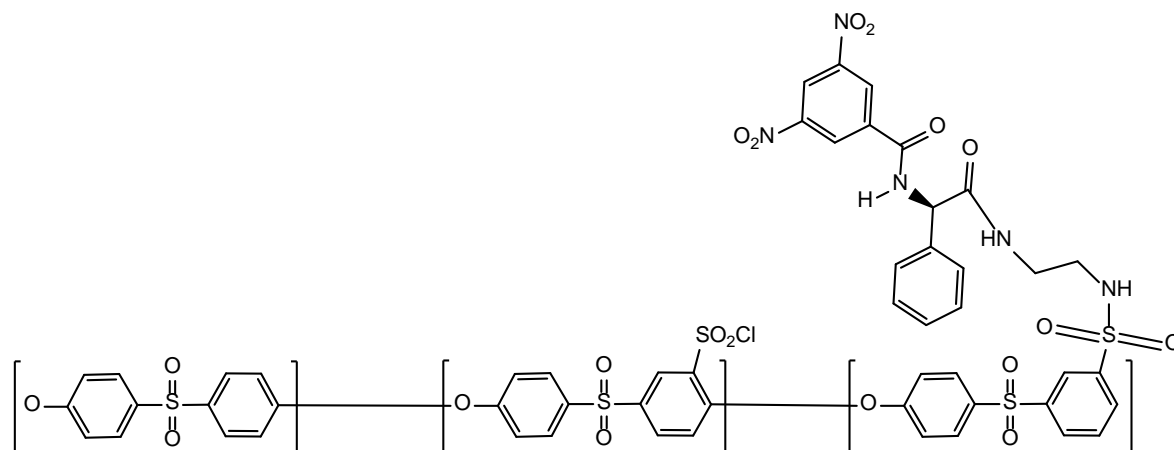


FIGURA 3. 16 – Estrutura proposta para SPES-Pirkle.

3.6- Preparação das membranas poliméricas

As membranas poliméricas foram obtidas pelo método de inversão de fase, baseado na metodologia descrita por Shi et al. (Shi et al., 2008). A solução para a membrana controle de PES continha 20% de PES, 3% de poli(vinilpirrolidona) (PVP-K90) (Sigma-Aldrich[®]) (uso como agente formador de poros) e 77% de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) (Sigma-Aldrich[®]) (m/m). Para as demais membranas foi adicionado o material mesoporoso modificado com os seletores tipo-Pirkle nas proporções: 1; 2,5 e 5% (PES/MCM-41-Pirkle e PES/MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1) (m/m). Somente para o material MCM-41-Pirkle processou as membranas poliméricas utilizando o PES sulfonado (SPES), nas mesmas proporções descritas acima.

Para obtenção das membranas de SPES-Pirkle, fez-se uma mistura com PES puro, com 15% de PES, 10% de SPES-Pirkle, 2% de PVP-K90 e 73% de NMP. As misturas foram solubilizadas a 60°C por 5 h para garantir uma dissolução completa do polímero. Após a liberação completa das bolhas, realizou-

se o *casting*, que consistiu na extensão da solução polimérica sobre uma placa de vidro com o auxílio de um extensômetro com espessura fixa (200 µm de espessura úmida), em seguida a placa foi imersa em um banho de coagulação de água deionizada. As membranas formadas foram lavadas com água deionizada por 48h para remoção do solvente residual e do agente formador de poros. Após as membranas foram secas a 60°C por 48h.

Na Tabela 3.1 contém resumidamente todos os grupos de membranas obtidos.

TABELA 3. 1 – Série de membranas obtidas com suas respectivas composições.

Grupo de Membranas	Composição das Membranas				
	Polímero	PVP (%)	NMP (%)	MCM-41-Pirkle (m/m)	MCM-41-(S,S)-Whelk-O [®] 1(m/m)
Grupo 1 SPES-Pirkle	15% de PES 10% de SPES-Pirkle	2	73	-	-
Grupo 2 SPES/MCM-41-Pirkle	20% de SPES	3	77	0 (controle) 1 % 2,5% 5%	-
Grupo 3 PES/MCM-41-Pirkle	20% de PES	3	77	0 (controle) 1 % 2,5% 5%	-
Grupo 4 PES/MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1	20% de PES	3	77	-	0 (controle) 1 % 2,5% 5%

3.7- Caracterização estrutural

3.7.1- Polarimetria

A rotação específica da luz polarizada (Eq. 1) do D-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina foi mensurada em um equipamento *Polartronic H532 – Schimidt Haensch*[®] à 22°C, utilizando THF como solvente:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l.c} \quad \text{Eq. 3.7.1}$$

onde, $[\alpha]_D^t$ = rotação em graus produzida pela luz plano-polarizada, α = rotação observada, l = comprimento da cela (dm), c = concentração (g.mL⁻¹), D é o comprimento de onda da luz utilizada da lâmpada de sódio (589 nm) e t é a temperatura em graus Celsius no qual foi realizado a medida.

3.7.2- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ¹³C e ¹H.

A confirmação da estrutura do D-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina (Seletor tipo-Pirkle) e da modificação química do PES foi obtida por meio da técnica ¹³C RMN e ¹H RMN. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear baseia-se na medida de absorção eletromagnética na região radiofrequência que é cerca de 4 a 900 MHz. O processo de absorção ocorre pelos núcleos dos átomos. Estes absorvem a radiação eletromagnética em um campo magnético intenso como consequência do desdobramento de níveis de energia induzido pelo campo magnético (SILVERSTEIN, 1981).

Os espectros de RMN foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro *Bruker Advance 400*. As medidas de ¹³C RMN foram realizadas a

100 MHz e as medidas de ^1H RMN foram realizadas a 400 MHz, para ambos foi utilizado Dimetilsulfóxido- d_6 (DMSO- d_6) como solvente. Os deslocamentos químicos foram calculados a partir do padrão interno tetrametilsilano (TMS).

3.7.3- Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C e de ^{29}Si

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foram realizados em um espectrômetro *Avance III da Bruker* com um campo 9,4 T (400 MHz para ^1H). Os espectros foram obtidos com a técnica de polarização cruzada, rotação de amostra no ângulo mágico e desacoplamento de alta potência, conhecido como CPMAS. Para os núcleos de carbono, pulso de 90° de 5,8 μs , tempo de contato de 1,0 ms, 1024 varreduras, tempo de aquisição de 40,0 ms, reciclagem de 5,0 s a uma temperatura de 25 $^\circ\text{C}$. Para núcleos de silício, foi utilizado pulso de 90° de 4,8 μs , tempo de contato de 4,0 ms, 1024 varreduras, tempo de aquisição de 33,8 ms, reciclagem de 20,0 s à 25 $^\circ\text{C}$.

3.7.4- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR para as amostras em pó foram obtidos em microplaca de KBr em um espectrofotômetro *Varian 3100* e um espectrômetro FTIR *Nicolet 10 da Thermo Scientific* com acessório Smart OMNI-Transmisson (Software OMNIC 8.3) na região de 4000 a 400 cm^{-1} , a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e número de varreduras igual a 32. Já os espectros de FTIR com acessório de reflectância total atenuada (ATR) para as membranas

poliméricas foram obtidos na região de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e número de varreduras igual a 20 em um espectrofotômetro Varian 3100.

3.7.5- Análise Elementar

As medidas de análise elementar de C, H, N e S dos materiais mesoporosos e do PES antes e após a modificação química foram realizadas em um equipamento *Organic Elemental Analysis (OEA)* – CE Instruments/Data treatment EAGER 200.

3.7.6- Grau de Sulfonação (*Degree of sulfonation – DS*)

O grau de sulfonação foi determinado pelo método da titulação. Cerca de 0,5 g de polímero seco foi dissolvida em 10 ml de N, N-dimetilformamida, a quantidade liberada de H^+ foi então determinada por titulação com uma solução padrão de NaOH (0,1 mol.L^{-1} usando fenolftaleína como indicador. A seguinte equação foi utilizada para calcular o DS (Guan et al., 2005a):

$$DS = \frac{0.232M(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{[W - 0.081M(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})]} \times 100\% \quad \text{Eq.3.7.2}$$

onde, M (NaOH) é a concentração da solução padrão de NaOH (mol.L^{-1}), V (NaOH) volume (mL) da solução de NaOH usado para neutralizar, W a massa da amostra (g), 232 a massa molar da unidade de repetição PES e 81 a massa molar do $-\text{SO}_3\text{H}$.

3.7.7- Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas em um TGA *Netzsch Tarsus F3* sob atmosfera de nitrogênio de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura entre $40\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ para CCA, Si, os materiais mesoporosos e para o PES antes e pós a modificação química em uma razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Para o Pirkle, a razão de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Todas as análises foram realizadas em cadinhos de alumina como porta-amostra.

3.7.8- Adsorção/dessorção física de nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas em equipamento Micromeritics, modelo *ASAP 2020*, localizado na Embrapa Instrumentação Agropecuária em São Carlos.

Antes das análises, cerca de 150 mg de cada amostra passaram por um processo de degaseificação a uma temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ numa taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 6 horas sob vácuo. Em seguida as amostras foram submetidas à adsorção de nitrogênio. A área superficial foi calculada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET)(Brunauer, Emmett e Teller, 1938) na faixa de variação de pressão relativa entre $0,01\text{--}0,95$. Os volumes dos poros das amostras foram determinados a partir do volume de N_2 adsorvido a uma pressão relativa de cerca de $0,95$. As curvas da distribuição dos tamanhos dos poros foram calculadas a partir das isotermas de adsorção pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH)(Barrett, Joyner e Halenda, 1951).

3.7.9- Calorimetria de varredura exploratória (DSC)

As membranas obtidas foram analisadas em termos da alteração na mobilidade global molecular na presença do material mesoporoso mediante a determinação da temperatura de transição vítrea (Tg) pelo método *onset*. A análise foi realizada segundo um protocolo utilizando ciclos de aquecimento e resfriamento, desde a 300°C até 40 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 ° C min⁻¹, em seguida de 40°C até 300 °C, a uma taxa de resfriamento de 20 ° C min⁻¹, e por fim desde a 40°C até 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 ° C min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. Os ensaios foram conduzidos em um DSC *Netzsch Maia F3*, a partir da adição das amostras em cadinhos de alumínio.

3.7.10- Análise Dinâmica-Mecânica (DMA)

A análise dinâmica-mecânica (DMA) permite avaliar as propriedades mecânicas e viscoelásticas do material sob aplicação de uma força oscilatória em função da temperatura e/ou frequência e a resposta ao estímulo mecânico é determinada a partir da deformação viscoelástica na amostra. A relação entre a tensão aplicada e a deformação produzida, módulo de armazenamento elástico (E'), de módulo de dissipação viscosa ou módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ é calculada (Bashir, 2021). As medições de DMA foram realizadas de acordo com a norma ASTM E1640:2018 (*Standart Test Method For Assignment Of The Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis*). Os ensaios foram realizados em modo *tensile film* com um aquecimento de 23°C até 300° C a uma razão de 3°C.min⁻¹ e 10 Hz com 25 μ de amplitude de deformação. Esta amplitude de deformação garante a permanência no regime viscoelástico linear (LVR). A pré carga utilizada foi de 0,001N. Os testes foram realizados em um TA

Instruments DMA Q800. As amostras de membrana foram cortadas com as seguintes dimensões: comprimento 4 mm, largura 1 mm.

3.7.11- Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio *Phillips FEG-XL 30* com acessório de análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando uma potência aceleradora de 3 kV e analisada com o auxílio de um detector de elétrons secundário. As membranas poliméricas foram fraturadas em N₂ líquido e foram recobertas por uma camada fina de ouro para evitar o acúmulo de carga. As fotomicrografias são desta seção transversal.

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras em pó (materiais mesoporosos), foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Transmissão - FEI TECNAI G² F20 HRTEM, utilizando uma potência aceleradora de 200kV. As amostras foram preparadas fazendo uma solução 10:1 de isopropanol e material mesoporoso e colocando gotícula de dispersão de partículas diluídas em uma grade com revestimento de carbono e secagem sob o ar.

3.7.12- Porosidade

A porosidade foi medida pela diferença de massa das membranas antes e depois de serem imersas em água destilada a temperatura ambiente por 48 horas. O excesso de água da superfície foi retirado com um lenço de papel e as membranas foram pesadas. Depois, as membranas foram secas em uma estufa a

vácuo a 65 ° C por 24 horas e novamente pesadas. O ensaio foi feito em triplicata. A porcentagem de porosidade ε (%) foi calculada segundo a Equação 1 (ZHU et al., 2018):

$$\varepsilon(\%) = \frac{W_w - W_d}{A \times l \times \rho} \times 100 \quad \text{Eq.3.7.6}$$

onde, W_w e W_d são as massas úmidas e secas das membranas, respectivamente. A e l são a área e a espessura da membrana úmida e ρ é a densidade da água.

3.7.13- Ângulo de contato

As medidas dos ângulos de contato foram realizadas com um goniômetro *Ramé-Hart, modelo 260-F* conectado a uma câmera CCD, utilizando-se água deionizada e diiodometano como líquidos-sonda pelo método de gota sésil. Em média seis gotas foram pingadas em diferentes regiões da membrana e para cada gota foram obtidos três valores com intervalo de um segundo entre as medidas.

Foram determinadas as características hidrofílicas/hidrofóbicas do material, conforme a teoria de Young-Laplace (Wu, 2007), bem como a tensão superficial e as características adesivas da superfície.

3.7.14- Difractometria de raios-X

As análises de difratometria de raios-X foram realizadas em um equipamento XDR-6000 (Shimadzu) do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida

em uma tensão de 30 kV em corrente de filamento de 30 mA. Os dados foram coletados com ângulo de difração (2θ) de 5–80° para CCA e para os materiais mesoporosos, com uma taxa de varredura de 2° min⁻¹.

3.7.15- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

Para as caracterizações das modificações químicas na superfície das amostras, foram realizadas medidas do espectro de alta resolução dos elementos constituintes das amostras por XPS. A aquisição do espectro foi realizada em um equipamento da *Scienta Omicron* modelo ESCA+ equipado com um analisador hemisférico EA 125 e uma linha de Al como fonte de ionização (Al $\kappa\alpha, \eta\nu = 1486,7$ eV). A fonte de raios-X foi utilizada com uma potência de 280 W e um modo de energia de passagem constante de 50 eV. A medida do espectro *survey* foi realizada com passo em energia de -0.5 eV enquanto os espectros de alta resolução de 0.05 eV. O pico do carbono 1s a 284,5 eV foi utilizado como padrão interno para correção de todas amostras.

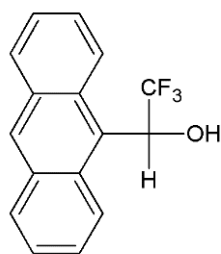
3.8- Avaliação da capacidade de resolução quiral das membranas

Para a avaliação da capacidade quiral das membranas contendo o seletor (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina foram selecionados dois padrões: o álcool de Pirkle (2,2,2-trifluoro-1- (9-antril) etanol) (Figura 3.17.a) e um derivado xantônico quiral 6-Methoxy-9-oxo-N-(1-phenylethyl)-9H-xanthene-2-carboxamide (XEADES) (Figura 3.17.b) preparado anteriormente no Laboratório de Química Orgânica e Farmacêutica (LQOF) - Departamento de Ciências Químicas da Universidade do Porto (UP)(Carraro et al., 2020). As condições de

separação foram estabelecidas de acordo com os resultados de enantioseparação utilizando uma FEQ tipo-Pirkle contendo o mesmo seletor quiral utilizado na preparação das membranas.

Para a avaliação da capacidade quiral das membranas contendo o seletor (*S,S*)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno foi selecionado um composto xantônico (*S*) e (*R*)-6-methoxy-9-oxo-N-(1-(*p*-tolyl)ethyl)-9H-xanthene-2-carboxamide (XEA) (Figura 3.17.c) quiral não comercial, no qual obteve excelente separação no trabalho de Fernandes et al. (Fernandes et al., 2013b) em que foi utilizado uma FEQ tipo-Pirkle contendo o mesmo seletor quiral utilizado na preparação das membranas e o padrão (*R*) e (*S*)-2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoic acid (Naproxeno -NPX) (Figura 3.17.d).

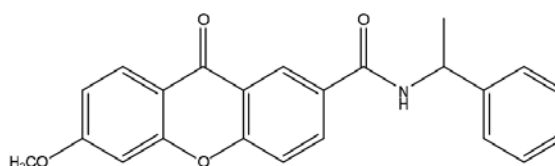
(a)



$C_{16}H_{11}F_3O$

Massa molar: 276,258

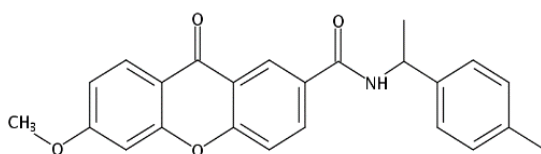
(b)



$C_{23}H_{19}N O_4$

Massa molar: 373,40

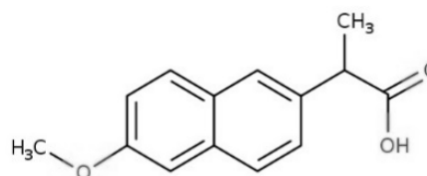
(c)



$C_{24}H_{21}N O_4$

Massa molar: 387,43

(d)



Massa molar: 230,26

$C_{14}H_{14}O_3$

FIGURA 3. 17 – Estrutura química dos compostos testados: (a) 2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol (Álcool de Pirkle), (b) 6-Methoxy-9-oxo-N-(1-phenylethyl)-9H-xanthene-2-carboxamide (XEADES), (c) 6-methoxy-9-oxo-N-(1-(*p*-tolyl)ethyl)-9H-xanthene-2-carboxamide (XEA) e (d) 2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoic acid (Naproxeno -NPX).

3.8.1- Determinação das Condições Cromatográficas para avaliação da seletividade das membranas

Visando a determinação das condições cromatográficas ideais para avaliação da seletividade das membranas preparadas, foram utilizadas diferentes condições de modo de separação do álcool de Pirkle, conforme a Tabela 3.2. Para estes ensaios, foi utilizado a coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies e detecção UV: 254 nm. Para as fases móveis constituída da mistura etanol: água, a mistura foi filtrada através de membrana de filtro Nylon Teknokroma®, 0,45 µm de tamanho de poro, diâmetro de 47 mm Ø (Teknokroma Analítica, SA.) e desgaseificada em ultrassom por 30 min antes da utilização. O sistema foi estabilizado durante 1 hora antes de iniciar as injeções.

TABELA 3. 2– Condições cromatográficas para separação em escala analítica do álcool de Pirkle.

Ensaio	Modo de Separação					Fluxo (mL.min ⁻¹)	Volume de Injeção (µL)
	Fase Reversa		Fase Normal				
	Água	Etanol	Isopropanol	Etanol	Hexano		
1	10	90	-	-	-	0,5	10
2	20	80	-	-	-	0,5	10
3	30	70	-	-	-	0,5	10
4	40	60	-	-	-	0,5	10
5	0	100	-	-	-	0,5	10
6	-	-	-	5	95	1,0	10
7	-	-	-	15	85	1,0	10
8	-	-	-	20	80	1,0	10
9	-	-	5	-	95	1,0	10

Uma série de derivados xantônicos quirais (14 derivados: XEA, XEA1, XEA-3MET, XEA-4CLO, XEA-4FLU, XEA-4MET, XEA-5, XEA-5DES, XEA-53MET, XEA-54CLO, XEA-54FLU, XEA-54MET, XEA-DES e XEA-DF5_SRRS) também foi avaliada em diferentes condições: modo de separação fase reversa, utilizando a fase móvel etanol: água (70:30 v/v) com fluxo 0,5 mL/min e volume de injeção 10 µL e no modo normal eluição, utilizando a fase móvel hexano: etanol (50:50 v/v) com fluxo 1,0 mL/min e volume de injeção 10 µL. A fase móvel constituída da mistura etanol: água, a mistura foi filtrada através de membrana de filtro Nylon Teknokroma[®], 0,45 µm de tamanho de poro, diâmetro de 47 mm Ø (Teknokroma Analítica, SA.) e desgaseificada em ultrassom por 30 min antes da utilização. Foi utilizado uma fase estacionária quiral (FEQ) tipo-Pirkle (Coluna L-Phenylglycine) (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies e detecção UV: 254 nm. O sistema foi estabilizado durante 1 hora antes de iniciar as injeções.

As condições de separação do composto xantônico (*S*) e (*R*)- XEA foram estabelecidas de acordo com o trabalho de Fernandes et al. (Fernandes et al., 2013b), no qual foi utilizado o modo de separação fase reversa, utilizando a fase móvel etanol com fluxo 1,0 mL/min e fase móvel: acetonitrila : metanol (50:50 v/v) com fluxo 1,0 mL.min⁻¹. O padrão (*R*) e (*S*)-2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoic acid (Naproxeno - NPX) foi avaliado no modo de separação fase reversa, utilizando a fase móvel etanol (100 %) e 0,1% de ácido acético com fluxo 1,0 mL/min e volume de injeção 10 µL.

Um método cromatográfico foi desenvolvido e validado (**Apêndice IV**) para a avaliação dos ensaios de permeação e sorção das membranas, por meio das melhores condições de separação descritas acima. As condições analíticas foram padronizadas conforme segue:

a) Condições cromatográficas utilizadas para separação enantiomérica do álcool de Pirkle nas alíquotas obtidas dos ensaios de filtração e sorção:

- Fase estacionária quiral: L-Phenylglycine Regis[®] Technologies (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula);
- Fase móvel: etanol: água (60:40 v/v);
- Detecção: 254 nm;
- Fluxo: 10 µL;
- Volume de injeção: 0,5 mL.min⁻¹;
- Temperatura: 20 °C;

b) Condições cromatográficas utilizadas para separação enantiomérica do composto xantônico (XEADES) nas alíquotas obtidas dos ensaios de filtração e sorção:

- Fase estacionária quiral: L-Phenylglycine Regis[®] Technologies, Inc. (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula);
- Fase móvel: hexano: etanol (60:40 v/v);
- Detecção: 254 nm;
- Fluxo: 1,0 mL.min⁻¹;
- Volume de injeção: 10 µL;
- Temperatura: 20 °C.

c) Condições cromatográficas utilizadas para separação enantiomérica do composto xantônico (XEA) nas alíquotas obtidas dos ensaios de filtração e sorção:

- Fase estacionária quiral: Whelk-O[®]1 Regis[®] Technologies, Inc. (25 cm, 4,6 mm i.d., 5 mm tamanho de partícula, 100 Å tamanho de poro);
- Fase móvel: acetonitrila : metanol (50:50 v/v);
- Detecção: 254 nm;
- Fluxo: 1,0 mL.min⁻¹;
- Volume de injeção: 10 µL;
- Temperatura: 20 °C.

d) Condições cromatográficas utilizadas para separação enantiomérica do composto NPX nas alíquotas obtidas dos ensaios de filtração e sorção:

- Fase estacionária quiral: Whelk-O[®]1 Regis[®] Technologies, Inc. (25 cm, 4,6 mm i.d., 5 mm tamanho de partícula, 100 Å tamanho de poro);
- Fase móvel: Etanol, Ácido acético 0,1%; modo Polar iônico
- Detecção: 254 nm;
- Fluxo: 1,0 mL.min⁻¹;
- Volume de injeção: 10 µL;
- Temperatura: 20 °C.

3.8.2- Separação quiral utilizando célula de filtração

O experimento de separação quiral foi realizado em escala laboratorial por meio de filtração em uma unidade de filtração com uma área efetiva (A) de 5,94 cm², que foi apoiado por um disco de Teflon[®] poroso (Figura 3.18), sob pressão de operação de 1,2 bar à temperatura ambiente. Em intervalos

de tempo determinados, foram retiradas alíquotas (0,3 a 2 mL) e analisadas por HPLC. Para eliminar o efeito de polarização por concentração na superfície da membrana, a solução foi mantida em agitação acima da superfície do filme. As soluções dos enantiômeros (*S*)-(+)-2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol e (*R*)-(-)-2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol (Álcool de Pirkle) numa concentração de 1×10^{-4} mol.L⁻¹, preparadas em 60/40 (v/v) de etanol/água, foram filtradas individualmente (10 mL de solução).

Após os testes utilizando Álcool de Pirkle, selecionou-se a membrana que obteve melhor seletividade e realizou-se a filtração utilizando os enantiômeros do derivado xantônico quiral (XEADES). As soluções dos enantiômeros (*S*)-XEADES e (*R*)-XEADES foram filtradas individualmente (10 mL de solução), numa concentração de 1×10^{-4} mol.L⁻¹, preparadas em etanol/hexano 50/50 (v/v). As alíquotas retiradas (0,3 a 2 mL) em determinado intervalo de tempo foram analisadas por HPLC. Repetiram-se as filtrações com Álcool de Pirkle e com XEADES para a membrana SPES-Pirkle.

As membranas contendo o seletor (*S,S*)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno foram utilizadas na filtração dos enantiômeros do derivado xantônico quiral (XEA) e o padrão NPX. As soluções dos enantiômeros (*S*)-XEA, (*R*)-XEA, (*S*)-NPX e (*R*)-NPX foram filtradas individualmente (10 mL de solução), numa concentração de 1×10^{-4} mol.L⁻¹, preparadas em etanol. As alíquotas retiradas (0,3 a 2 mL) em determinado intervalo de tempo foram analisadas por HPLC.

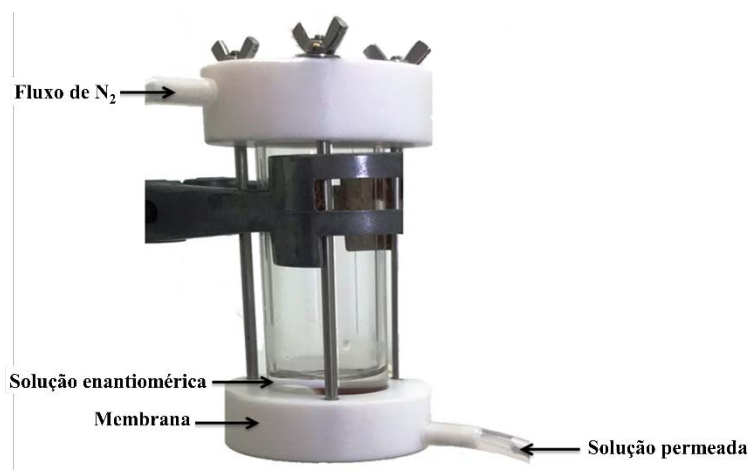


FIGURA 3. 18 – Célula de filtração. Adaptado de Vedovello et al. (Vedovello, Costa, et al., 2022)

A permeação através de um filme homogêneo é determinada pela solubilidade e difusividade das moléculas na matriz polimérica. Este mecanismo de solução-difusão pode ser descrito para os enantiômeros por (Ent, Van Der et al., 2001):

$$P_e = D_e \cdot S_e \quad \text{Eq.3.8.1}$$

onde P é a permeabilidade, S o coeficiente de sorção e D o coeficiente de difusão. O subscrito "e" indica o enantiômero R ou S , respectivamente.

A permeabilidade é definida como o fluxo normalizado em relação à diferença de concentração e a espessura da membrana. Este parâmetro é, portanto, uma propriedade intrínseca da membrana, sendo calculado por:

$$P = \frac{J \cdot x}{C_i - C_f} \quad \text{Eq.3.8.2}$$

onde P é o coeficiente de permeação, J é o fluxo, x é a espessura da membrana e C_i e C_f se referem às concentrações da fase de alimentação (início da filtração) e da fase de decapagem (após a filtração), respectivamente.

O fluxo dos enantiômeros J ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) pode ser calculado pela seguinte equação:

$$J = \frac{\Delta C \cdot V}{\Delta t \cdot A} \quad \text{Eq.3.8.3}$$

onde ΔC é a mudança na concentração ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), Δt é o tempo de permeação (h), V é o volume (L) e A é a área efetiva da membrana (m^2). O fluxo é aprimorado empregando uma força motriz (como por exemplo, a pressão aplicada durante o processo) em um filme ultrafino ou uma membrana com alta porosidade, como a utilizada neste processo (Meng et al., 2017; Miao et al., 2017).

A seletividade de permeação de uma membrana é definida como a taxa de permeabilidade dos penetrantes, no nosso caso os dois enantiômeros. A seletividade de permeação ($\alpha_{R,S}^P$) é o produto da "seletividade de sorção" ($\alpha_{R,S}^S$) e a "seletividade de difusão" ($\alpha_{R,S}^D$) (Ent, Van Der et al., 2001):

$$\alpha_{R,S}^P = \frac{P_R}{P_S} = \frac{S_R D_R}{S_S D_S} = \alpha_{R,S}^S \alpha_{R,S}^D \quad \text{Eq. 3.8.4}$$

O fator de separação, α , é definido como a razão de concentração dos dois isômeros após a filtração dividida pela concentração após inicial:

$$\alpha = \frac{\frac{[R]_f}{[S]_f}}{\frac{[R]_i}{[S]_i}} \quad \text{Eq.3.8.5}$$

onde R e S indicam os dois enantiômeros; $[R]$ e $[S]$ se referem às concentrações de R e S , respectivamente; e os subscritos i e f se referem as concentrações iniciais e após a filtração, respectivamente.

A concentração da solução dos dois enantiômeros no momento inicial é igual ($[S]_i = [R]_i$), portanto, tem-se:

$$\alpha = \frac{[R]_f}{[S]_f} \quad \text{Eq.3.8.6}$$

Sendo o fluxo normalizado (J) calculado de acordo com a lei de Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Eq.3.8.7}$$

onde dc/dx é o gradiente de concentração, x é a espessura da membrana, c é a fração de concentração e D é o coeficiente de difusão conforme descrito na Eq. (3.8.1). Quando a solução inicial é mantida em agitação, D_R e D_S são aproximadamente iguais. Considerando a mesma espessura da membrana para os dois enantiômeros, o fluxo é apenas uma função da concentração do enantiômero na fase final após a filtração. Portanto, a Eq. (3.8.5) pode ser reescrita, como:

$$\alpha = \frac{J_R}{J_S} \quad \text{Eq.3.8.8}$$

onde J_R e J_S são os fluxos dos enantiômeros R e S , respectivamente.

3.8.3- Ensaios de sorção e dessorção

Para a realização dos ensaios de resolução enantiomérica (sorção), foi utilizado 0,1g das membranas poliméricas de PES puro e SPES puro e os mesmos contendo 1; 2,5% e 5% de material mesoporoso modificado com o seletor tipo-Pirkle. Os enantiômeros R e S -Álcool de Pirkle foram adicionados a uma solução racêmica (0,5 mL, $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹). As membranas foram imersas em 10 mL de solução e os frascos foram vedados e agitados (à temperatura ambiente). Em intervalos de tempo específicos, 200 µL da solução foi retirada e injetada no HPLC.

Assim como na filtração, prosseguiu o ensaio de sorção para a membrana selecionada contendo 5% de MCM-41-Pirkle, utilizou uma solução de XEADES 10^{-4} mol.L⁻¹ na proporção (50/50) (v/v) Etanol/Hexano, seguindo o mesmo procedimento acima. As alíquotas retiradas foram analisadas por HPLC.

Para a membrana contendo MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 foi utilizado uma solução de XEA 10^{-4} mol.L⁻¹. Foi adicionado aproximadamente 0,05g de membrana em 5 mL de solução racêmica, os frascos foram vedados e agitados (à temperatura ambiente) e em intervalos de tempo específicos foram retiradas alíquotas de 150 µL da solução e injetadas no HPLC.

Para o ensaio de sorção dos materiais mesoporosos MCM-41-Pirkle, MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 e do polímero modificado com o seletor tipo Pirkle (SPES-Pirkle) foi adicionado aproximadamente 0,05g das amostras nas soluções de racemato com concentração de 10^{-4} M, os frascos foram vedados e agitados (à temperatura ambiente) e em intervalos de tempo específicos foram centrifugados e alíquotas de 150 µL da solução foram retiradas e injetadas no HPLC.

O ensaio de dessorção consistiu em imergir a membrana que foi utilizada no ensaio de sorção em 10 mL de etanol. Para isto, a membrana foi previamente seca a 60°C por 12 horas e mantida durante 288h em 10 mL de etanol que foi evaporado em um rotoevaporador até securo e reconstituído em 1 mL de etanol para analisar por HPLC.

A seletividade de sorção e a quantidade dos enantiômeros sorvido na membrana podem ser calculadas a partir das Eqs. (3.8.9) e (3.8.10) separadamente:

$$\alpha_S = \frac{(C_{Ri}-C_{Rf})/C_{Rf}}{(C_{Si}-C_{Sf})/C_{Sf}} = \frac{(C_{Ri}-C_{Rf})/(C_{Si}-C_{Sf})}{C_{Rf}/C_{Sf}} \quad \text{Eq.3.8.9}$$

$$q_t = \frac{(C_i-C_f)V}{m} \quad \text{Eq.3.8.10}$$

onde C_{Ri} e C_{Rf} denotam as concentrações inicial e final do enantiômero (R), C_{Si} e C_{Sf} , as concentrações inicial e final do enantiômero (S) na solução, respectivamente. C_i e C_f representam as concentrações inicial e final dos enantiômeros na solução, V o volume da solução e m a massa da membrana. O experimento de sorção foi realizado para medir a seletividade de sorção e a capacidade de sorção de C_R/C_S das membranas e do material mesoporoso.

A porcentagem de retenção na membrana foi calculada por:

$$\%Reten\c{c}ao = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Eq. 3.8.11}$$

onde C_i e C_f representam as concentrações inicial e final de enantiômero na solução.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Caracterização do (*R*)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina (Seletor tipo-Pirkle).

Utilizando-se como referência a rota de síntese relatada por Pirkle et. al (Pirkle, House e Finn, 1980), obteve-se a síntese do seletor (*R*)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina, por meio da reação entre (*R*)-(-)-fenilglicina e 3,5-cloreto de dinitrobenzoíla, conforme reação representada pela Figura 4.1:

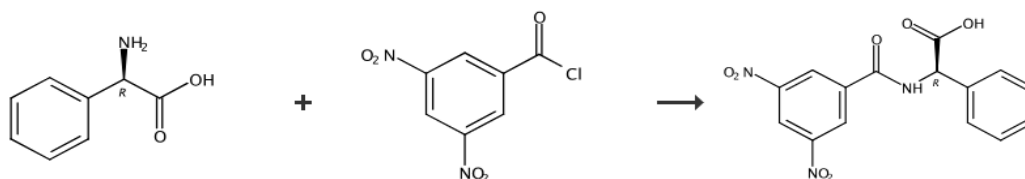


FIGURA 4. 1 – Reação da síntese do (*R*)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina.

Obteve-se um rendimento de 69,02% (7,86 g; 22,76 mmol) de (*R*)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina, seu ponto de fusão foi de 211 – 217°C (lit. 211 - 213°C)(Pirkle, House e Finn, 1980); $[\alpha]_D^{22} = -100$, valor próximo ao relatado por Santos et al. de $[\alpha]_D^{22} = -102$ (Santos Ribeiro et al., 1999), a pequena diferença pode ser devido a temperatura ou ainda alguma impureza do enantiômero (*S*)-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina.

4.1.1- Ressonância magnética nuclear ¹H-RMN e ¹³C-RMN.

Na Figura 4.2 e 4.3 estão representados graficamente os espectros de ¹³C-RMN (DMSO-d₆) e ¹H- RMN (DMSO-d₆), respectivamente. Na Figura 4.2 foi possível identificar o pico referente ao carbono do grupamento carboxila (C15) em torno de $\delta = 171$ ppm. Em torno de $\delta = 162$ ppm, o pico referente ao carbono (C7) do grupamento amídico. Os carbonos (C1) e (C3) diretamente ligados ao

grupo NO₂, os quais são quimicamente equivalentes são caracterizados em $\delta \approx 148$ ppm,; os carbonos adjacentes aos C1 e C3, também são quimicamente equivalentes (C4) e (C6) estão evidenciados no deslocamento químico $\delta \approx 128$ ppm. Na região de $\delta = 121$ ppm encontra-se o pico referente ao (C2) e o carbono (C5) aparece em torno de $\delta = 137$ ppm, ambos pertencentes ao anel nitroaromático. Em torno de $\delta = 58$ ppm refere-se ao pico do carbono vizinho ao grupo carboxilato (C8). Os carbonos do anel aromático do grupamento fenilglicina (C10, C11, C12, C13 e C14) são encontrados no multipeto próximo ao deslocamento de $\delta \approx 128$ ppm, em relação ao (C9) do anel aromático, tem seu deslocamento químico aproximadamente em $\delta \approx 136$ ppm.

Na Figura 4.3 podemos identificar que os picos correspondentes ao de D-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina são apresentados em campo alto, isto é, com deslocamentos químicos acima de $\delta = 5,0$ ppm, verifica-se que os sinais em torno de $\delta = 8,97$ e $\delta = 9,12$ ppm são característicos dos prótons do anel dinitroaromático, (H1) e (H2) respectivamente. O sinal de duplete em $\delta = 7,50$ ppm e os sinais de multipeto em torno de $\delta = 7,35-7,42$ ppm correspondem aos prótons aromáticos do grupo fenilglicina (H7, H6 e H10). O deslocamento químico do (H5) não aromático, está situado em torno de $\delta = 5,60$ ppm correspondendo a um duplete. O deslocamento químico do próton amídico (H4) aparece na região em torno de $\delta = 9,83$ ppm como um sinal de dubleto.

Salienta-se que os picos em $\delta = 2,50$ ppm correspondem aos prótons do solvente DMSO-d₆, o que pode justificar a ausência do sinal do próton da hidroxila (H11) devido a possível troca com H do solvente DMSO-d₆.

Os deslocamentos químicos observados tanto para os espectros de RMN ¹³C e ¹H para (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina obtidos estão em concordância com os valores reportados por Pirkle et al. (Pirkle, House e Finn, 1980) e Santos et al. (Santos Ribeiro et al., 1999) conforme segue: RMN ¹H (400

MHz, DMSO-d₆) δ 9,84 (d, j = 7,1 Hz, 1H); 9,12 (d, j = 2,1 Hz, 2H); 8,97 (t, j = 2,1 Hz, 1H); 7,50 (d, j = 7,0 Hz, 2H); 7,33 - 7,42 (m, 3H); 5,60 (d, j = 7,1 Hz, 1H);
 RMN - ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ 171,40; 162,27; 148,13; 136,93; 136,31; 128,49; 128,21; 128,06; 121,09; 57,68.

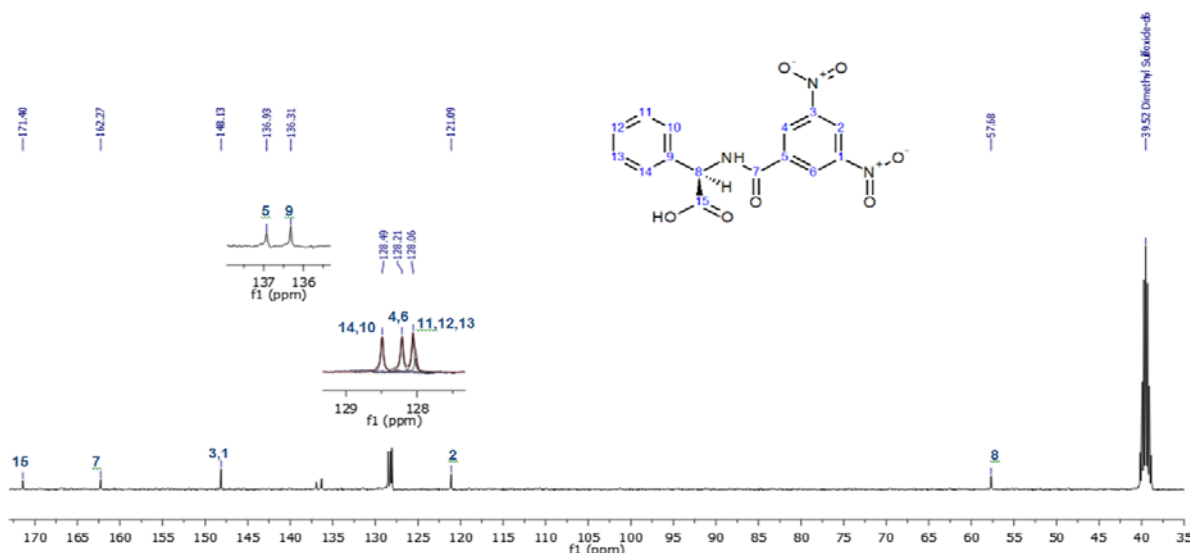


FIGURA 4. 2 – Espectro ¹³C-RMN do (*R*)-(3,5-dinitrobenzoi)-α-fenilglicina.

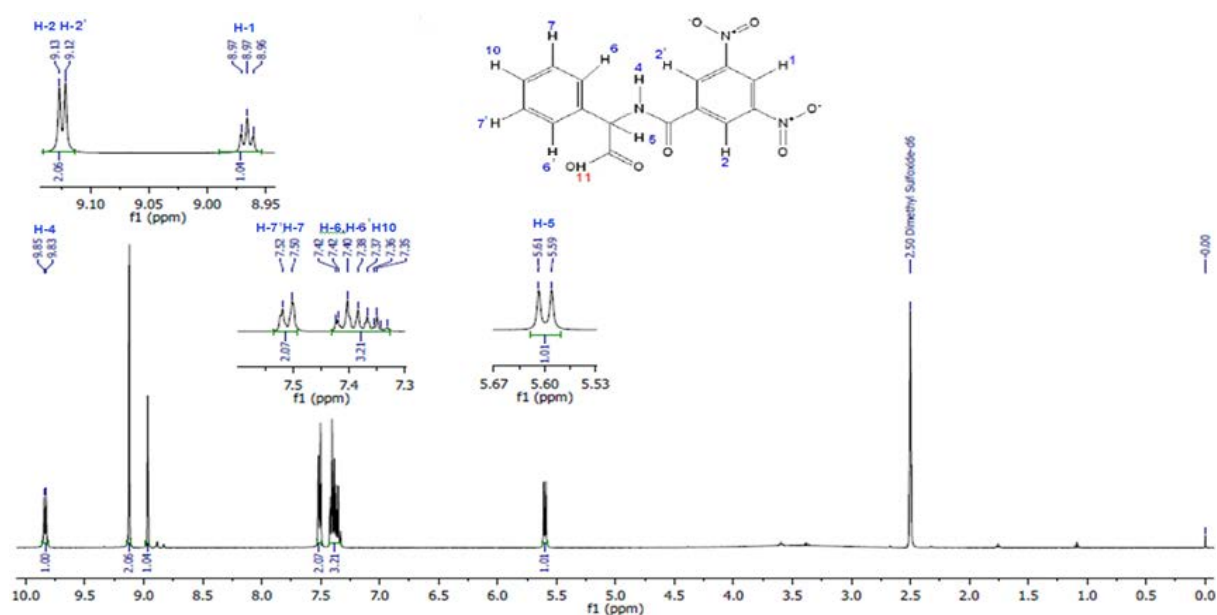


FIGURA 4. 3 – Espectro ¹H-RMN do (*R*)-(3,5-dinitrobenzoi)-α-fenilglicina.

4.1.1- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.

Conforme o espectro de FTIR (Figura 4.4) que segue e com base na literatura (Pirkle, House e Finn, 1980) e (Silverstein e Webster, 1998) realizou-se as atribuições das principais bandas de absorção para o (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina.

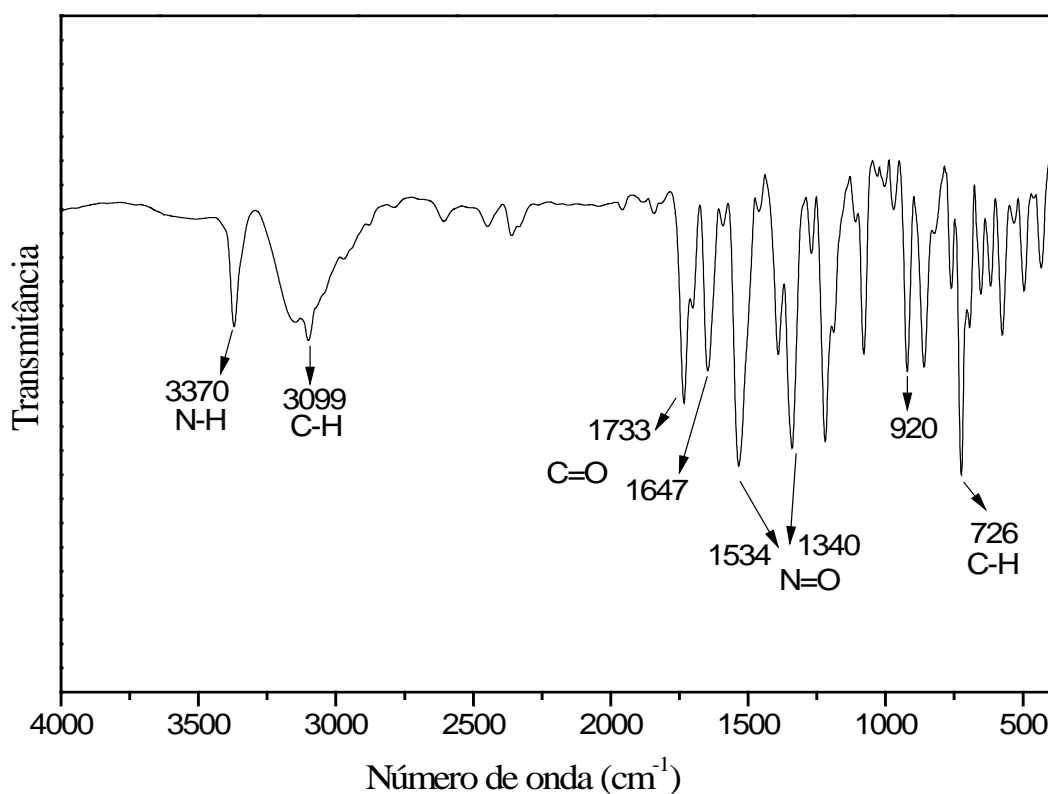


FIGURA 4. 4 – Espectro de FTIR obtido para (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina.

O espectro de infravermelho mostra as diferentes regiões características do (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina, a banda na região em torno de 3370 cm⁻¹ corresponde ao estiramento axial ν (N-H) da amida monosubstituída. Em 1733 cm⁻¹ corresponde à absorção da carbonila (C=O) quando ainda se tem o grupo carboxílico na forma ácida. A absorção referente ao grupo carbonila da amida secundária aparece em torno de 1650 cm⁻¹.

As bandas na região em torno de 1534 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} , correspondem às deformações axiais assimétricas e simétricas, respectivamente, referente aos grupos nitroaromáticos (NO_2). Em 3099 cm^{-1} corresponde às deformações axiais $\nu(\text{C-H})$ do grupo fenil. Observa-se na região de 920 cm^{-1} e 726 cm^{-1} as deformações angulares fora do plano $\delta(\text{C-H})$ presentes em aromáticos simétricos. Os valores obtidos experimentalmente estão próximos dos valores computados por Pirkle et. al (Pirkle, House e Finn, 1980).

4.1.2- Análise termogravimétrica (TGA)

A caracterização térmica do (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina foi realizada a partir da curva termogravimétrica apresentada na Figura 4.5.

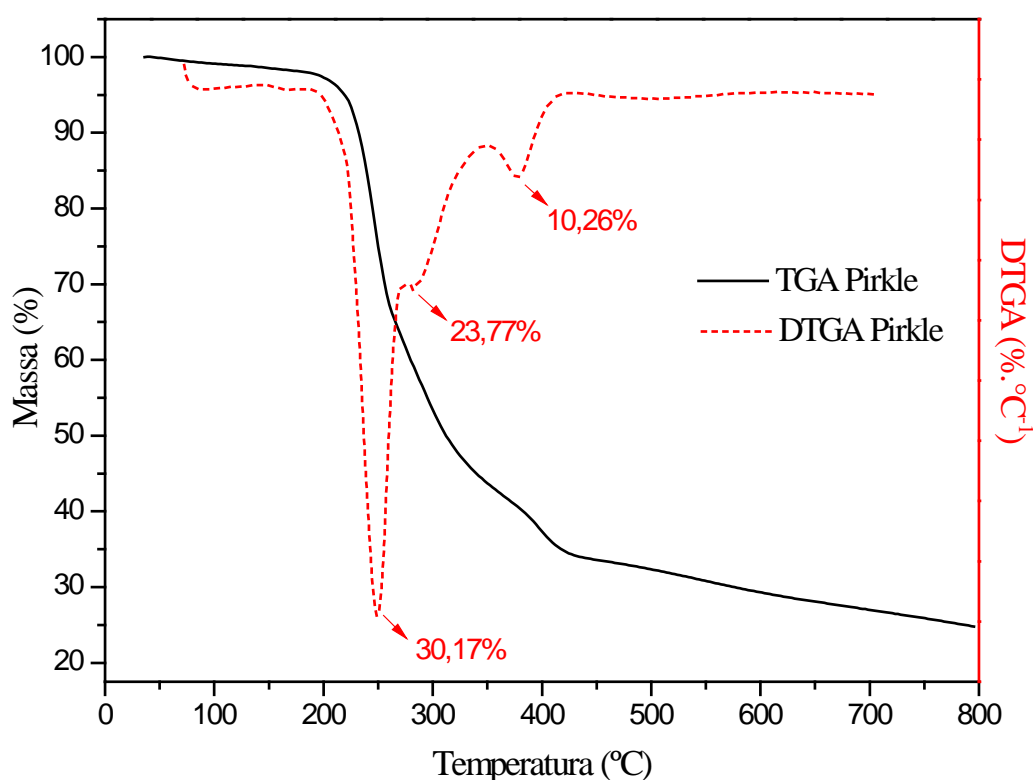


FIGURA 4.5 – Curvas TGA e DTGA obtidas para (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina.

Na Figura 4.5 é possível observar três eventos, no qual a temperatura de decomposição do composto T_{onset} é em torno de 221 a 386 °C conforme a Tabela 1, com uma perda de massa significativa, este comportamento é semelhante aos resultados de TGA obtidos para os sais baseados em (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina relatados por Coelho de Souza, E. C. (Coelho De Souza, E.C. 2008).

Coelho de Souza fez tentativas de atribuições relacionadas à saída dos grupos possivelmente correlacionados à perda de massa percentual em cada evento. Assim baseando-se no trabalho de Coelho de Souza têm-se: o início da primeira etapa em torno de 182 °C, atingiu um máximo em, aproximadamente, 246 °C e finalizou por volta de 270 °C, o que representou uma perda de massa de 30,17 %, tendo como tentativa de atribuição: $(\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_3)\text{CO}$. A segunda etapa de decomposição iniciou 277 °C, atingiu um máximo em 286 °C e finalizou em 362 °C. A terceira etapa ocorreu de 362°C até 446 °C, com um máximo de decomposição em 399 °C. As perdas de massa para as segunda e terceira etapas foram na devida ordem de 23,77% e 10,26%, tendo como tentativa de atribuição: $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}_2\text{HOOH}$. A massa residual, com as análises realizadas até 800°C, ficou em torno de 25%.

TABELA 4. 1 – Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina.

Amostra	T_{onset} (°C)			$T_{\text{máx}}$ (DTGA) (°C)			Resíduo (%)
	221,4	266,2	386,2	246,3	286,1	399,2	
Seletor Pirkle							24,73

4.2- Caracterização dos materiais mesoporosos a partir da sílica extraída da casca de arroz.

4.2.1- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.

A Figura 4.6 reúne os espectros de absorção na região do infravermelho para as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições da CCA e dos materiais mesoporosos MCM-41-NH₂ e MCM-41.

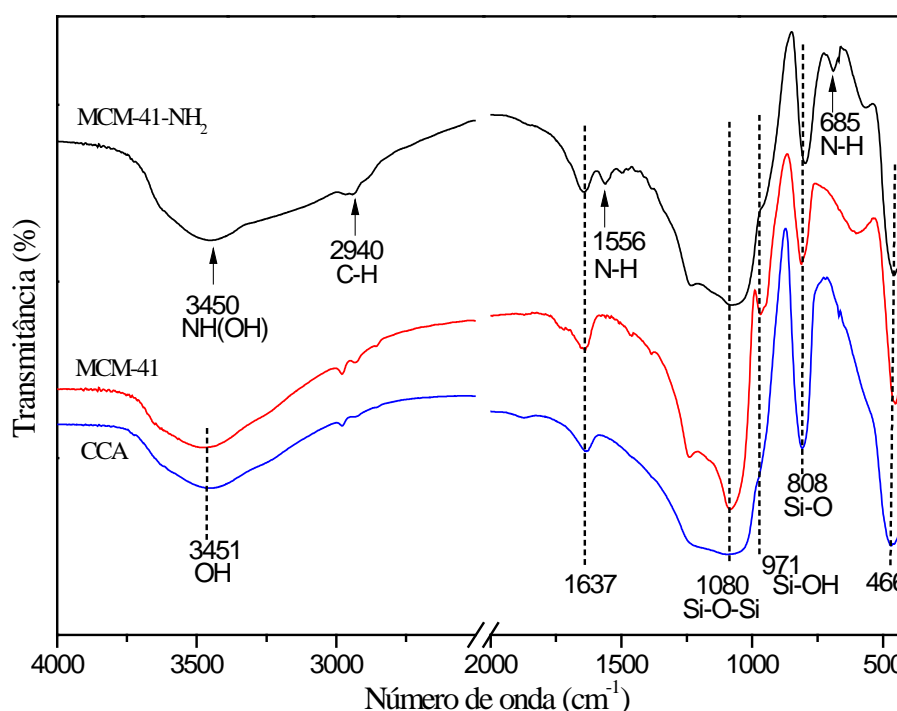


FIGURA 4. 6 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos: MCM-41-NH₂, MCM-41 e das cinzas da casca de arroz (CCA).

Pode-se observar no espectro de infravermelho para o MCM-41 e para a CCA uma banda de intensidade média em 3451 cm⁻¹ correspondente ao estiramento da ligação $\nu(\text{O-H})$ dos grupos silanois (Si-OH) e também pode ser atribuído à vibração de estiramento da ligação $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de H₂O adsorvida na matriz de sílica e em 1633 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular de moléculas de H₂O aprisionadas na matriz da sílica (Adam et al., 2013). As bandas

na região do espectro em torno de 1080 cm^{-1} e 808 cm^{-1} pode ser atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, da vibração de $\nu(\text{Si-O-Si})$ (Saad et al., 2018); 971 cm^{-1} é atribuída à vibração Si-OH (Costa, 2017) e em 466 cm^{-1} corresponde a deformação angular $\delta(\text{Si-O-Si})$ (Costa et al., 2014).

Em outra porção do espectro tem-se a confirmação da presença do grupamento amina para o MCM-41-NH₂. Os picos de absorção em 2940 cm^{-1} correspondem a vibração dos grupos CH₂ da cadeia alifática do agente funcionalizante APTES. Na região em torno de 3450 cm^{-1} apresenta uma larga banda devido às moléculas de água adsorvidas, que também podem ser atribuída ao estiramento da ligação $\nu(\text{N-H})$ dos grupos NH₂, as bandas em 1556 e 685 cm^{-1} correspondem, às deformações simétrica e angular dos grupos NH₂, respectivamente, indicando que o grupo amino do APTES foi enxertado com sucesso no MCM-41 (Rahman et al., 2017).

A Figura 4.7 e 4.8 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho para as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições do MCM-41 e do material mesoporoso modificado com os seletores (*R*)-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -fenilglicina (MCM-41-Pirkle) e (*S,S*)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno (MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1), respectivamente.

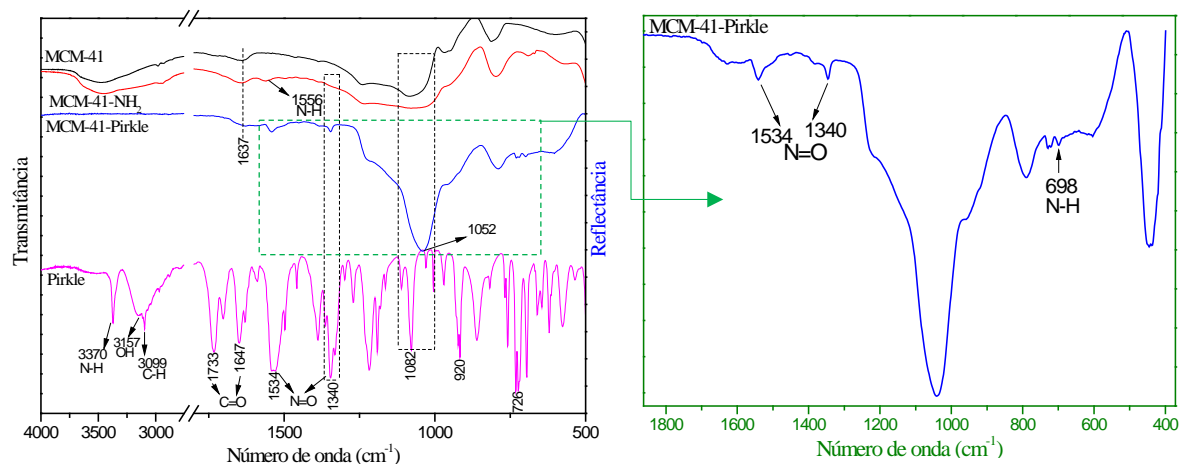


FIGURA 4. 7 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos: MCM-41, MCM-41-NH₂, Pirkle e MCM-Pirkle.

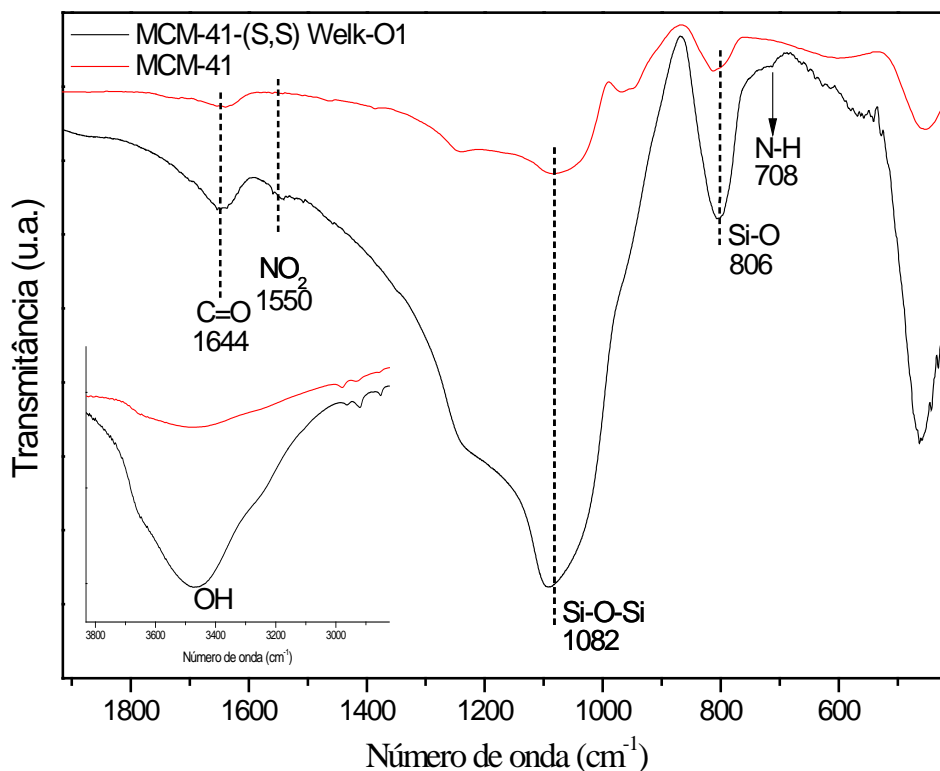


FIGURA 4. 8 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos: MCM-41 e MCM-(*S,S*)-Welk-O[®]1.

Observa-se na Figura 4.7 as bandas em 1534 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} que correspondem às deformações axiais assimétricas e simétricas, respectivamente, referentes aos grupos nitroaromáticos ($-\text{NO}_2$), que também aparecem no MCM-41-Pirkle, comprovando a presença do seletor no material mesoporoso. Além disso, houve aumento da intensidade e deslocamento da banda em 1080 cm^{-1} [estiramento assimétrico $\nu(\text{Si-O-Si})$] para 1052 cm^{-1} . Na Figura 4.8, a banda na região em torno de 3473 cm^{-1} corresponde a vibração de estiramento da ligação $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de H_2O adsorvida na matriz de sílica. Em 1644 cm^{-1} corresponde à absorção do grupo carbonila da amida secundária e a banda na região em torno de 1550 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica referente aos grupos nitroaromáticos ($-\text{NO}_2$) do seletor (*S,S*)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno. O que comprova a presença do seletor no material mesoporoso.

4.2.2- Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C e de ^{29}Si

Nas Figuras 4.9 e 4.10 estão apresentados os espectros de RMN de ^{13}C e de ^{29}Si no estado sólido. Pode-se constatar que o suporte MCM-41 foi de fato impregnado com o organocomposto, APTES.

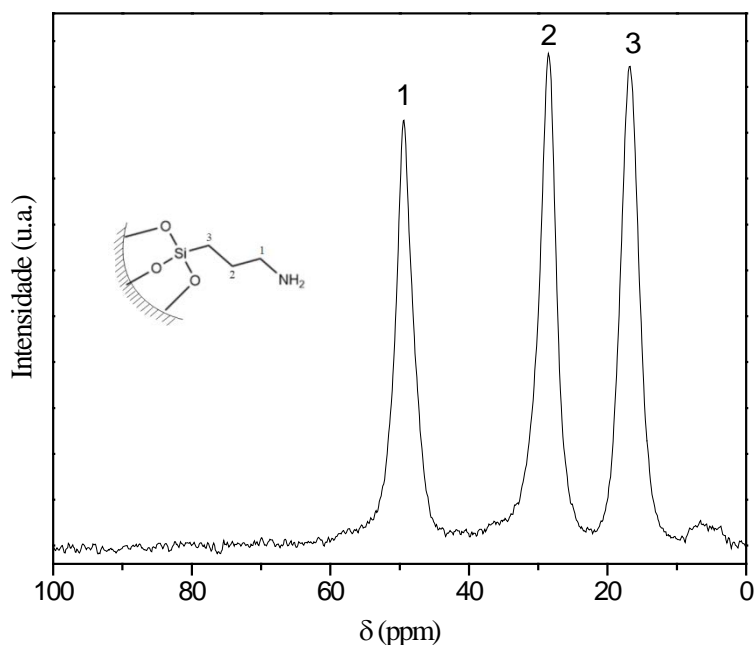


FIGURA 4. 9 – Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C para o MCM-41-NH₂.

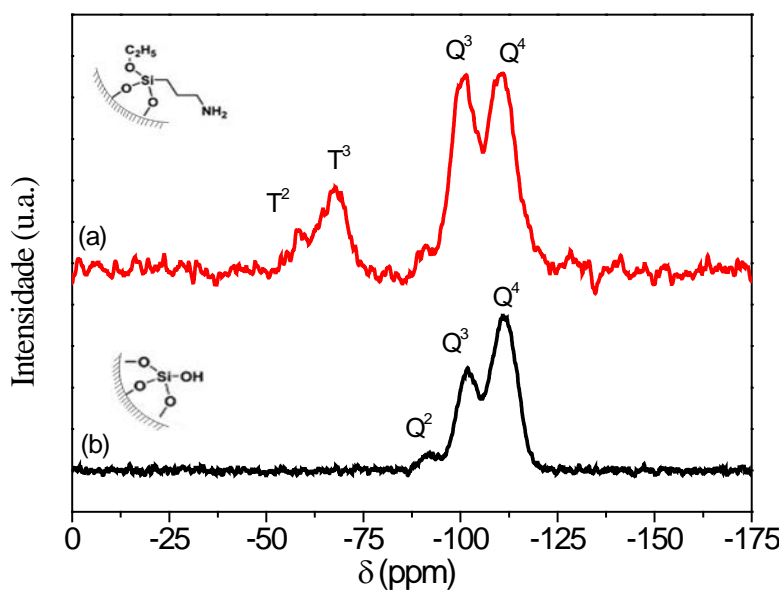


FIGURA 4. 10 – Espectros de RMN-CPMAS de ^{29}Si NMR para o MCM-41 e MCM-41-NH₂.

No espectro ^{13}C RMN-CPMAS de MCM-41-NH₂, foi detectada a presença de três átomos de carbono; C1 (δ 49) o menos blindado, pois está diretamente ligado a um átomo de nitrogênio; C2 (δ 28) e C3 (δ 16) o mais blindado porque está diretamente ligado a um átomo de silício.

Na Figura 4.10, na notação Q^n e T^n , Q representa os átomos centrais de silício tetracoordenado com átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, T indica os átomos de silício centrais covalentemente ligados a átomos de carbono e a conectividade de outras unidades de Q ou T na segunda esfera de coordenação (Dorst, 2018). Na Figura 4.7 (b) os sítios: Q^2 [$\text{SiO}_2(\text{OH})_2$] a -90 ppm, Q^3 [$\text{SiO}_3\text{-OH}$] a -101 ppm e Q^4 [SiO_4] a -110 ppm. No espectro de MCM-41-NH₂ (Figura 4.7. (a)) indicou a ausência dos locais Q^2 e mostrou a presença de locais T^n : em - 58 ppm locais T^2 [$\text{C-Si}(\text{OSi})^2\text{OH}$] e em - 69 ppm, locais T^3 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_3$], além dos locais Q^3 e Q^4 em -101 e -110 ppm, respectivamente, confirmando a presença do grupo aminopropil ligado covalentemente (Mello et al., 2011). A presença de grupos silanóis livres (locais Q^3), no espectro MCM-41-NH₂ da Figura 4.10 (a), indica a funcionalização incompleta do material mesoporoso com os grupos amino.

4.2.3- Análise Elementar

O resultado de análise elementar do material corrobora com o espectro de infravermelho, indicando que houve a funcionalização do material mesoporoso MCM-41. Segundo Santos (2012) a organofuncionalização do MCM-41 pode suceder de forma completa ou parcial, a funcionalização ocorre de forma completa se houver a saída de três moléculas de metanol para cada molécula de APTES no meio reacional (Santos, 2012).

A análise elementar do MCM-41-NH₂ indica a presença de material orgânico na superfície e nos poros. Foram obtidos 9,51; 1,49 e 2,82% para C, H e

N, respectivamente. A determinação do grau de funcionalização do agente silano (APTES) foi baseado na análise de nitrogênio, obtendo $2,01 \text{ mmol.g}^{-1}$ de nitrogênio por grama de material, valor acima que obtido por Inforzato (Inforzato, 2013).

A análise elementar do MCM-41-Pirkle e MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 indica a presença de moléculas orgânicas na superfície e nos poros, isto é, seletos quirais ligados ao material mesoporoso. Foram obtidos 9,50; 2,71 e 3,29 % para C, H e N e 2,06; 0,53 e 0,16 % para C, H e N, respectivamente. Para o MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 os valores foram abaixo do esperado, visto que está análise foi feita em outro equipamento: Analizador Elemental Carlo Erba 1108, pelo Servicio de Análisis Elemental - CACTI Vigo- Espanha.

4.2.4- Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 4.11 contém as curvas TGA/DTGA obtidas para CCA, materiais mesoporosos (MCM-41 e MCM-41-NH₂). Na Figura 4.12 contém as curvas TGA/DTGA obtidas para MCM-41-Pirkle e MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.

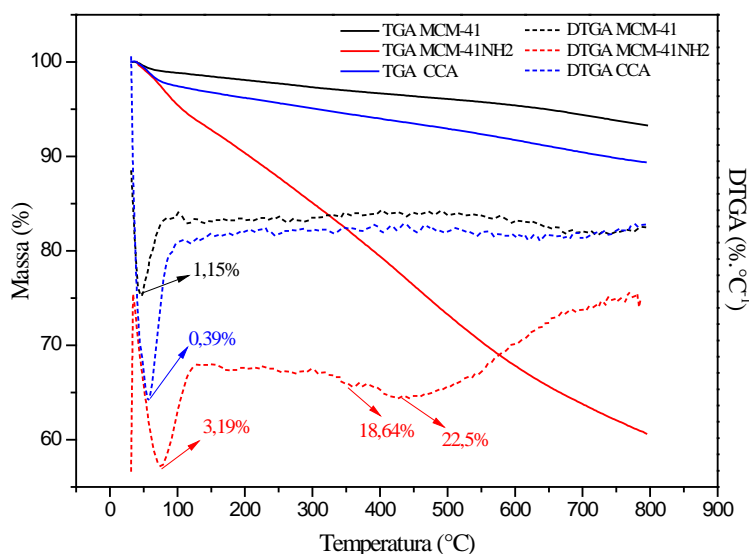


FIGURA 4. 11 – Curvas TGA/DTGA obtidas para CCA, materiais mesoporosos (MCM-41 e MCM-41-NH₂).

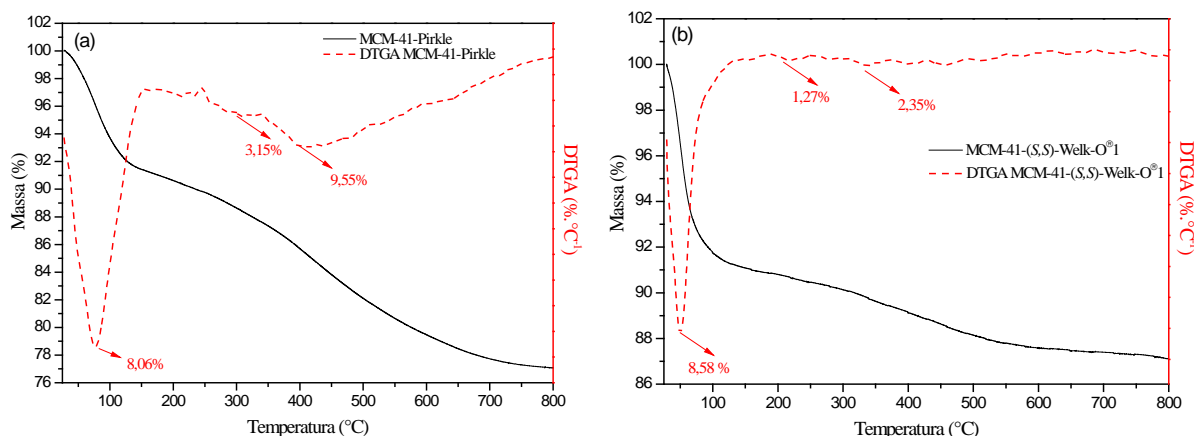


FIGURA 4. 12 – Curvas TGA/DTGA obtidas para MCM-41-Pirkle e MCM-41-(S,S)-Welk-O[®]1.

Analisando as curvas de TGA/DTGA para o MCM-41 e CCA é possível verificar que estes materiais apresentam apenas um evento de perda de massa localizado na faixa de temperatura entre 31–118 °C e 31–103 °C, atingindo um máximo em 49 °C e 58 °C, respectivamente, o qual é atribuído à eliminação de água e de solventes residuais fisicamente adsorvidos, que de modo respectivo representou uma perda de massa de 1,15% e 0,39%.

As curvas de TGA/DTGA para o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ evidenciaram três eventos de perda de massa, o primeiro, localizado na faixa de temperatura entre 34–136 °C, com um máximo de 82 °C é atribuído à eliminação de água e, principalmente, de solventes residuais fisicamente adsorvidos ao material mesoporoso funcionalizado. O segundo evento ocorre entre 317–377 °C, com um máximo de degradação em 366 °C e uma perda de massa de 18,64% que pode ser atribuída à decomposição da amina proveniente dos grupos amino-propil do APTES ancorada as paredes dos poros do material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂. Finalmente, o terceiro evento foi observado na faixa entre 380–676 °C, atingindo um máximo em 437 °C com uma perda de massa de 22,5%, na qual é atribuída a desidroxilação de grupos silanois adjacentes resultantes das ligações dos grupos siloxanos situados nos

poros do MCM-41-NH₂, isso porque o surfactante foi removido nos estágios finais da síntese (Ebrahimi-Gatkash et al., 2017).

Na Figura 4.12 (a) é possível observar três eventos, no qual a temperatura de decomposição do primeiro evento atingiu um T_{max} em 78,7 °C o que representou uma perda de massa de 8,06 %, podendo ser atribuído à eliminação de água e solventes residuais fisicamente adsorvidos ao material mesoporoso. A segunda etapa de decomposição atingiu um T_{max} em 290 °C. A terceira etapa ocorreu com um T_{max} de decomposição em 402 °C, tendo uma perda de massa de 9,55%. Estas duas ultimas etapas podem ser atribuídas ao (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina, conforme os resultados de TGA obtidos anteriormente e também relatados por Coelho de Souza, E. C.(Coelho De Souza, E.C. 2008). A massa residual, com as análises realizadas até 800°C, ficou em torno de 77%.

Na Figura 4.12 (b) ocorre um primeiro evento de decomposição com um T_{max} em 51,7 °C o que representou uma perda de massa de 8,58 %. A segunda etapa de decomposição atingiu um T_{max} em 226 °C. A terceira etapa ocorreu com um T_{max} de decomposição em 349 °C. Estas três etapas de decomposição podem estar associadas ao composto quiral (*S,S*)-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno. A massa residual foi de 87%.

Na Tabela 4.2 estão compilados todos os dados obtidos das curvas de TGA/DTGA para CCA e para os materiais mesoporosos.

TABELA 4. 2 – Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para CCA e para os materiais mesoporosos.

Amostra	% Massa (100 °C)	T _{máx} (DTGA) (°C)			Resíduo (%)
CCA	97,45	58,4			89,35
MCM-41	98,84	49,4			93,30
MCM-41-NH ₂	95,46	82,7	366,8	437	60,61
MCM-41-Pirkle	93,70	78,7	290	402	77,04
MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O®1	92,00	51,7	226	349	87,12

4.2.5- Adsorção de Nitrogênio

Na Figura 4.15 estão apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para MCM-41, MCM-41-NH₂, MCM-41-Piracle, MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1, respectivamente.

De acordo com a IUPAC a maioria dos sólidos segue a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes (Figura 4.13), isotermas do tipo IV e “loop” de histerese tipo H tipo I a baixa pressão relativa são perfis de materiais mesoporosos MCM-41 com distribuições de tamanho uniformes (Costa et al., 2013). Como se pode observar na Figura 4.13 na isoterma do tipo IV há uma cobertura de uma monocamada no início, enquanto que no segundo degrau de adsorção caracteriza a adsorção na faixa dos mesoporosos. Geralmente esse tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, isto é, a isoterma apresenta caminhos distintos para a adsorção e dessorção (Santos, 2012).

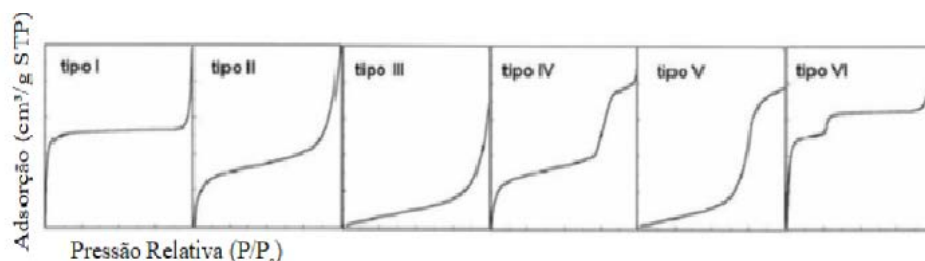


FIGURA 4. 13 – Classificação das isotermas segundo a IUPAC (Santos, 2012).

Na Figura 4.14 estão apresentados os quatro tipos para histereses encontradas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P₀ de 0 a 1. As histereses do tipo I e II são características de materiais sintetizados a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais ou materiais com sistema de poros cilíndricos. Em ambos, podem apresentar tamanho uniforme de poros, H Tipo I, ou tamanho não uniforme, H Tipo II. As histereses do tipo II e IV apresentam poros de diferentes geometrias, geralmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas, tais como: pratos ou partículas

cúbicas, com tamanho uniforme (H Tipo III) e não uniforme (H Tipo IV)(Santos, 2012).

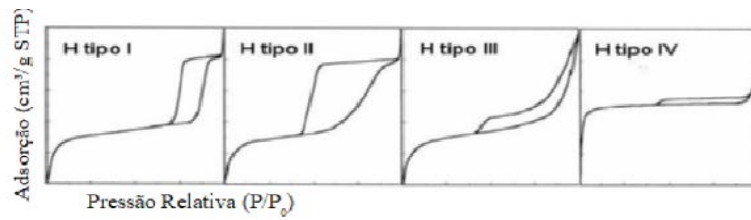


FIGURA 4. 14 – Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio (Santos, 2012).

Como é possível verificar na Figura 4.15 as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do MCM-41 e do MCM-41 com as modificações correspondem a uma típica característica isotérmica do tipo IV de um material mesoporoso e histerese do tipo HI de materiais com distribuição uniforme de poros segundo classificação da IUPAC.

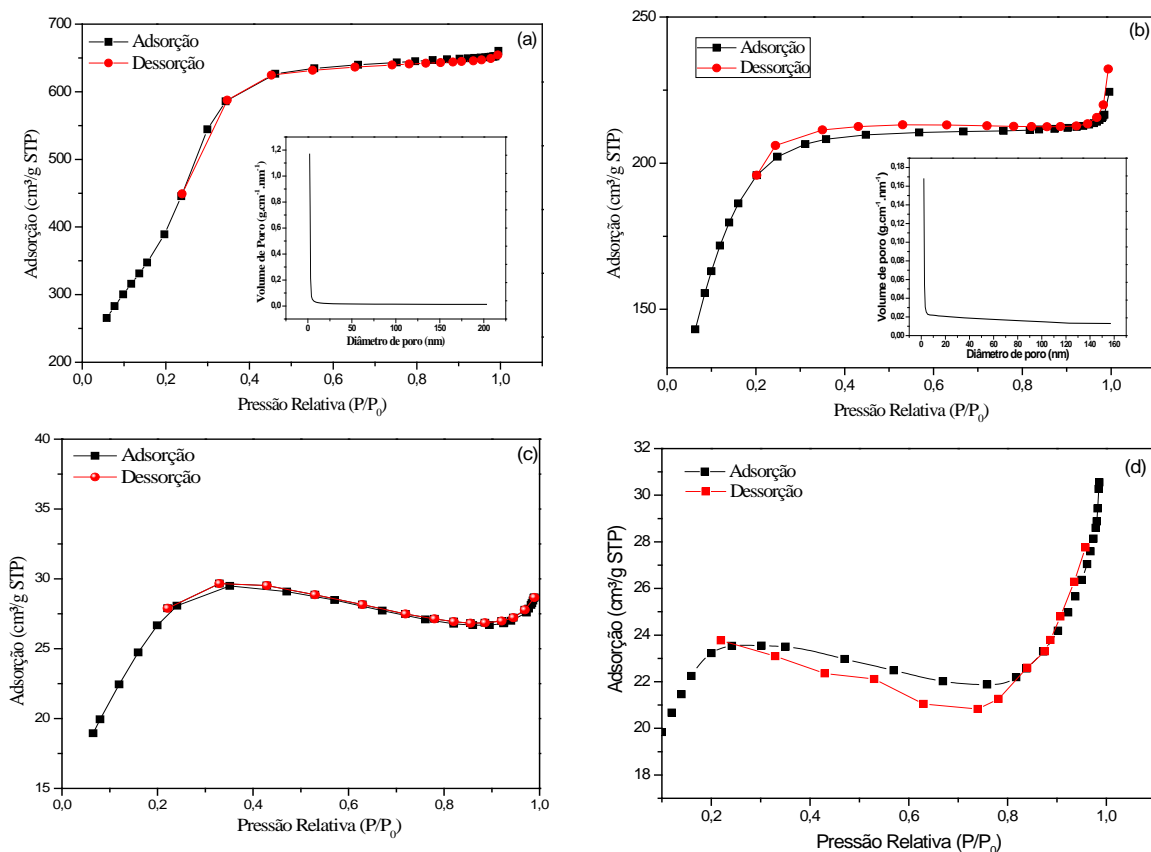


FIGURA 4. 15 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso (a)MCM-41; (b) MCM-41-NH₂; (c) MCM-41-Pirkle; (d) MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®] 1.

A Tabela 4.3 contém os dados das propriedades texturais e estruturais (área superficial, volume de poros, volume de poros total, diâmetro de poros e tamanho de poro médio) para os materiais MCM-41, MCM-41-NH₂, MCM-41-Pirkle, MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.

TABELA 4. 3 – Propriedades texturais e estruturais dos materiais mesoporosos sintetizados.

Amostras	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _T (cm ³ .g ⁻¹)	D _{BJH} (nm)
MCM-41	1477	1,009	2,401
MCM-41-NH ₂	729	0,334	2,572
MCM-41-Pirkle	101	0,109	1,727
MCM-41-(S,S)-Whelk-O [®] 1	84	0,045	2,148

S_{BET}: área superficial; V_T: volume total de poro; D_{BJH}: diâmetro de poro;

O MCM-41 apresentou uma área superficial de 1009 m².g⁻¹ e diâmetro médio dos poros de 2,4 nm. Pode-se verificar que a área de superfície, volume total de poros e diâmetro dos poros diminuiu após a funcionalização do MCM-41 com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano indicando que de fato os mesoporos foram preenchidos com APTES. Os valores estão próximos ao reportados por Ebrahimi-Gatkash et al.(Ebrahimi-Gatkash et al., 2017). Verifica-se a mesma tendência de diminuição de volume total e diâmetro dos poros após a inserção dos seletores quirais (Pirkle e (S,S)-Whelk-O[®]1), o que indica o preenchimento dos poros por estas moléculas.

4.2.6- Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e de Transmissão (TEM)

As imagens obtidas para o material mesoporoso MCM-41-Pirkle MEV estão apresentadas na Figura 4.16 Observa-se que o material mesoporoso

apresentou aglomeração de algumas partículas (Figura 4.16a), uma típica característica da família M41S (Costa et al., 2017; Liu et al., 2020). A inserção do seletor Pirkle reduziu a aglomeração de partículas (Figura 4.16b).

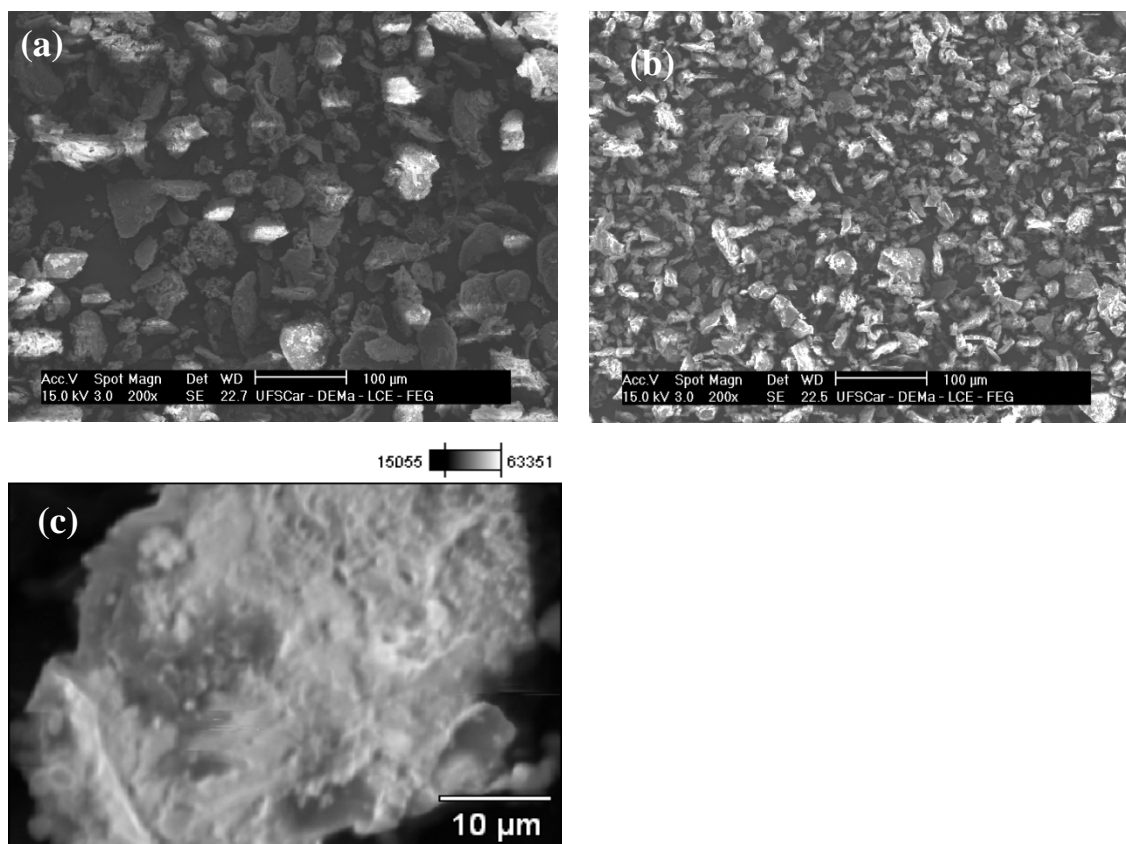


FIGURA 4. 16 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas dos materiais mesoporosos (a) MCM-41, (b) MCM-41-Pirkle e (c) MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.

As imagens TEM obtidas para as matrizes mesoporosas MCM-41, MCM-41-Pirkle e MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 estão apresentadas na Figura 4.17. Observa-se que a morfologia de MCM-41 mostrou ser altamente porosa com pequenos grânulos irregulares. A inserção dos seletores Pirkle e Whelk-O[®]1 não alteraram a morfologia do material mesoporoso. No entanto, não foi possível visualizar a mesoestrutura ordenada bem definida e a estrutura hexagonal como no trabalho de Adam e Kueh, 2014 (Adam e Kueh, 2014). Mas foi possível comprovar sua mesoestrutura por meio da análise de adsorção de N₂.

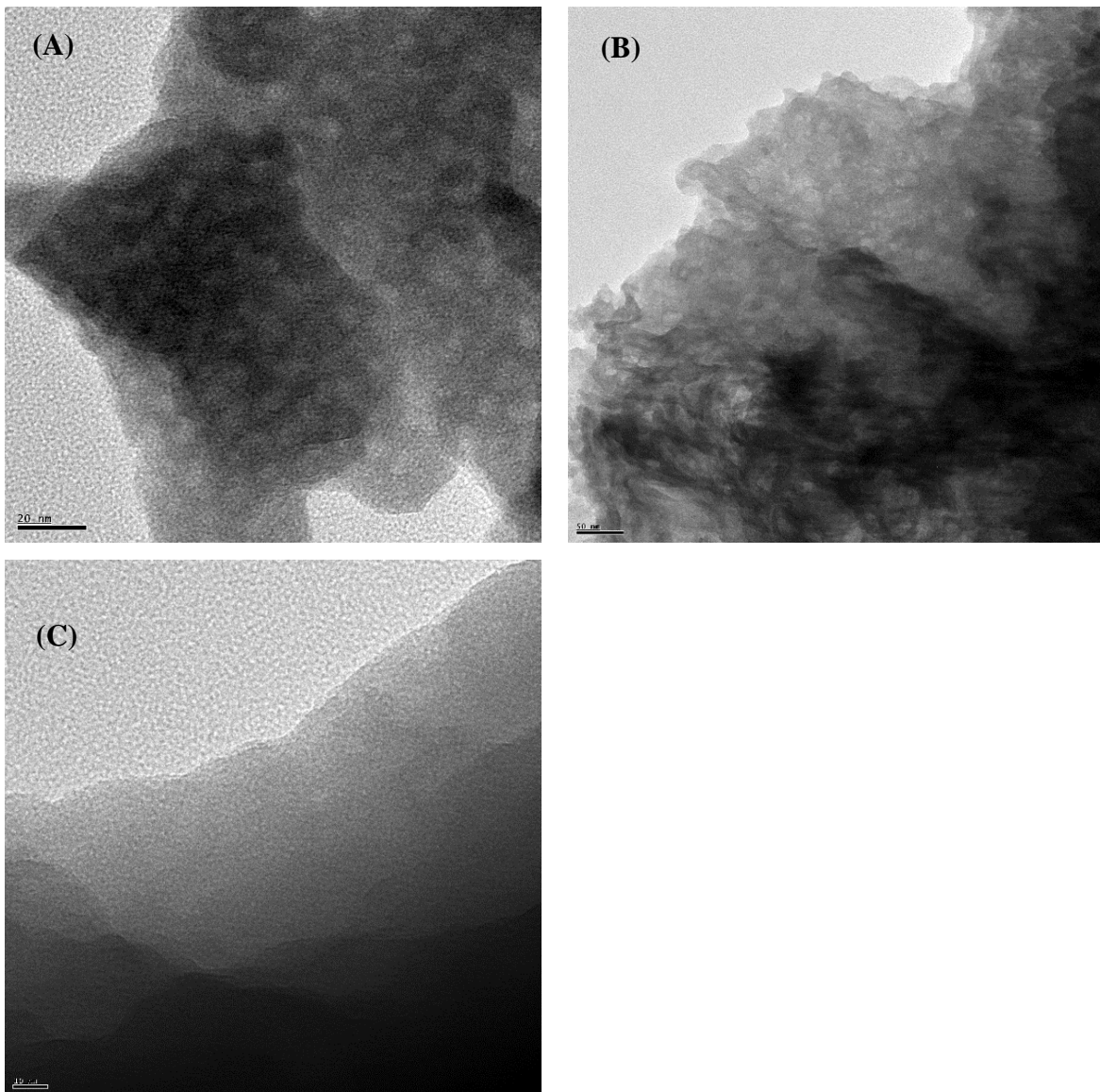


FIGURA 4. 17 – Microscopia eletrônica de transmissão obtidas dos materiais mesoporosos (a) MCM-41 (20 nm), (b) MCM-41-Pirkle (50 nm) e (c) MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (10 nm).

A Tabela 4.4 e a Figura 4.18 contém os resultados das composições químicas dos materiais mesoporosos obtidos nas análises de MEV-EDS. Pode-se observar que os principais componentes do MCM-41 são Si e O, porém, é possível verificar o surgimento do conteúdo de N para o MCM-41-Pirkle, devido à funcionalização deste material com (*R*)- (3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina.

TABELA 4. 4 – MCM-41, MCM-41-NH₂ e MCM-41-Pirkle determinado por MEV-EDS.

Amostras	Analito (%)		
	O	Si	N
MCM-41	42,76	57,24	-
MCM-41-NH ₂	48,51	50,37	-
MCM-41-Pirkle	18,56	36,07	4,14
MCM-41-(S,S)-Whelk-O [®] 1	71	120	-

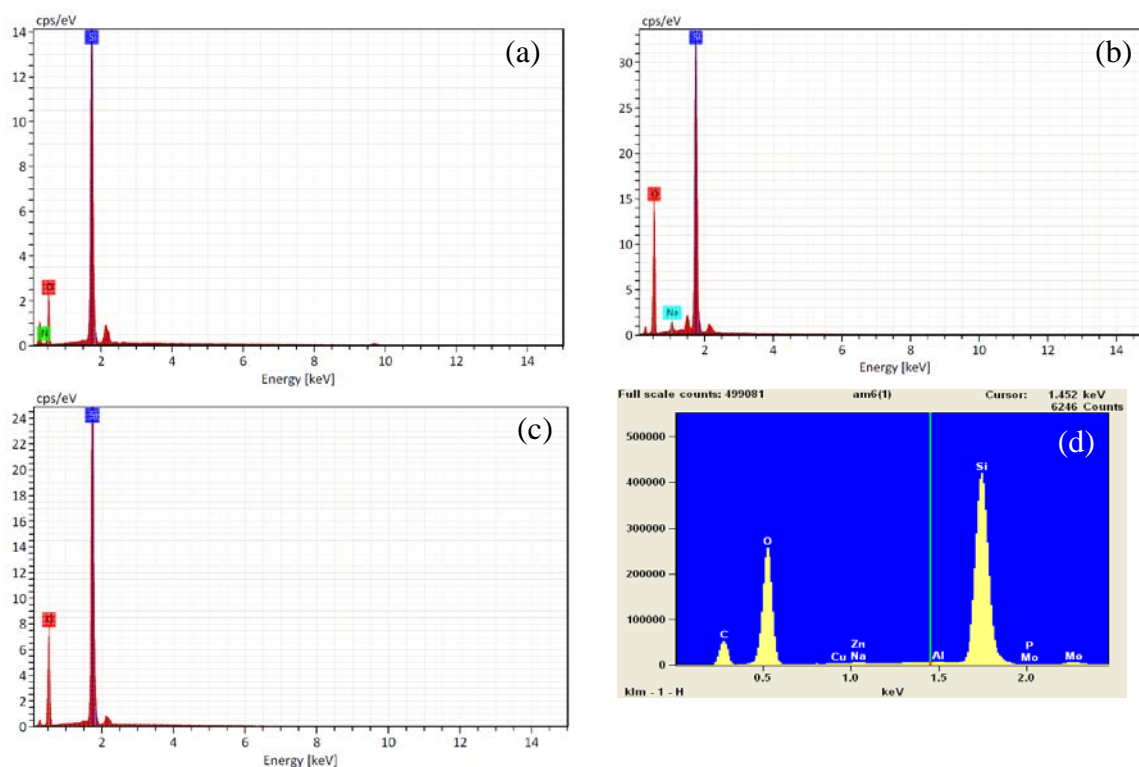


FIGURA 4. 18 – Imagens de EDS das análises de MEV-EDS obtidas dos materiais mesoporosos: (a) MCM-41-Pirkle, (b) MCM-41-NH₂, (c) MCM-41 e (d) MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.

4.2.7- Difratometria de raios-X

A Figura 4.19 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos da CCA, dos materiais mesoporosos MCM-41, MCM-41-NH₂ sintetizados.

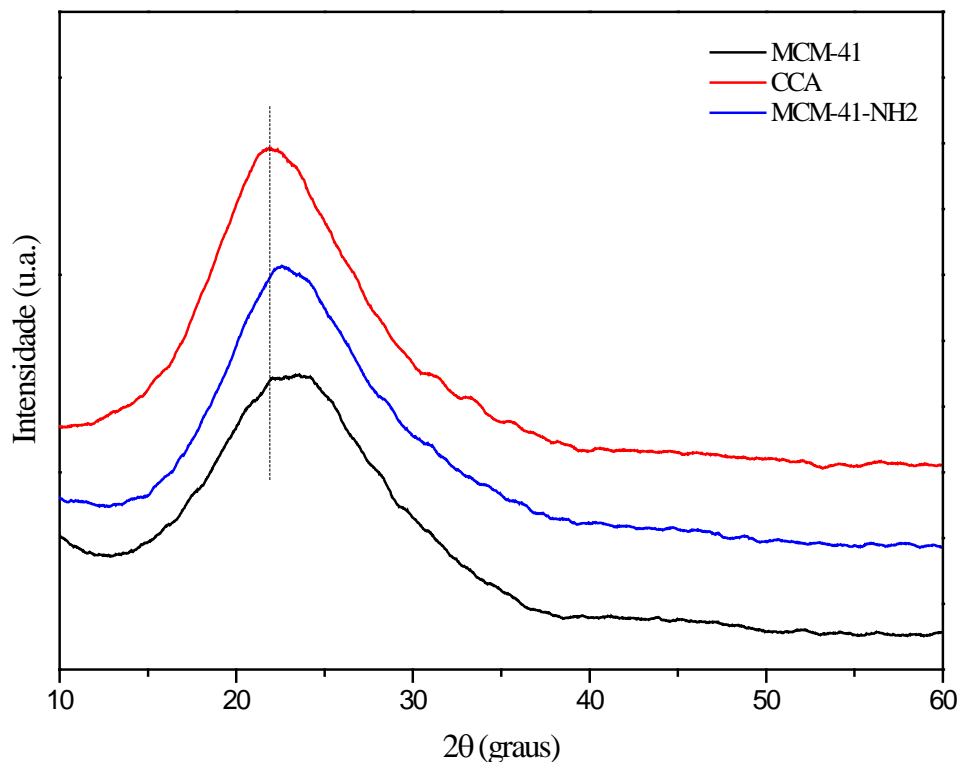


FIGURA 4. 19 – Difratoogramas de raios-X das cinzas das cascas de arroz e do material mesoporoso antes e após a funcionalização.

Ao avaliar a Figura 4.19, é possível verificar que os materiais mesoporosos sintetizados exibiram um único pico de difração, o qual é atribuído ao halo amorfo proveniente da fonte de sílica amorfa utilizada nas sínteses desses materiais, pois estes foram sintetizados a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) da variedade agulhinha, o mesmo é possível observar para a sílica comercial antes e após a funcionalização.

Observa-se no pico correspondente ao halo amorfo uma pequena variação entre o valor do ângulo de difração para cada material mesoporoso sintetizado, sendo que os valores dos ângulos encontrados na faixa 2θ ($^{\circ}$) estão em torno de 21,9 (CCA); 22,7 (MCM-41); 23,4 (MCM-41-NH₂).

4.2.8- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

Para estudar a ligação química dos materiais mesoporosos, foi realizada a análise de XPS. A Figura 4.20 apresentam os espectros de XPS do MCM-41, MCM-41-NH₂, MCM-41-Pirkle e MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1. Dois sinais XPS característicos para oxigênio e silício foram observados em espectros XPS para todas amostras. No entanto, para o MCM-41-NH₂ e MCM-41-Pirkle, um pico de emissão em aproximadamente 398 eV e em 283 eV, que foi atribuído a N1s e ao C1s, referente ao grupo etilindiamina adicionado ao MCM-41-NH₂ e ao grupo amida presente no seletor quiral Pirkle do MCM-41-Pirkle. Para o MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1, um pico de emissão em aproximadamente 399 eV e em 283 eV, foi atribuído a N1s e ao C1s, referente ao grupo amida presente no seletor quiral (*S,S*)-Whelk-O[®]1.

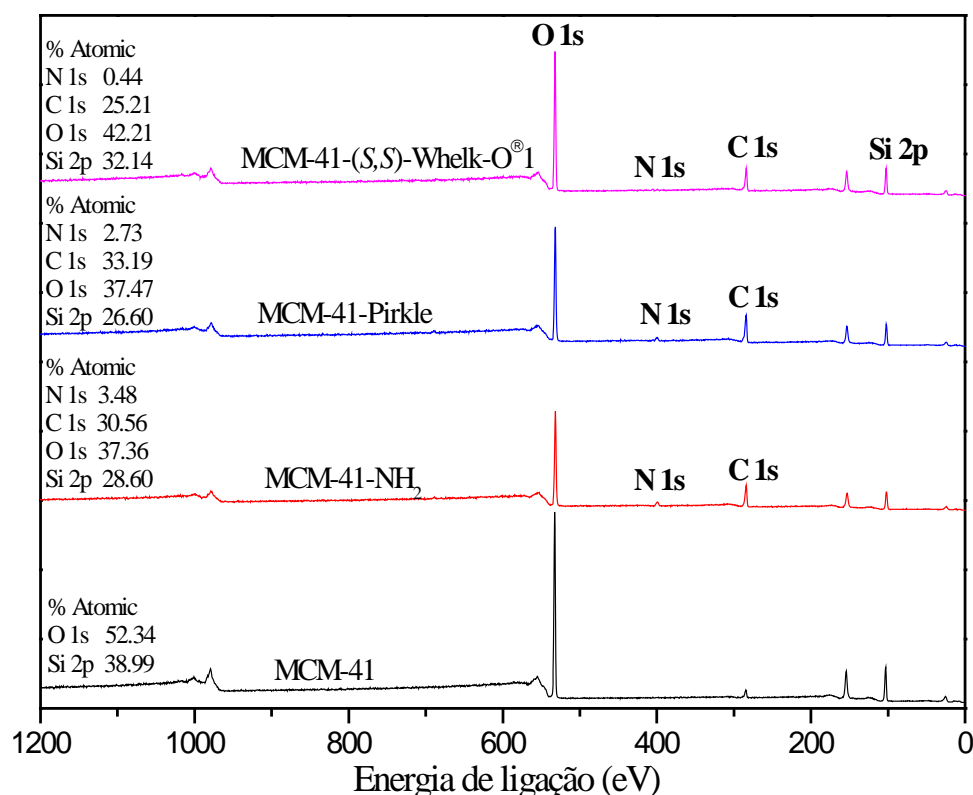


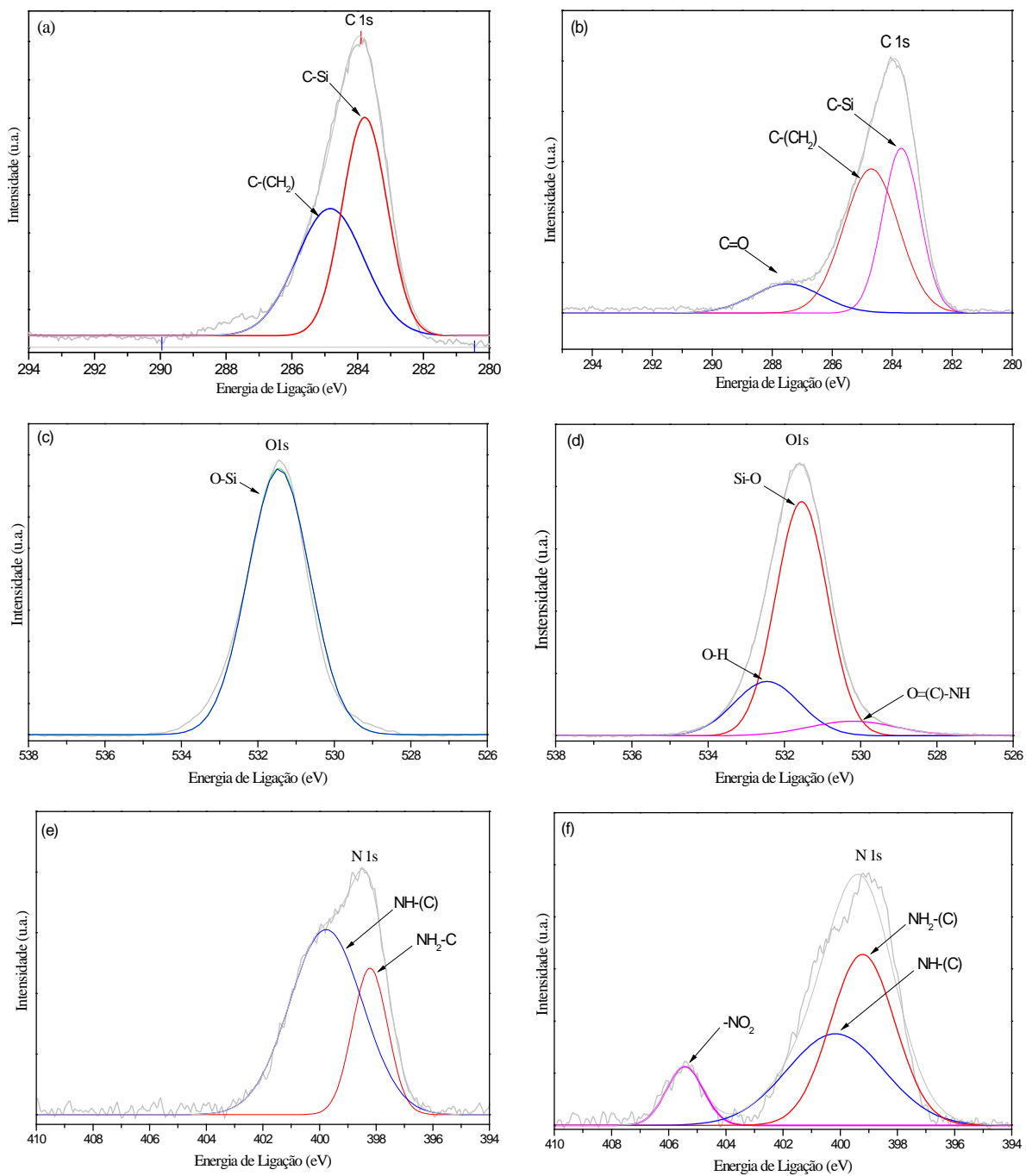
FIGURA 4. 20 – Espectros de XPS de varredura ampla dos materiais mesoporosos.

A Figura 4.21 (a) apresenta o espectro do nível central C1s do MCM-41-NH₂, contém um componente de pico principal em uma energia de ligação de 284,82 eV, associada à ligação C-C, e um componente menor com energia de ligação em 283,79 eV, atribuídos aos grupos carbono-silício (He, Y. et al., 2019; Ruiz-Cañas et al., 2020). A Figura 4.21 (b) apresenta o espectro do nível central C1s do MCM-41-Pirkle, sinais distintos atribuídos aos grupos funcionais pertencentes ao seletor tipo Pirkle são identificados. As espécies contendo carbono identificadas foram C-C em 284,69 eV, C-Si em 283,70 eV, e C=O em torno de 287,51 eV (He, Y. et al., 2019; Ruiz-Cañas et al., 2020).

A Figura 4.21 (c) e (d) apresentam os espectros intensivos de O1s do MCM-41-NH₂ e MCM-41-Pirkle, respectivamente. Para o MCM-41-NH₂ o pico observado na energia de ligação em 531,45 eV foi atribuído a ligação covalente com o silício. O pico O1s referente ao MCM-41-Pirkle ao ser deconvoluído, apresentou dois picos, sendo um deles correspondente ao grupo amida do seletor tipo Pirkle. Os picos foram observados nas energias de ligação em 532,45 eV; 531,54 eV e 530,20 eV associado a ligações do tipo O-H; O-Si e O=C-NH, respectivamente (Burg et al., 2002; Chaudhuri, Dash e Sarkar, 2016; Chaudhuri, Gupta e Dash, 2018; Huang et al., 2021; Ruiz-Cañas et al., 2020).

A Figura 4.21 (e), o pico N1 s em 400 eV é atribuído ao átomo de nitrogênio referente ao grupo C-N e o pico em torno de 398,22 eV é atribuído ao grupo C-NH₂, referente ao APTES do MCM-41-NH₂ (Liu et al., 2018; Ruiz-Cañas et al., 2020; Yang et al., 2018). O espectro da Figura 4.21 (f) tem um pico distinto adicional correspondente a grupos nitro em 405,43 eV, pertencente ao seletor quiral tipo-Pirkle, comprovando sua ligação no MCM-41-Pirkle (Sugimura et al., 2011). As energias de ligação em 399,21 eV e 400,17 eV, correspondem a C-NH₂ e C-N respectivamente (Liu et al., 2018; Ruiz-Cañas et al., 2020; Yang et al., 2018).

Para o Si 2p de MCM-41-NH₂ e MCM-41-Pirkle (Figura 4.21 (g) e (h)) o espectro de Si 2p pode ser Si-C em 102,04 eV e 102,25 eV, respectivamente (He, Y. et al., 2019; Ruiz-Cañas et al., 2020).



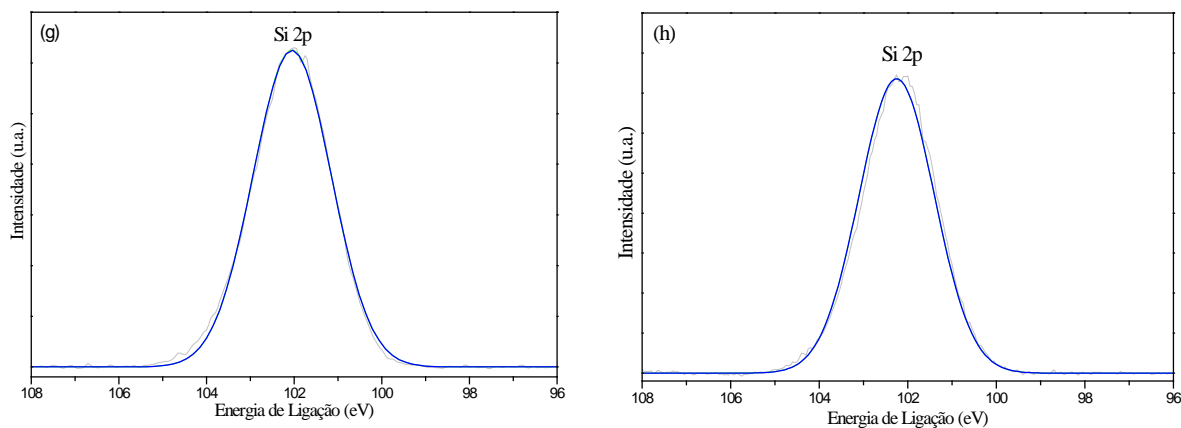


FIGURA 4. 21 – Espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios X de alta resolução (XPS): (a) C1s do MCM-41-NH₂, (b) C1s do MCM-41-Pirkle, (c) O1s do MCM-41-NH₂, (d) O1s do MCM-41-Pirkle, (e) N1s do MCM-41-NH₂, (f) N1s do MCM-41-Pirkle, (g) Si2p do MCM-41-NH e (h) Si2p do MCM-41-Pirkle.

O espectro C1s do MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (Figura 4.22 (a)), contém um pico em uma energia de ligação de 285,00 eV, associada à ligação C-C, e um componente de menor com energia de ligação em 283,68 eV, atribuídos à ligação Si-C. O pico observado em torno de 287,02 eV foi atribuído ao grupo C=O, pertencente ao seletor tipo (*S,S*)-Whelk-O[®]1 (He, Y. et al., 2019; Ruiz-Cañas et al., 2020).

O pico O1s referente ao MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (Figura 4.22 (b)) ao ser deconvoluído, apresentou um pico de energia de ligação em 531,80 eV atribuído a ligação covalente com o silício, outro pico correspondente ao grupo amida do seletor quiral com energia de ligação em 530,67 eV e outro o pico em 532,9 eV associado a ligações do tipo O-H (Burg et al., 2002; Chaudhuri, Dash e Sarkar, 2016; Chaudhuri, Gupta e Dash, 2018; Huang et al., 2021; Ruiz-Cañas et al., 2020).

A Figura 4.22 (c), o pico N1 s em 399,09 eV é atribuído ao átomo de nitrogênio referente ao grupo C-N e o pico em torno de 405,44 eV é atribuído ao grupo nitro, pertencente ao seletor quiral (*S,S*)-Whelk-O[®]1, comprovando sua

ligação no MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (Liu et al., 2018; Ruiz-Cañas et al., 2020; Sugimura et al., 2011; Yang et al., 2018)

Para o Si 2p de MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (Figura 4.22 (d)) o espectro de Si 2p apresenta energia de ligação em 102,54 eV associado a ligação Si-C (He, Y. et al., 2019; Ruiz-Cañas et al., 2020).

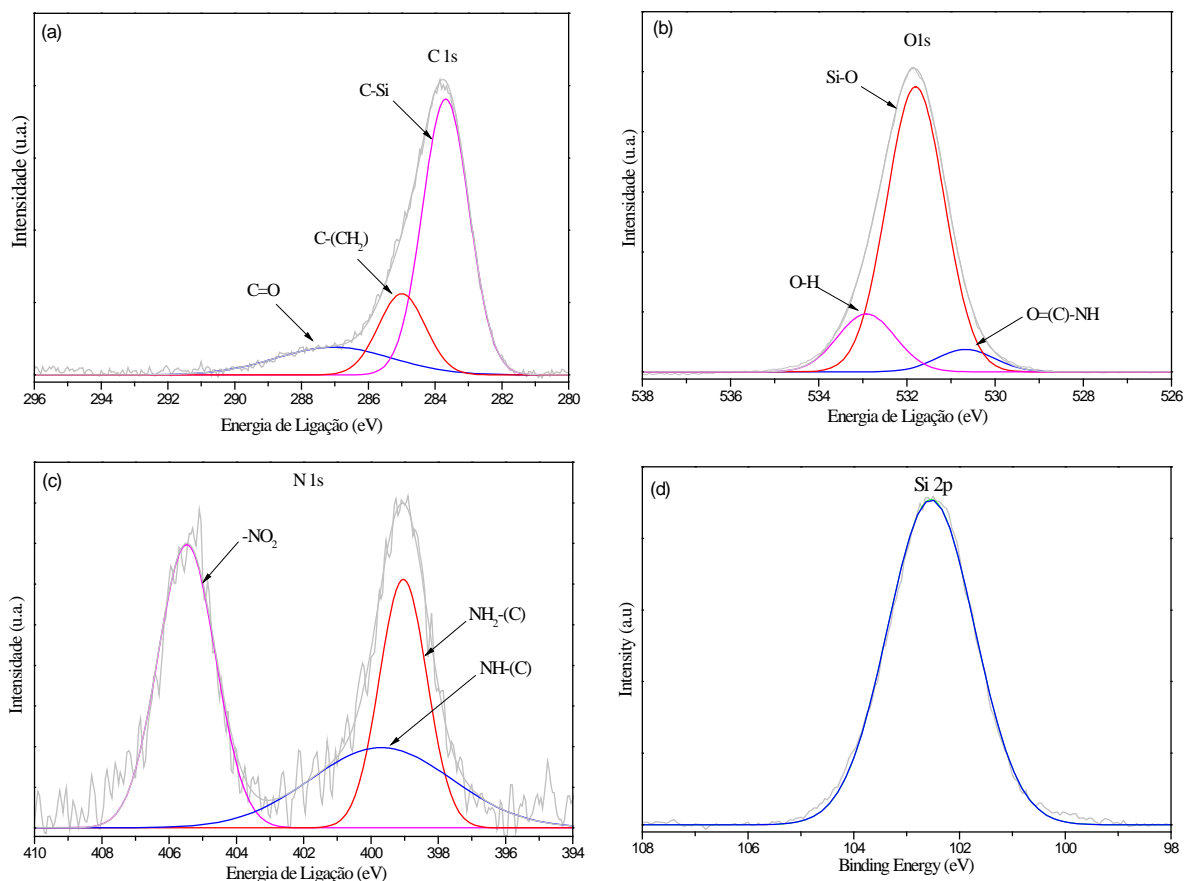


FIGURA 4. 22 – Espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios X de alta resolução (XPS): (a) C1s do MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1, (b) O1s do MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1, (c) N1s do MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 e (d) Si2p do MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.

4.3- Caracterização das membranas poliméricas

4.3.1- Ressonância magnética nuclear ^1H -RMN.

Nas Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 estão representados os espectros de ^1H - RMN (DMSO-d_6) para PES, PES após sulfonação (SPES), PES após a modificação química com etilenodiamina (SPES- NH_2) e após a introdução da molécula (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina (SPES-Pirkle) respectivamente.

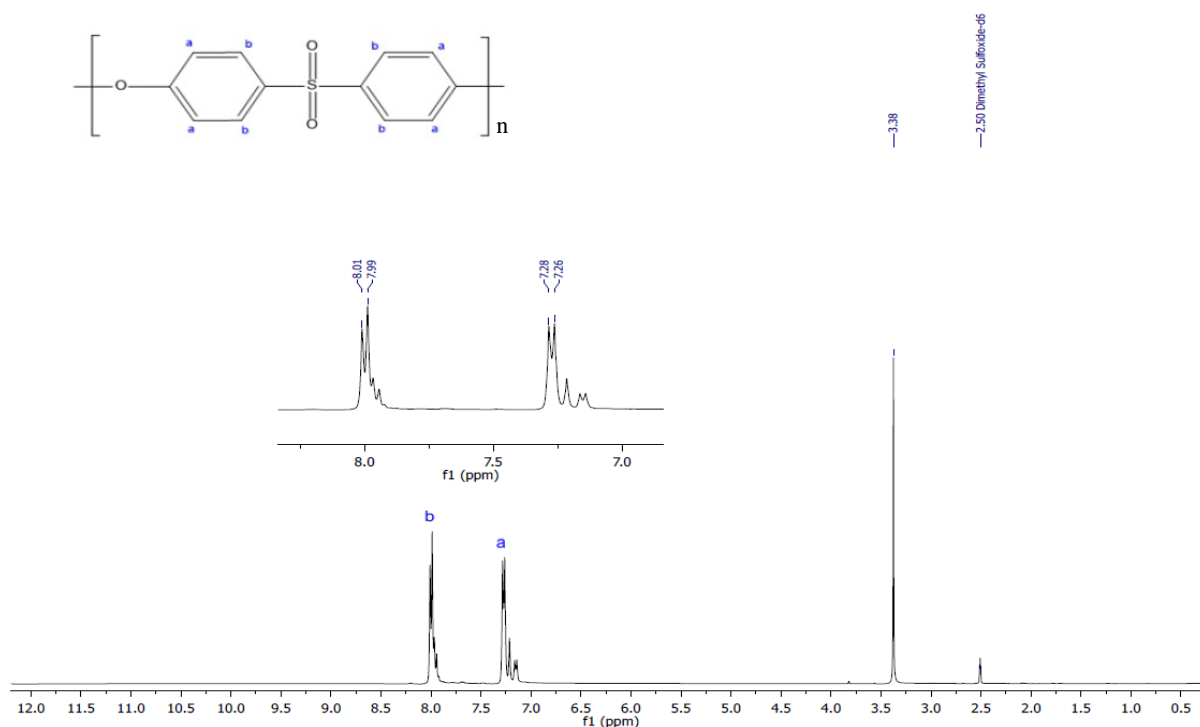


FIGURA 4. 23 – Espectro ^1H -RMN do poli(éter sulfona) – PES.

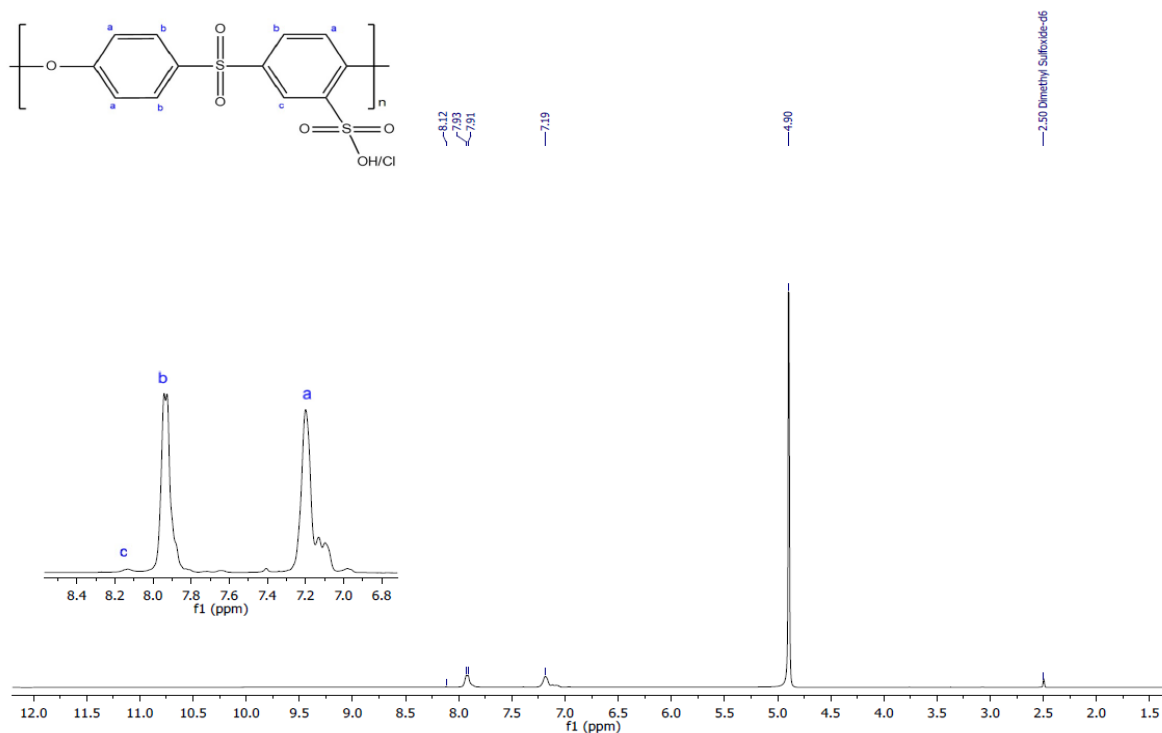


FIGURA 4. 24 – Espectro ^1H -RMN do poli(éter sulfona) sulfonado – SPES.

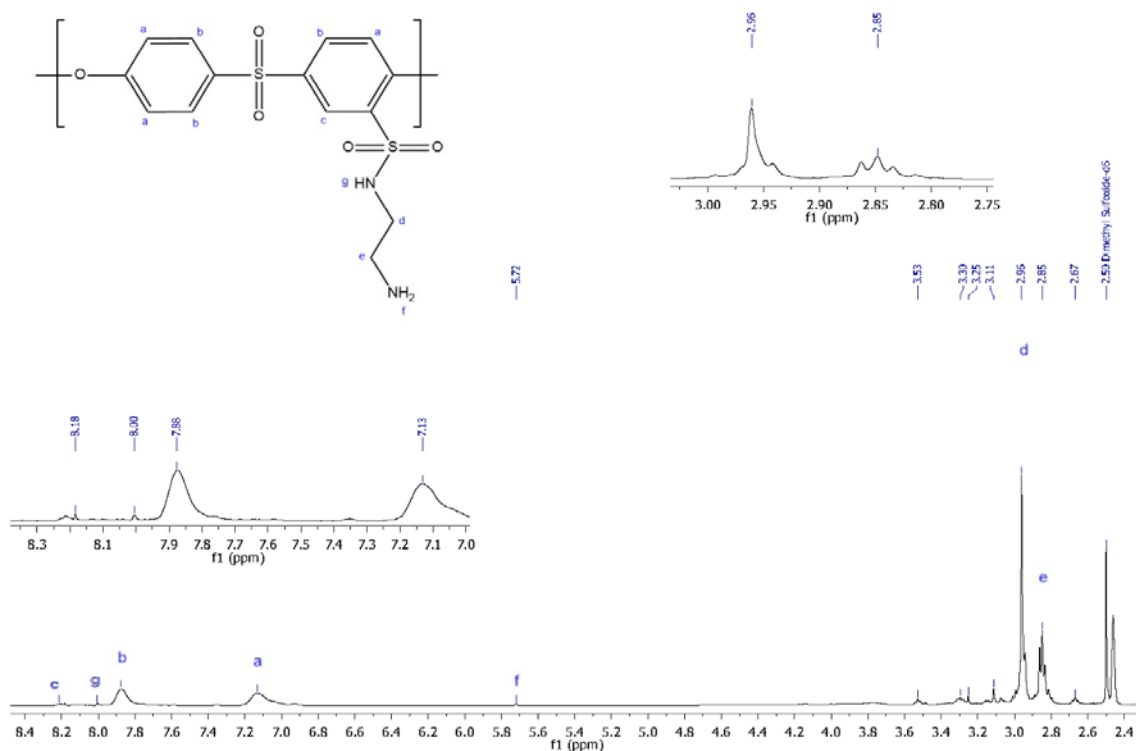


FIGURA 4. 25 – Espectro ^1H -RMN do poli(éter sulfona) modificada com etilendiamina SPES-NH₂.

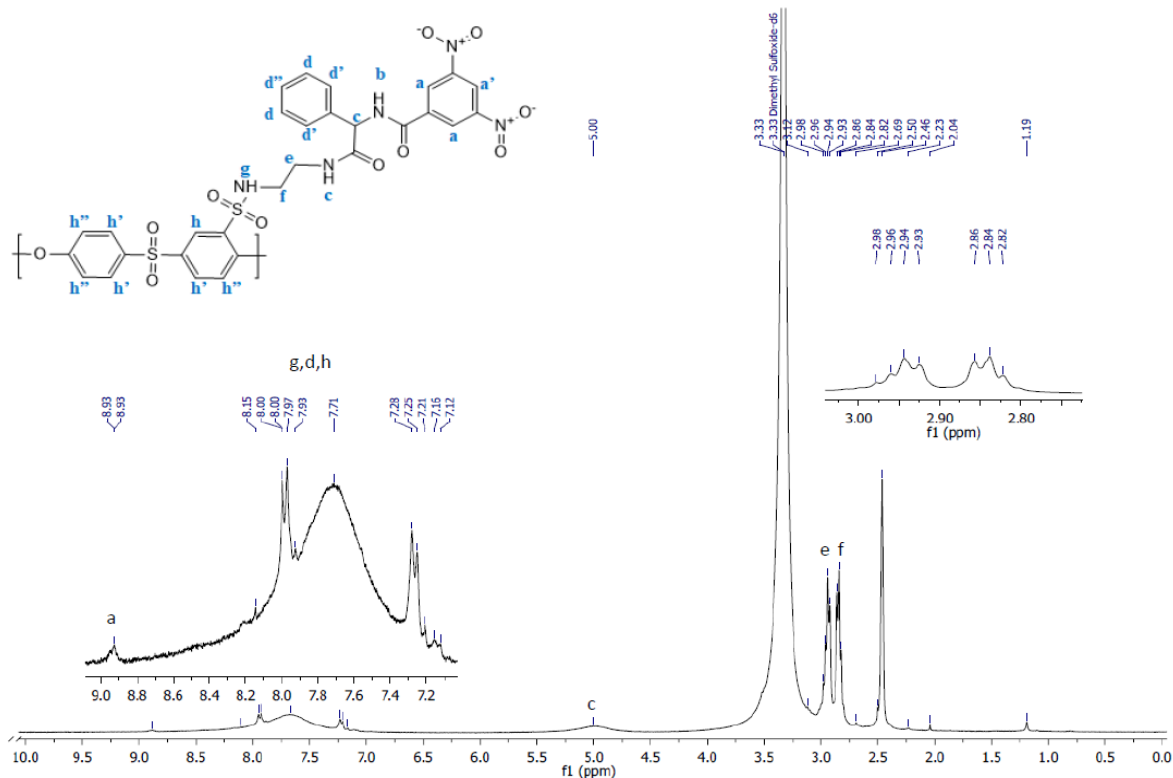


FIGURA 4. 26 – Espectro ^1H -RMN do poli(éter sulfona) modificada com (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina (SPES-Pirkle).

Os deslocamentos químicos observados para os espectros de ^1H para o PES e para SPES obtidos estão em concordância com os valores reportados por Bai et al. (Bai et al., 2010), conforme segue:

PES: ^1H RMN(400 MHz, DMSO- d_6) δ 8,00 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 7,27 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H), 3,38 (s, 1H). SPES: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8,12 (s, 1H), 7,90 (d, 3H), 7,19 (d, 3H). Para o PES verifica-se que os sinais em torno de $\delta = 7,19$ e $\delta = 7,92$ ppm são característicos dos prótons do anel aromático, (a) e (b) respectivamente. O sinal singlete do SPES em $\delta = 8,12$ ppm, corresponde ao próton aromático após perder sua simetria devido a sulfonação. O grau de sulfonação obtido a partir do método de titulação para SPES foi de $4,9 \pm 0,23 \%$.

O espectro do SPES- NH_2 apresenta uma diferença significativa em relação ao PES, com a existência de vários novos sinais em torno de $\delta = 2$ a 5

ppm devido à introdução de etilenodiamina. Os sinais de tripleto em torno de $\delta = 2,96$ e $2,85$ ppm correspondem aos prótons (CH_2) da etilenodiamina (*e* e *d*). O deslocamento químico do próton correspondente ao grupo NH_2 , está situado em torno de $\delta = 5,72$ ppm. Os sinais em $\delta = 2,50$ ppm correspondem aos prótons do solvente DMSO-d_6 . Os deslocamentos químicos observados para os espectros de ^1H para o SPES- NH_2 são: ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8,18 (s, 1H), 8,00 (s, 1H), 7,88 (d, 3H), 7,13 (s, 3H), 5,72 (s, 2H), 2,96 (t, 2H), 2,85 (t, 2H).

O espectro do SPES-Pirkle apresenta uma diferença na região aromática relação ao SPES- NH_2 , devido à introdução da molécula (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina. Os deslocamentos químicos observados para os espectros de ^1H para o SPES-Pirkle são: ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 8,99 – 8,84 (m, 2H), 8,95 – 8,86 (m, 1H), 8,15 (s, 2H), 7,94 (m, 6H), 7,71 (m, 1H), 7,67 (s, 1H), 7,27 – 7,13 (m, 5H), 5,00 (s, 1H), 2,95 (dd, 1H), 2,88 – 2,77 (m, 1H).

4.3.2- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam os espectros de FTIR de PES puro, PVP e membranas contendo diferentes teores de MCM-41-Pirkle e MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1, respectivamente. Observam-se as principais bandas de PES, incluindo o estiramento assimétrico da ligação $\nu(\text{C} = \text{C})$ do anel aromático em 1576 cm^{-1} e 1486 cm^{-1} ; as bandas em 1322 cm^{-1} e 1292 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico e em 1148 cm^{-1} ao estiramento simétrico, ambos do grupo sulfona; em 1234 cm^{-1} corresponde às vibrações simétricas da ligação $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ do éter aromático; em 836 cm^{-1} é referente às deformações fora do plano $\delta(\text{C}-\text{H})$ e a banda em 718 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação $(\text{C}-\text{S})$ (Shi et al., 2007; Unnikrishnan et al., 2010). Ao adicionar MCM-41-Pirkle ao PES, há um

aumento nas intensidades de pico de 1070 cm^{-1} e 800 cm^{-1} nas membranas, isso pode ser atribuído à vibração de (Si-O-Si) do MCM-41 (Laghaei et al., 2016).

Os espectros das membranas contendo MCM-41-Pirkle e MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 exibem bandas de $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ que possivelmente corresponde ao estiramento da ligação $\nu(\text{N-H})$ ou a hidroxilas devido às moléculas de água adsorvidas (Rahman et al., 2017). Para as membranas contendo MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1, os espectros não evidenciam a presença do material mesoporoso contendo este seletor, visto que sua principal banda correspondente à absorção do grupo carbonila da amida secundária se sobrepõe com a banda na mesma região do PVP.

Para o PVP, observa-se a banda em 2955 cm^{-1} característica do estiramento CH_2 ; a banda em 1424 cm^{-1} está associada à deformação assimétrica do $\delta(\text{C-H})$ do CH_2 da cadeia cíclica do PVP. O alongamento (C-N) é mostrado em 1424 cm^{-1} , enquanto a deformação do $\nu(\text{CH}_2)$ da cadeia linear do polímero aparece em 1495 cm^{-1} . Por fim, o estiramento do grupo carbonila é observado em 1662 cm^{-1} , este pico aparece no espectro das membranas poliméricas devido ao PVP residual nas membranas (Faria, Martin e Alves, 2017). Roesink sugeriu que as moléculas de PVP se difundem para fora da solução de polímero, mas também ficam presas nos núcleos formados, devido às difusividades extremamente baixas em uma solução de polímero concentrada, isto explica o fato de que o PVP nunca pode ser completamente removido da membrana por meio de enxágue (Roesink, 1989). O espectro do PVP está em anexo no **Apêndice V**.

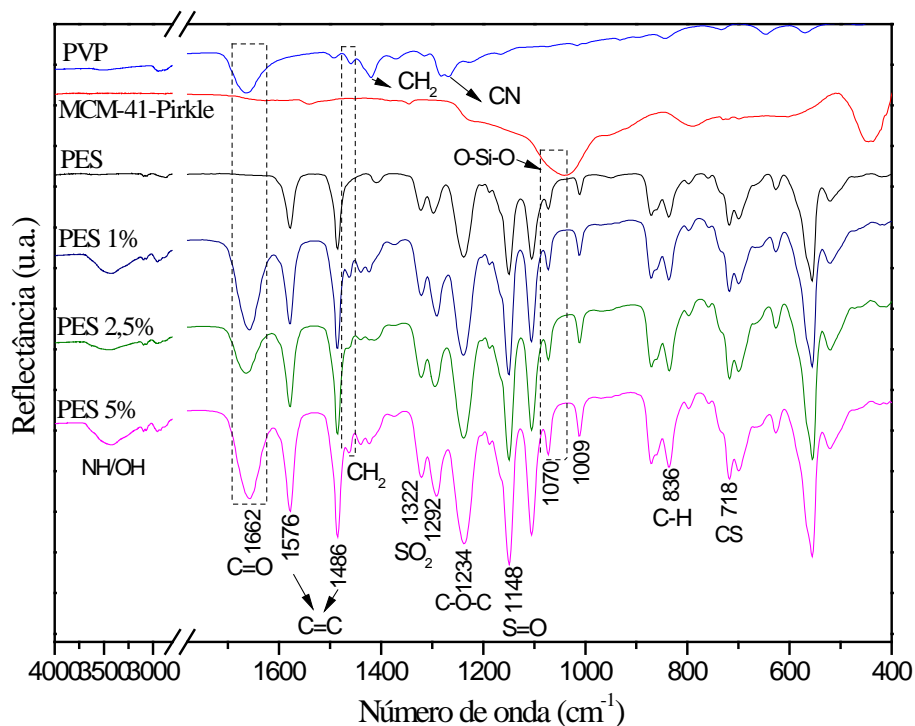


FIGURA 4. 27 – Espectros de FTIR obtido para PES 1% MCM-41-Pirkle; PES 2,5% MCM-41-Pirkle; PES 5% MCM-41-Pirkle; PES puro; MCM-41-Pirkle e PVP.

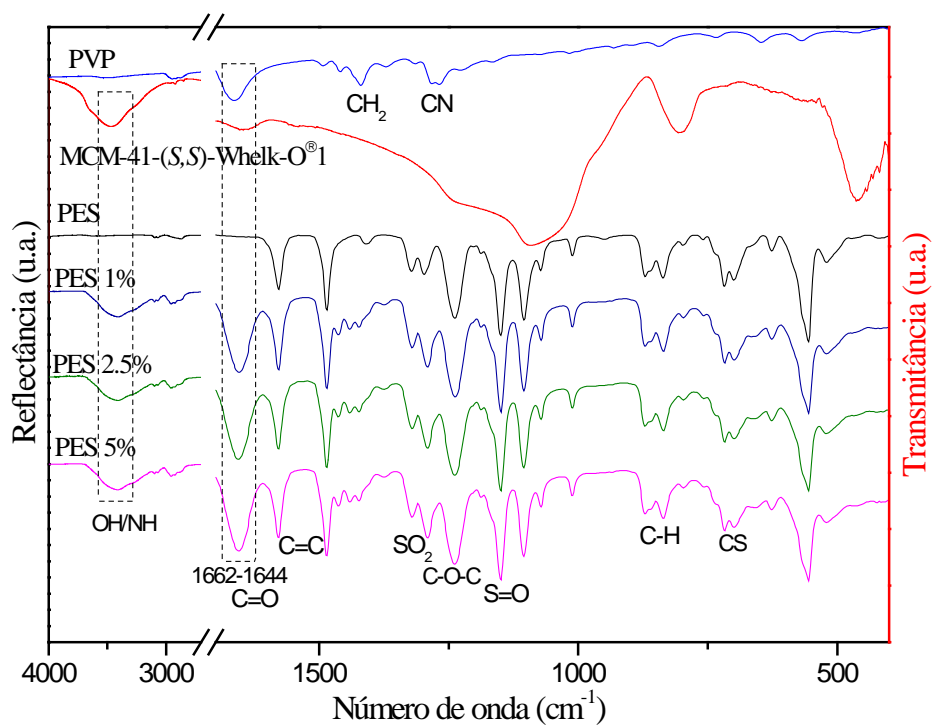
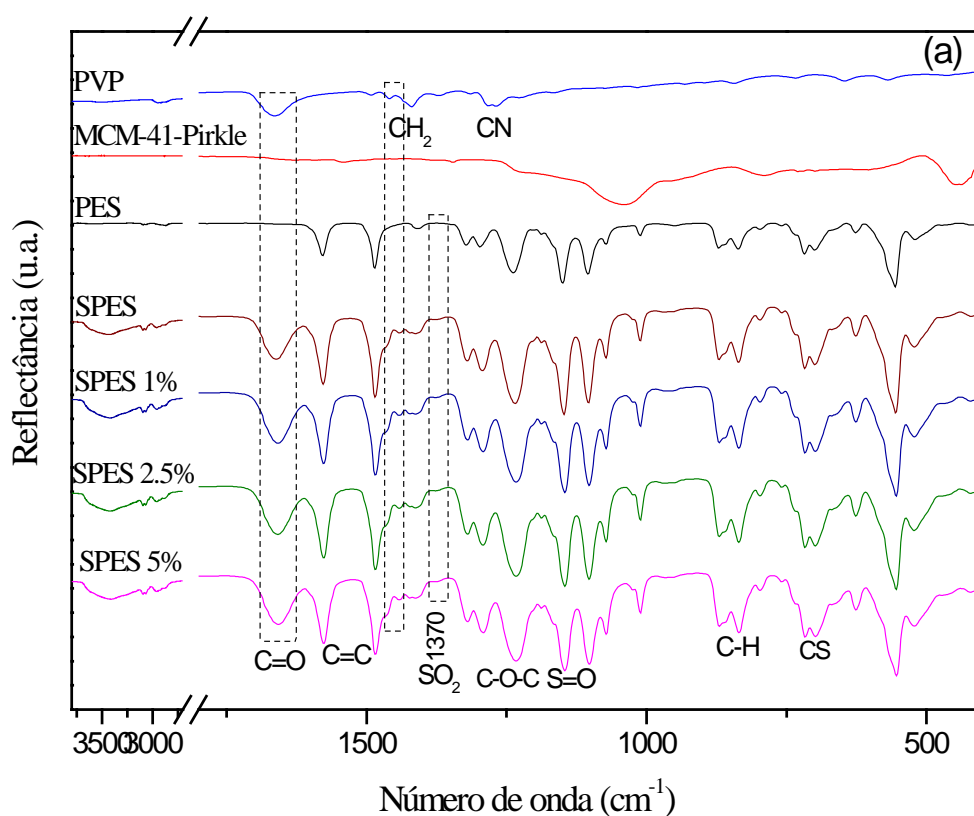


FIGURA 4. 28– Espectros de FTIR obtido para PES 1% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1; PES 2,5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1; PES 5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1; PES puro; MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 e PVP.

A Figura 4.29 contém os FTIR de PES puro, PES sulfonado PVP e membranas de SPES contendo diferentes teores de MCM-41-Pirkle. Este FTIR também foi usado para confirmar a presença dos grupos sulfônicos e grupos clorossulfônicos. O pico de adsorção de SPES em 3430 cm^{-1} é característico do estiramento das hidroxilas do sulfônico grupos, consistente com a literatura. De acordo com o espectro infravermelho o pico de adsorção de SPES em 1370 cm^{-1} pertence a vibração de estiramento assimétrico SO_2 do grupo clorossulfônico (Bai et al., 2010).



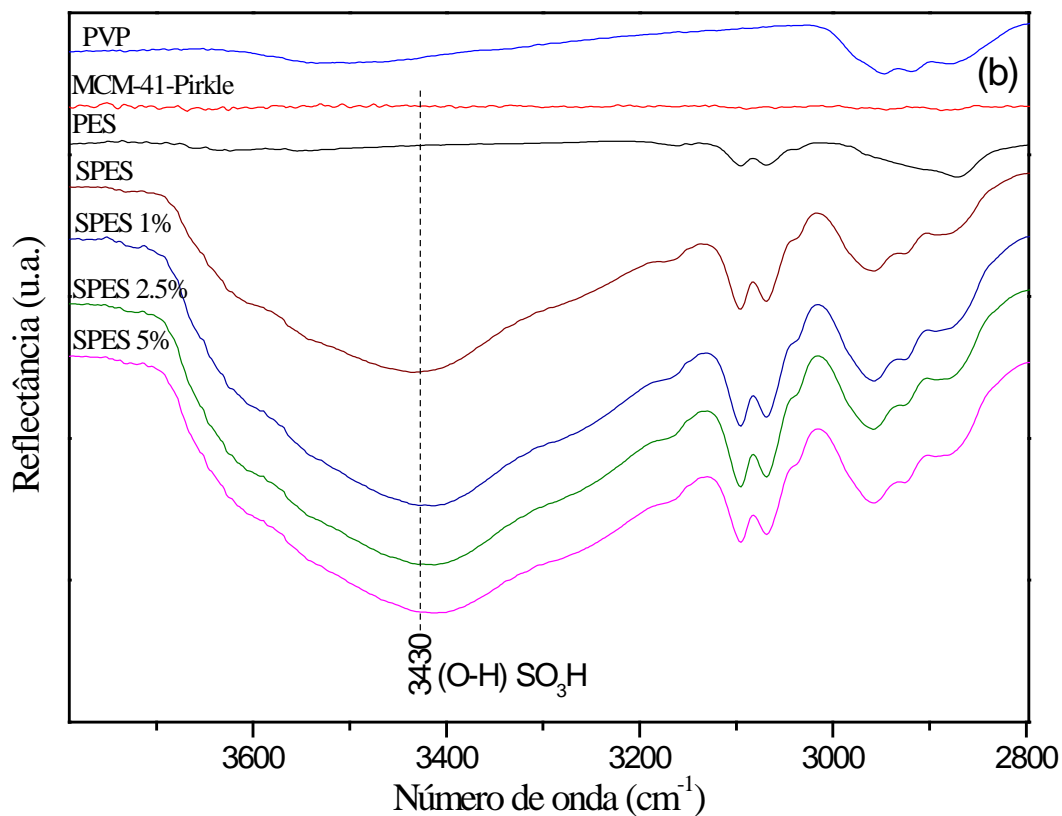
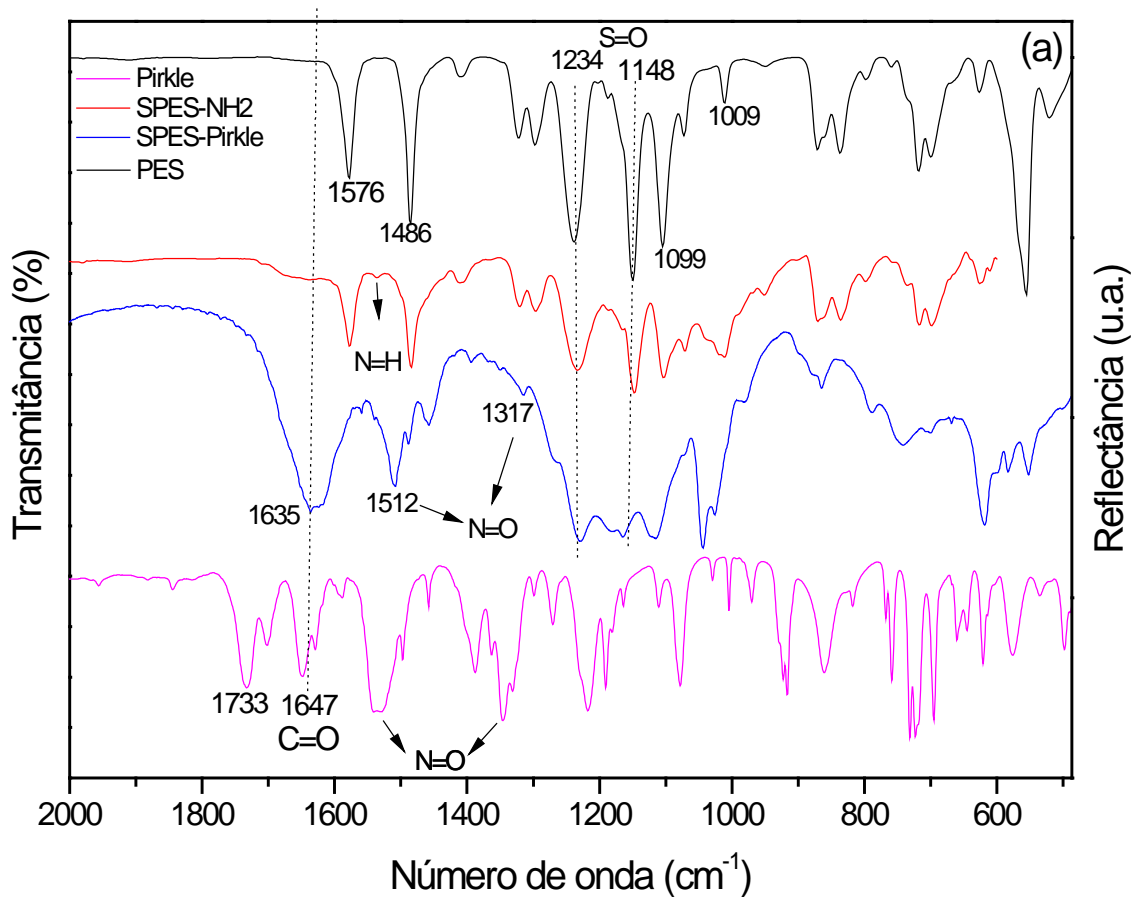


FIGURA 4. 29 – (a) Espectros de FTIR obtido para o PES sulfonado (SPESP), SPES 1% MCM-41-Pirkle; SPES 2,5% MCM-41-Pirkle; SPES 5% MCM-41-Pirkle; PES puro; MCM-41-Pirkle e PVP, amplificação das regiões do espectro em (b).

As Figuras 4.30 (a) e 4.30 (b) mostram os espectros do (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina (Pirkle), PES, SPES-NH₂ e SPES-Pirkle. Sabe-se que em 1512 e 1317 cm⁻¹ há bandas que podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da vibração da ligação $\nu(\text{N-O})$ dos grupos nitros (NO₂) no anel aromático, mas não se pode afirmar prontamente devido à sobreposição destas bandas. No entanto, ainda é possível concluir que (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina foi ligada à cadeia do polímero, devido ao aparecimento da banda em 3447 cm⁻¹ e em 3250 cm⁻¹ correspondente ao estiramento da ligação $\nu(\text{N-H})$ do grupo sulfonamida. Assim como o deslocamento e alargamento da banda em 1635 cm⁻¹, possivelmente pela sobreposição da banda da vibração(C=O) do grupo amida (Pavia, Lampman e Kriz, 2001). A banda em 1733

cm^{-1} corresponde à absorção da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) do grupo carboxílico do seletor tipo Pirkle e não é observada no espectro do SPES-Pirkle, que confirma a reação de acoplamento e a formação da amida.



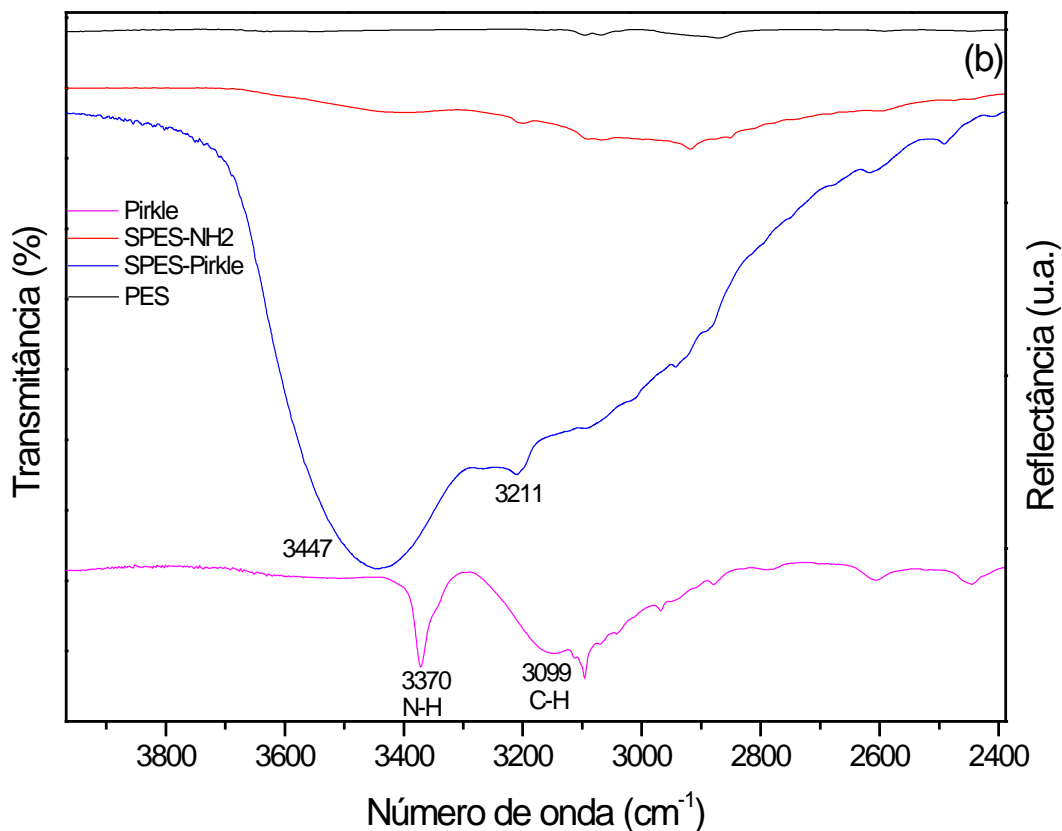
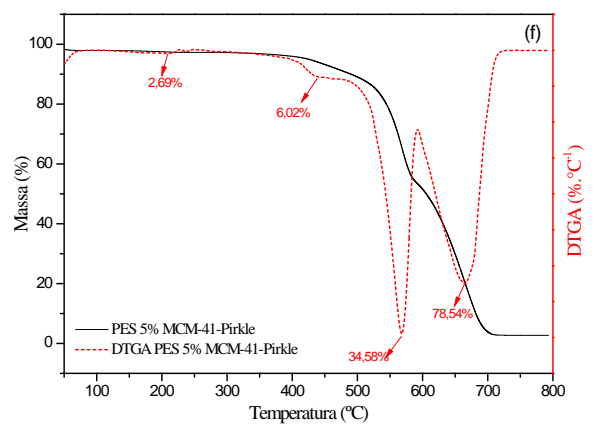
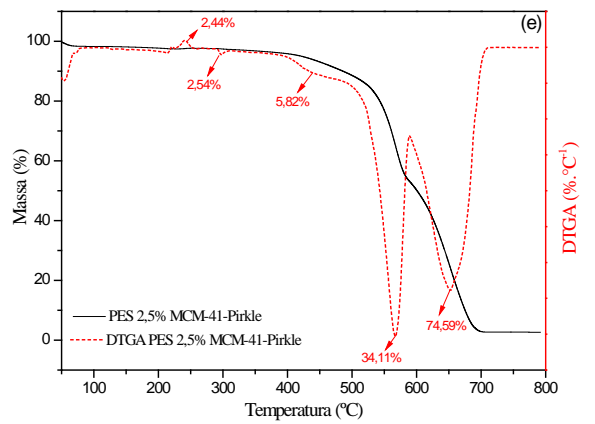
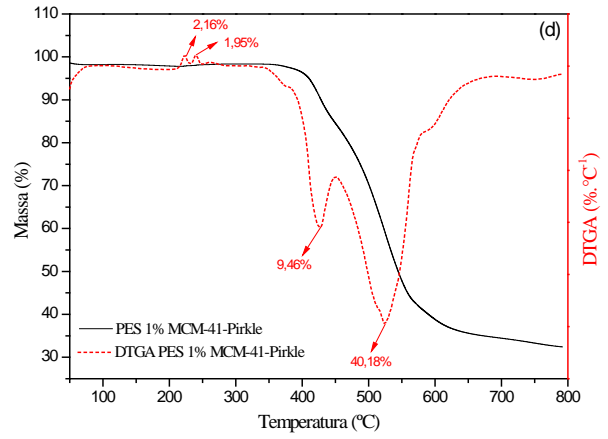
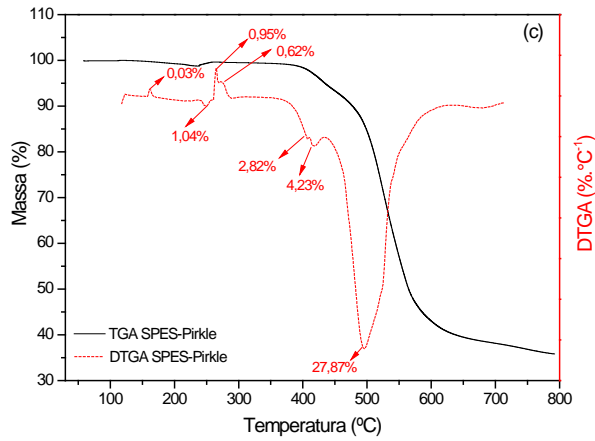
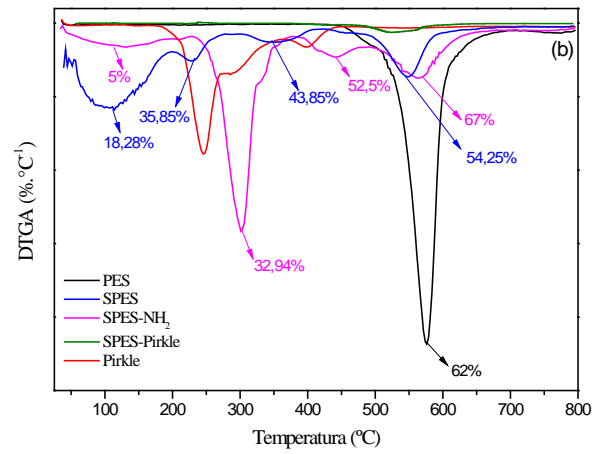
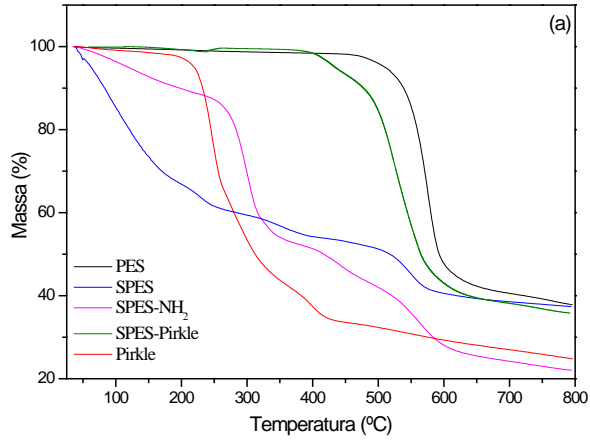


FIGURA 4. 30 – (a) Espectro de FTIR obtido para SPES-Pirkle, amplificação das regiões do espectro em (b).

4.3.3- Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo que envolve a medida de variação contínua de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Nas Figuras 4.31 (a) e (b) contém as curvas de decomposição térmica obtidas para PES, SPES, SPES-NH₂, SPES-Pirkle e as curvas DTGA, respectivamente.

As curvas de TGA e DTGA para as membranas contendo diferentes teores de MCM-41-Pirkle estão apresentadas nas Figuras 4.31 (d-i) e para as membranas contendo diferentes teores de MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 estão apresentadas nas Figuras 4.31 (j-l).



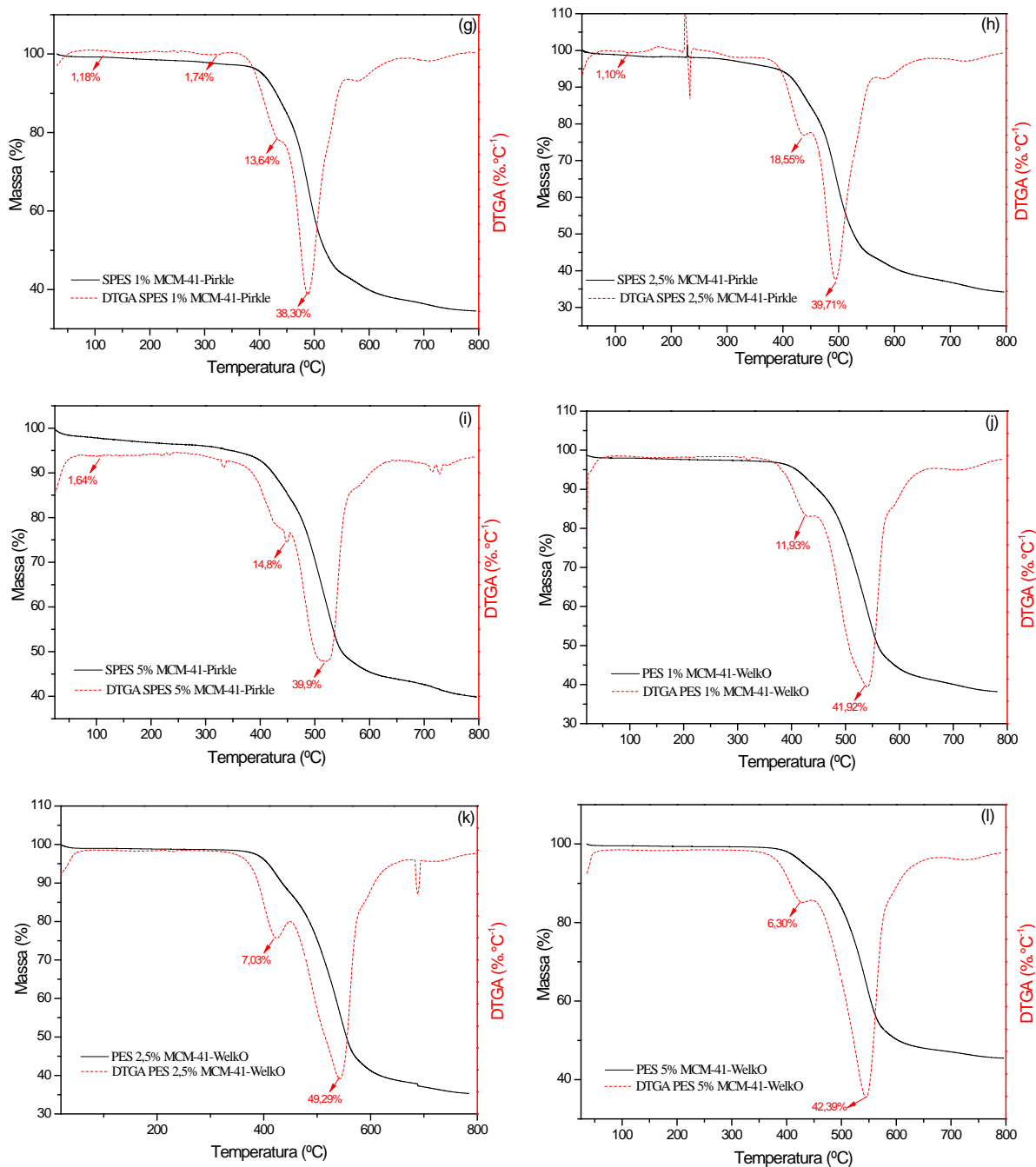


FIGURA 4. 31 – Curvas (a) TGA e (b) DTGA obtidas para PES, PES após sulfonação (SPES), PES após a modificação química com etilenodiamina (SPES-NH₂), (c) SPES-Pirkle, (d) PES 1% MCM-41-Pirkle, (e) PES 2,5% MCM-41-Pirkle, (f) PES 5% MCM-41-Pirkle, (g) SPES 1% MCM-41-Pirkle, (h) SPES 2,5% MCM-41-Pirkle, (i) SPES 5% MCM-41-Pirkle, (j) PES 1% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1, (k) PES 2,5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 e (l) PES 5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.

O PES é um polímero termoestável, no qual sua degradação ocorre em apenas um evento, uma perda de massa acentuada que ocorre na faixa de 450 - 670°C, atingindo um máximo de 575°C, atribuída à decomposição da cadeia principal do polímero que pode ser confirmado por Guan et al., no qual a degradação do PES ocorreu em torno de 550°C (Guan et al., 2005b).

Para os SPES, ocorreram quatro eventos de perda de massa em quatro faixas de temperatura separadas, que podem ser vistas nas curvas TGA e na Tabela 4.5. O primeiro, em torno de 114 °C, está relacionado à dessorção de água ligada aos grupos sulfônicos. O segundo ocorre em torno de 226 °C pode estar associado ao solvente utilizado na sulfonação. O terceiro ocorre na faixa de 300 - 405 °C com um máximo de degradação em 360 °C, sendo atribuído à decomposição dos grupos -SO₃H. O quarto evento de degradação térmica do SPES ocorre na faixa de 472 - 596 °C, atingindo um máximo em cerca de 548° C, no qual foi atribuída à degradação da cadeia principal do polímero, estes eventos de degradação também são relatados por Lu et. al (Lu et al., 2005). O SPES apresentou temperatura de decomposição mais baixa em relação ao PES. Essa pequena diferença ocorre devido à um aumento na assimetria da estrutura de poli(étersulfona) em consequência da introdução de grupos SO₃ que a tornam menos regular e menos estável (Guan et al., 2005b).

Para os SPES-NH₂, a degradação térmica ocorreu em quatro eventos, da mesma forma que para o SPES o primeiro evento está associado à dessorção de água ligada aos grupos sulfônicos em 119°C. O segundo evento, ocorre na faixa de 226-375°C, com um máximo de degradação em 303°C, que pode ser atribuída à decomposição da amina proveniente da etilenodiamina. O terceiro ocorre na faixa de 385-492 °C com um máximo de degradação em 441 °C. O quarto evento de degradação térmica do SPES ocorre na faixa de 499-664°C, atingindo um máximo em cerca de 563° C, também atribuído à decomposição dos

grupos ácido sulfônico e a degradação da cadeia principal do polímero, respectivamente.

Para os SPES-Pirkle, a degradação térmica ocorreu em sete eventos, o primeiro evento está associado à dessorção de água ligada aos grupos sulfônicos em 114,8°C. O Segundo evento, ocorre na faixa de 211-229°C, com um máximo de degradação em 221°C, pode ser atribuído à solvente residual. O terceiro evento de degradação ocorre na faixa em 241,2 °C. O quarto evento de degradação térmica do SPES-Pirkle atingiu um máximo em cerca de 250,5 ° C que podem estar associado a degradação do seletor tipo Pirkle, assim como, a quinta etapa de degradação que ocorreu na faixa de 413-419°C, com um máximo de decomposição em 415 °C, ambos são semelhantes aos resultados de TGA obtidos para o seletor (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina, no qual se encontra na mesma faixa de degradação para os sais baseados em (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina relatados por Coelho de Souza, E. C. (Coelho De Souza, E.C. 2008). A sexta etapa de degradação ocorre em 441 °C e finalmente, a sétima etapa de degradação térmica do SPES-Pirkle ocorre na faixa de 448-664°C, atingindo um máximo em cerca de 524° C, também atribuído à decomposição dos grupos ácido sulfônico e a degradação da cadeia principal do polímero, respectivamente. A massa residual, com as análises realizadas até 800°C, ficou em torno de 35%. Com a adição do material mesoporoso, foi possível observar que a temperatura máxima de degradação aumentou cerca de 13%, isto é o MCM-41 aumentou a estabilidade térmica das membranas.

Os eventos observados para as membranas contendo diferentes teores de MCM-41, na faixa de 426,6- 441,0°C, pode ser atribuída a desidroxilação de grupos silanois adjacentes resultantes das ligações dos grupos siloxanos situados nos poros do MCM-41, conforme relatado na caracterização dos materiais mesoporosos acima (Ebrahimi-Gatkash et al., 2017). Assim como pode também pode ser atribuído à decomposição da amina proveniente dos grupos amino-propil

do APTES ancorada as paredes dos poros do material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂, pois esta etapa de degradação ocorre em torno de 362°C.

Os eventos ocorridos em 239,5°C; 241,1°C; 241,1°C para as membranas contendo 1%; 2,5% e 5% de MCM-41-Pirkle pode ser atribuído ao seletor quiral Pirkle, visto que o seletor apresenta um pico de degradação em 246 °C referente ao grupo: (NO₂)₂(C₆H₃)CO (Coelho De Souza, E.C. 2008). Porém para as membranas sulfonadas esta etapa de degradação foi antecipada na faixa de 306 - 330°C para as amostras SPES-MCM-41-Pirkle. Para estas membranas houve um evento de degradação térmica na faixa de 109 – 118°C, que está associado à dessorção de água ligada aos grupos sulfônicos.

A etapa de degradação para todas membranas contendo MCM-41-Pirkle que ocorreu na faixa de 426-444°C, são semelhantes aos resultados de TGA obtidos para o seletor (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina, no qual se encontra na mesma faixa de degradação para o (*R*)-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina relatados por Coelho de Souza, E. C. (Coelho De Souza, E.C. 2008).

Os eventos ocorridos em 429,3 °C; 423,7 °C; 430,2 °C para as membranas contendo 1%; 2,5% e 5% de MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 pode ser atribuído ao seletor quiral (*S,S*)-Whelk-O[®]1, no qual ocorreu uma perda de massa de 11,9%; 7% e 6,3 %, respectivamente.

Na Tabela 4.5 estão compilados todos os dados obtidos das curvas de TGA/DTGA para PES, PES após sulfonação (SPES), SPES após a modificação química com etilenodiamina (SPES-NH₂), SPES acoplado ao seletor tipo Pirkle (a Tabela também contém os valores de degradação do seletor Pirkle para comparações) e para as membranas contendo diferentes teores de MCM-41-Pirkle.

TABELA 4. 5 – Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para PES, PES após sulfonação (SPES) e PES após a modificação química com etilenodiamina (SPES-NH₂) e para as membranas contendo diferentes teores de MCM-41-Pirkle e MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.

Amostra	T _{máx} (DTGA) (°C)						Resíduo (%)	
PES							575,3	37,8
SPES	114,0	226,1	-	-	-	360,0	547,7	37,38
SPES-NH ₂	119,0	-	303,0	-	-	441,5	563,0	21,98
SPES-Pirkle	114,8	221,2	241,2	250,5	415,3	428,0	523,9	35,51
Seletor Pirkle	-	-	246,3	286,1	399,2	-	-	24,73
PES 1% MCM-41-Pirkle	-	222,0	239,5	-	426,6	-	523,2	32,43
PES 2,5% MCM-41-Pirkle	-	-	241,1	297,5	435,2	566,3	650,3	1,80
PES 5% MCM-41-Pirkle	-	-	241,1		441,0	568,3	663,3	1,95
SPES 1% MCM-41-Pirkle	118,1		318,7		432,2		490,0	34,62
SPES 2,5% MCM-41-Pirkle	109,4		306,6		436,9		495,5	33,97
SPES 5% MCM-41-Pirkle	108,1		330,5		444,9		517,8	39,9
PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	-	-	-	-	429,3	-	541,0	37,8
PES 2,5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	-	-	-	-	423,7	-	541,4	35,24
PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	-	-	-	-	430,2	-	544,3	45,14

4.3.4- Calorimetria de varredura exploratória (DSC)

A calorimetria de varredura exploratória é uma técnica para determinar a variação de entalpia entre a amostra polimérica e uma amostra inerte (referência) ou padrão, analisando as transições térmicas que ocorrem em amostras de polímero quando são resfriadas ou aquecidas sob atmosfera inerte. A temperatura de transição vítrea (*T_g*) denota a mudança do estado vítreo, mais ordenado, para o estado mais flexível e menos ordenado. É estabelecida quando os segmentos da cadeia polimérica alcançam maior mobilidade, pois acima dela ocorre a diminuição das forças físicas responsáveis pela ligação dos polímeros. A *T_g* é uma transição de segunda ordem, isto é, um processo relacionado com a variação de capacidade calorífica da amostra, evidenciado pela variação da linha base da curva calorimétrica. A *T_g* depende da estrutura química, configuração,

grau de cristalinidade, comprimento das cadeias laterais, grau de ramificação e da morfologia do polímero (Braun, Cherdron e Ritter, 2001; Canevarolo Jr., 2017; Lucas, Soares e Monteiro, 2001). Como a morfologia é influenciada pelas condições empregadas na obtenção das membranas, foi realizada a análise de calorimetria com o objetivo de verificar a mobilidade das cadeias poliméricas do PES após a sulfonação e modificação com o seletor quiral tipo Pirkle e investigar possíveis interações entre o material mesoporoso e o PES. As curvas de DSC das membranas e dos materiais usados para a preparação das membranas são apresentados na Figura 4.32. Observa-se que todas foram endotérmicas e estão relacionados as T_g s dos polímeros. Na Tabela 4.6 contém os valores da T_g para a séries de membranas obtidas e para o PVP.

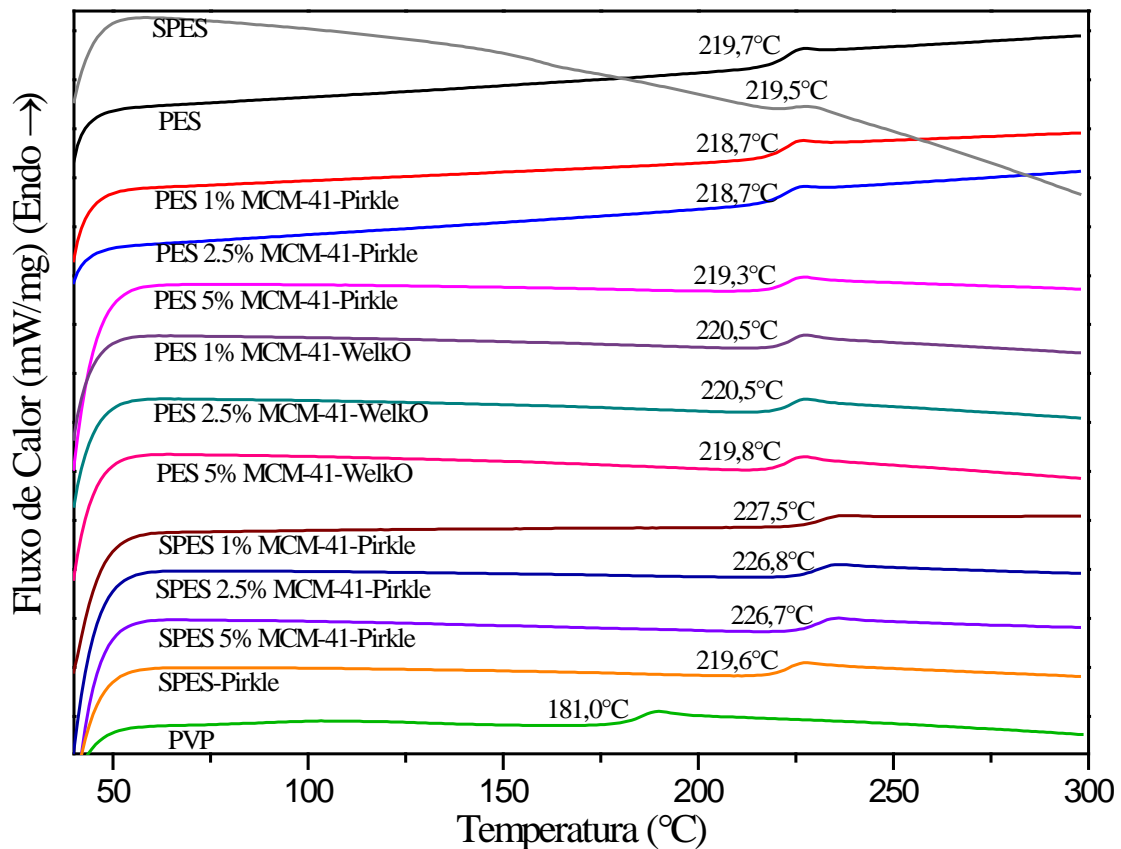


FIGURA 4. 32 – Termogramas para a série de membranas obtidas a partir do PES e para o PVP.

Na Figura 4.32 observa-se que não houve variação no valor de T_g para as membranas de poli (éter sulfona) pura e com diferentes teores de materiais mesoporosos MCM-41-Pirkle e MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1. Logo, esse evento foi observado em todas elas com valores variando de 218,7 a 220,5 °C. E após a modificação química com o seletor quiral tipo Pirkle a T_g permaneceu inalterada, com um valor de 219,6 °C. Também não foi observada alterações na T_g para PES sulfonada, no entanto, as membranas sulfonadas de PES contendo material mesoporoso apresentaram um valor de T_g ligeiramente maior que as membranas PES não sulfonadas, c.a. de 7°C acima. Segundo Lufrano et. al a introdução de grupos volumosos em cadeias de polímero produz um impedimento estérico no movimento intersegmental, reduzindo a mobilidade e flexibilidade dos grupos éter e aumentando em valores de T_g , portanto, a presença de interações intermoleculares entre o material mesoporoso e o grupo -SO₃H nas membranas podem diminuir a mobilidade dos segmentos das cadeias do polímero, produzindo um aumento na T_g (Lufrano et al., 2000; Mathias, Lewis e Wiegel, 1997). Porém, os valores de T_g para a poli (éter sulfona) encontrados na literatura, variando de 220 a 230 °C (Chen et al., 2012; Farnam, Mukhtar e Shariff, 2016; Lu et al., 2005; McKeen, 2006) não permite a afirmação que a sulfonação e o material mesoporoso aumentem o valor da T_g do PES.

O valor da T_g para PVP foi de 181,0 °C. A análise dos espectros de Infravermelho mostra que há resíduos de PVP nas membranas, porém sua T_g não foi observada em nenhuma membrana. Uma vez que o PES e PVP são completamente miscíveis, a membrana possui apenas uma T_g intermediária à temperatura de transição vítrea dos polímeros isolados (Canevarolo Jr., 2017; Xu et al., 2015). A Tabela 4.6 compila os valores da T_g para a séries de membranas obtidas e para o PVP.

TABELA 4. 6 – Valores da Temperatura de Transição Vítreia T_g para a séries de membranas obtidas e para o PVP.

Amostra	T_g (°C)
PVP	181,0
PES pó	220,4
PES puro	219,5
SPES	219,7
SPES-Pirkle	219,6
PES 1% MCM-41-Pirkle	218,7
PES 2,5% MCM-41-Pirkle	218,7
PES 5% MCM-41-Pirkle	219,3
PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	220,5
PES 2,5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	220,5
PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	219,8
SPES 1% MCM-41-Pirkle	227,5
SPES 2,5% MCM-41-Pirkle	226,8
SPES 5% MCM-41-Pirkle	226,7

4.3.5- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Na análise dinâmico-mecânica, o polímero é submetido a uma deformação oscilatória de pequena amplitude. O seu comportamento dinâmico-mecânico depende da relação entre a escala de tempo do experimento e do seu tempo de relaxação característico. Este tempo da mobilidade das cadeias depende da estrutura, da temperatura e da pressão. À medida que a frequência diminui, as cadeias poliméricas passam a ter mais tempo para relaxar e se acomodar à deformação sofrida. A temperatura influencia na mobilidade das cadeias, isto é, no tempo de relaxação.

O comportamento dinâmico-mecânico de um material é regido por sua viscoelasticidade, dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso. Para um material perfeitamente

elástico, a deformação é proporcional à tensão aplicada, segundo a lei de Hooke, a relação é dada pelo módulo de elasticidade ou armazenamento (E'). Um material viscoso ideal obedece à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas por meio de uma característica intrínseca que é a viscosidade. Quando a deformação é permanente ao longo do tempo tem-se o comportamento viscoso com dissipação de energia representada pelo módulo de perda (E'').

Os materiais viscoelásticos, como os polímeros, apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso. A dissipação de energia provoca uma defasagem entre a tensão aplicada e a deformação observada. A razão adimensional entre módulo de perda e módulo de armazenamento é denominada amortecimento (*damping*) ou fator de perda ($\tan \delta$) (Bashir, 2021).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Eq. 4.3.9}$$

Esse valor indica qualitativamente o atrito interno das cadeias poliméricas (Bashir, 2021; Saba et al., 2016). É possível estimar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) por meio do valor máximo (pico) da curva de $\tan \delta$ (Bashir, 2021). A T_g para o PES puro é ligeiramente superior a T_g proveniente do DSC, pois é sabido que o DMA é mais sensível que o DSC na detecção de relaxações moleculares, como aquelas envolvidas no processo de transição vítrea (Princi et al., 2011).

As Figuras 4.33 à 4.37 apresentam as curvas de DMA obtidas para as membranas: PES puro, SPES puro, SPES-Pirkle, PES contendo 5% MCM-41-Pirkle e PES contendo 5% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1. A membrana SPES contendo 5% de MCM-41-Pirkle quebrou a temperatura ambiente, o que inviabilizou a obtenção de suas temperaturas de transição. A Tabela 4.9 apresenta um resumo dos eventos térmicos.

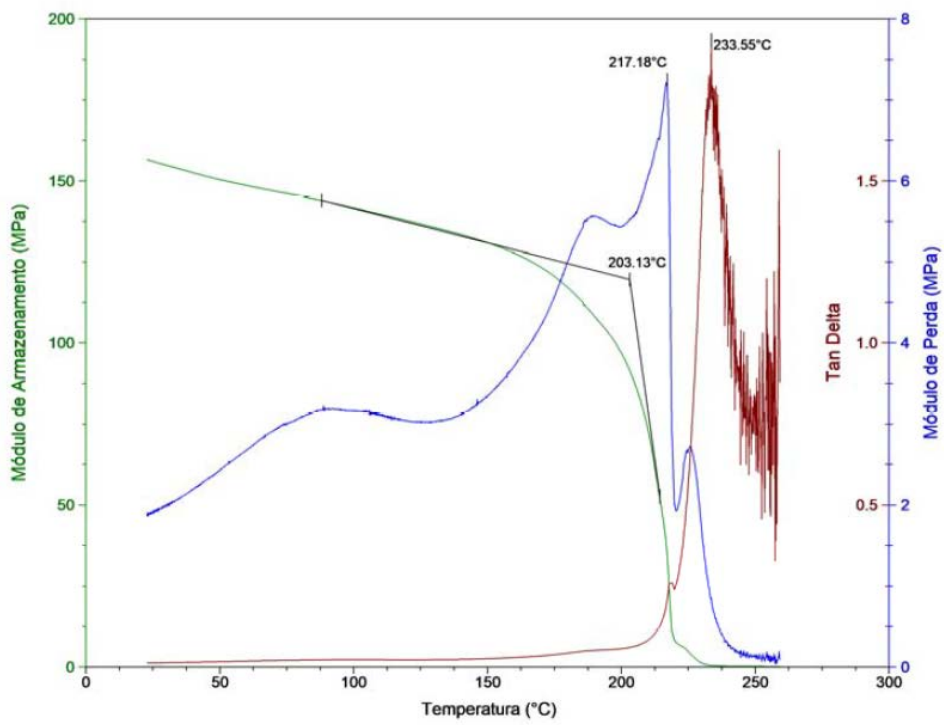


FIGURA 4. 33 – Cuvas DMA da membrana PES puro.

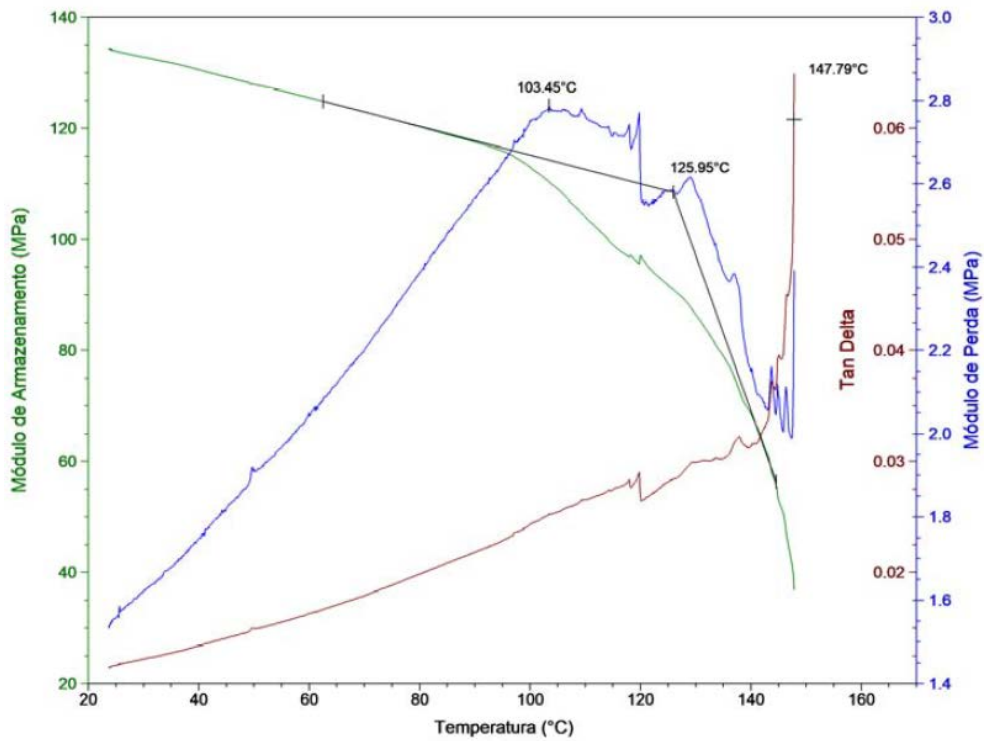


FIGURA 4. 34 – Cuvas DMA da membrana SPES puro.

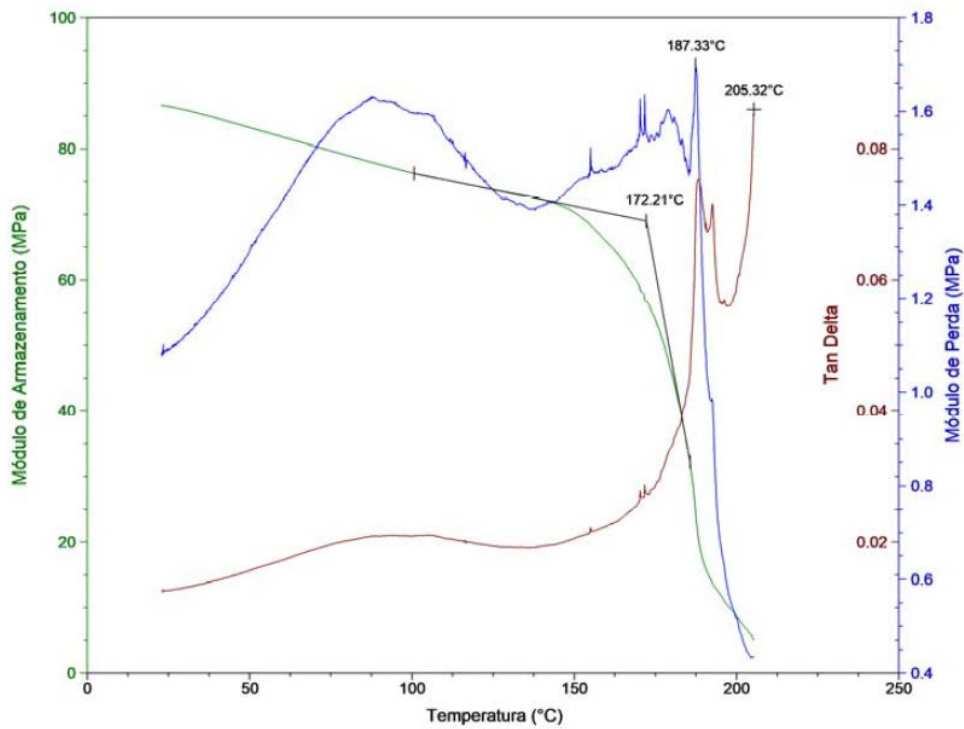


FIGURA 4. 35 – Cuvas DMA da membrana SPES-Pirkle.

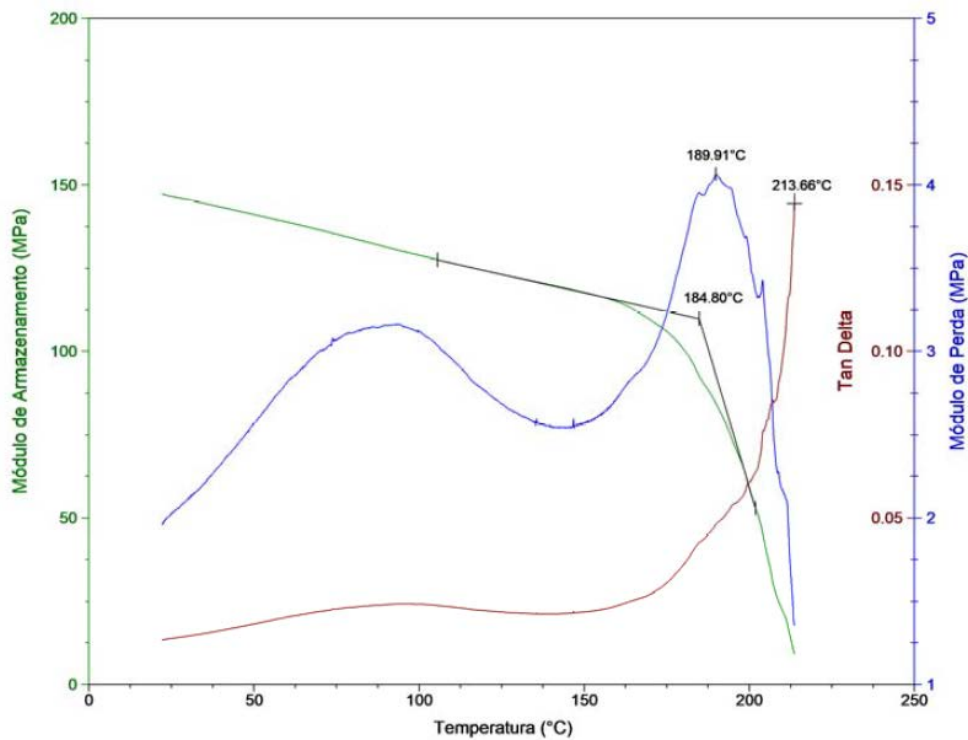


FIGURA 4. 36 – Cuvas DMA da membrana PES contendo 5% MCM-41-Pirkle.

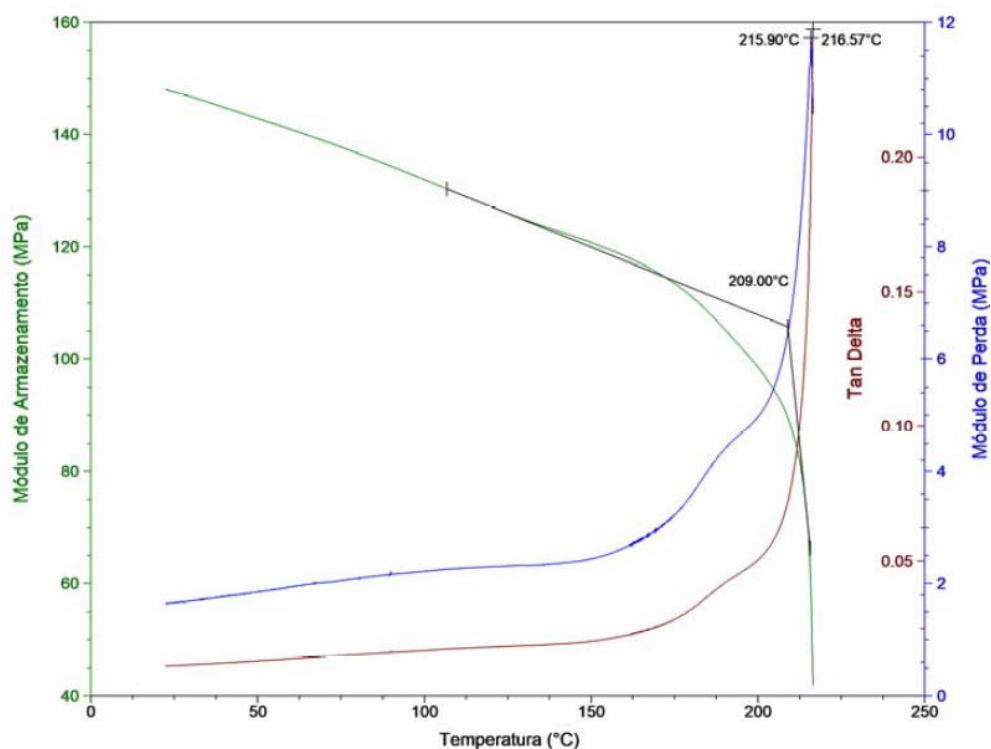


FIGURA 4. 37 – Cuvas DMA da membrana PES contendo 5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.

TABELA 4. 7 – Resumo dos eventos térmicos que ocorreram durante as análises.

Amostra	Temperatura Transição Vítreia (T_g)		
	T_{Onset} do E'	T_{pico} do E''	T_{pico} de $\tan \delta$
	(°C)	(°C)	(°C)
PES puro	203,13	217,18	233,55
SPES puro	103,45	125,95	147,79
SPES-Pirkle	172,21	187,33	205,32
SPES 5% MCM-41-Pirkle	-	-	-
PES 5% MCM-41-Pirkle	184,80	189,91	213,66
PES 5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O [®] 1	209,00	215,90	216,57

Marjoritariamente o módulo de armazenamento (Figura 4.38 (a)) na região da transição vítrea diminuiu para as membranas sulfonadas e as membranas contendo materiais mesoporosos, com exceção da amostra contendo MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 que apresentou valores de E' acima dos do PES puro. Isto implica que a incorporação do MCM-41 e a sulfonação da cadeia polimérica não tornaram o material mais rígido, interferindo na mobilidade das cadeias, isto é, as membranas contendo MCM-41-Pirkle obtiveram uma boa dispersão do material mesoporoso, aumentando a mobilidade dos segmentos de cadeia.

A membrana contendo MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 obteve um aumento de T_g sugerindo que, para este sistema, o movimento segmentar é mais fortemente impedido. Indicando que a distância entre as partículas de MCM-41 e os segmentos de polímero próximos a elas deve ser suficientemente curta para que ocorram interações (Nocoń-Szmajda et al., 2020).

Observa-se que para SPES-Pirkle o módulo de armazenamento nas temperaturas abaixo da T_g , ocorre uma diminuição do E' em relação as demais membranas, resultando em uma membrana menos viscoelástica, aumentando a fragilidade da membrana SPES-Pirkle.

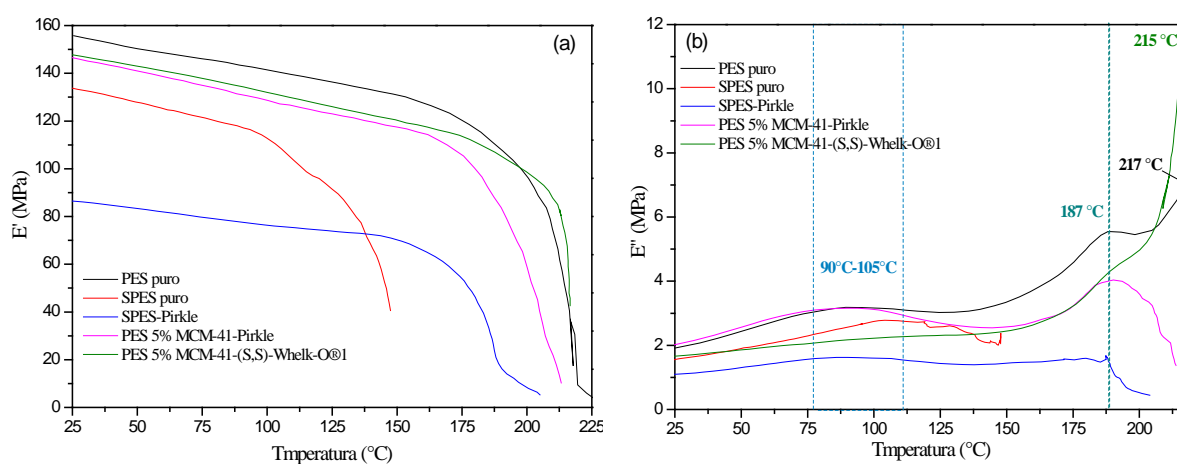
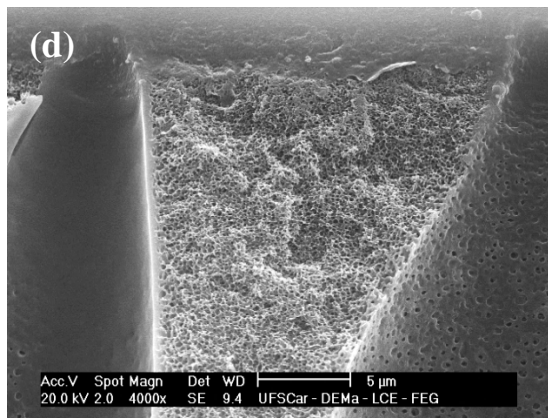
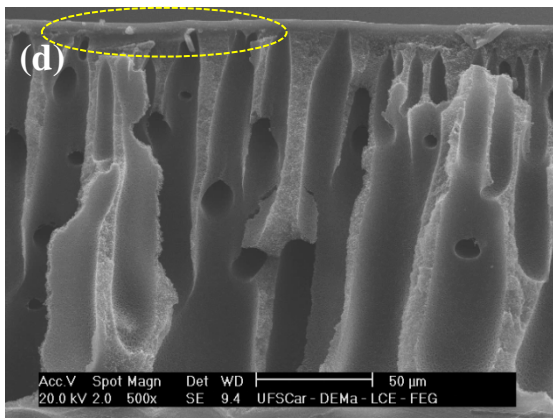
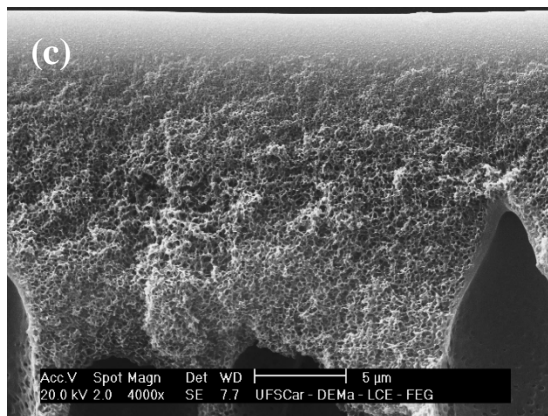
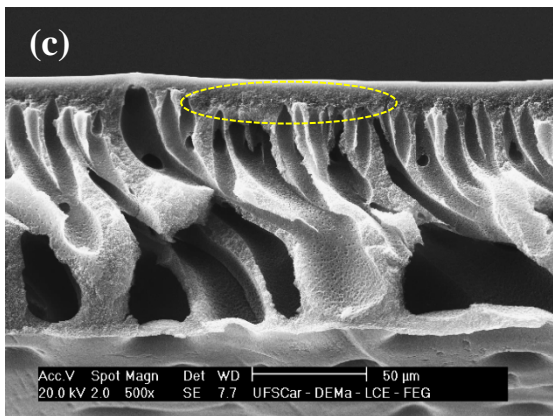
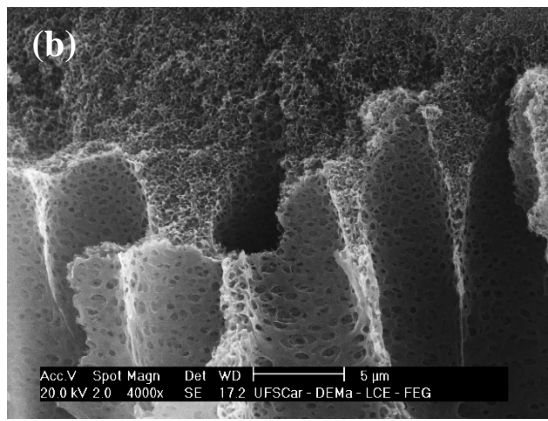
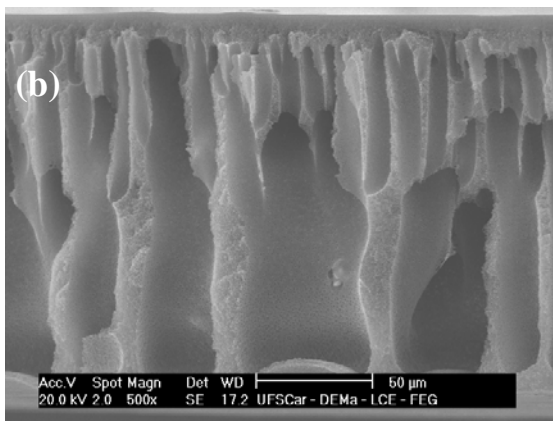
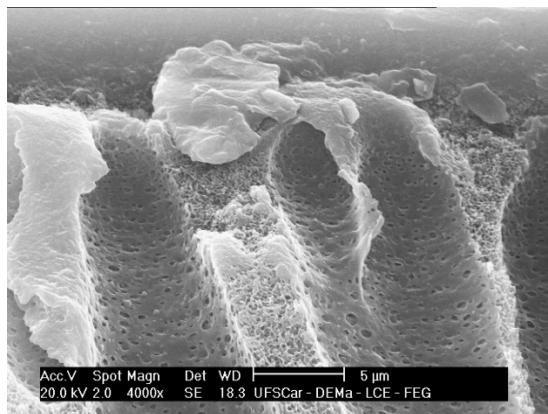
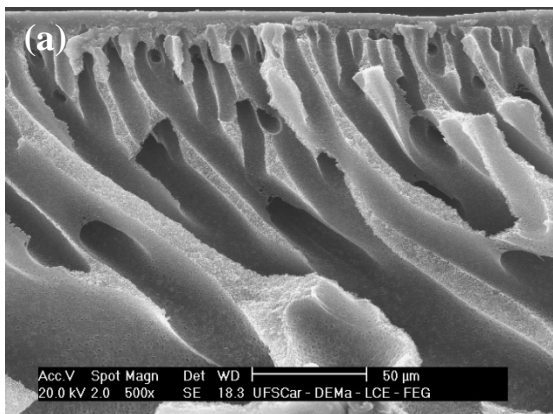


FIGURA 4. 38 – Dados mecânicos dinâmicos das membranas. (a) Módulo de armazenamento e (b) módulo de perda em função da temperatura.

4.3.6- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a determinação da morfologia das membranas foram obtidas imagens da seção transversal das membranas por MEV. As membranas obtidas exibiram uma morfologia assimétrica (Liu et al., 2020), isto é, são membranas anisotrópicas, como pode observar na seção transversal (Figura 4.39), apresentando um gradiente nos tamanhos dos poros. Há uma fina camada superior densa na superfície (*skin-layer*), uma pequena porção da camada superficial do tipo esponja (visível na imagem de 5 μ m) e macrovazios interconectados na camada inferior. Todas as membranas apresentaram morfologia similar, com poros do tipo *fingers* abaixo da camada superior que vão afunilando até chegarem à superfície (Ma et al., 2011; Zangeneh, Zinatizadeh e Zinadini, 2020). A formação desse tipo de poro pode ser explicada pela alta afinidade solvente e não solvente, como é o caso da água e do NMP. Essa afinidade causa a separação instantânea da solução polimérica e a rápida precipitação da matriz polimérica, o que favorece a formação dos poros do tipo *fingers* (Ma et al., 2011; Xiang et al., 2019). Ademais, à lixiviação do PVP da matriz da membrana durante o procedimento de inversão de fase, gera macrovóides maiores devido à alta afinidade do PVP com a água que é responsável por sua lixiviação (Rezania et al., 2020). Neste método de preparação de membranas, não foi encontrada agregação de partículas de materiais mesoporosos em imagens MEV. As imagens de seção transversal das membranas (Figura 4.40) indicam claramente a formação de macrovazios que foram interconectados por pequenos vazios e canais.



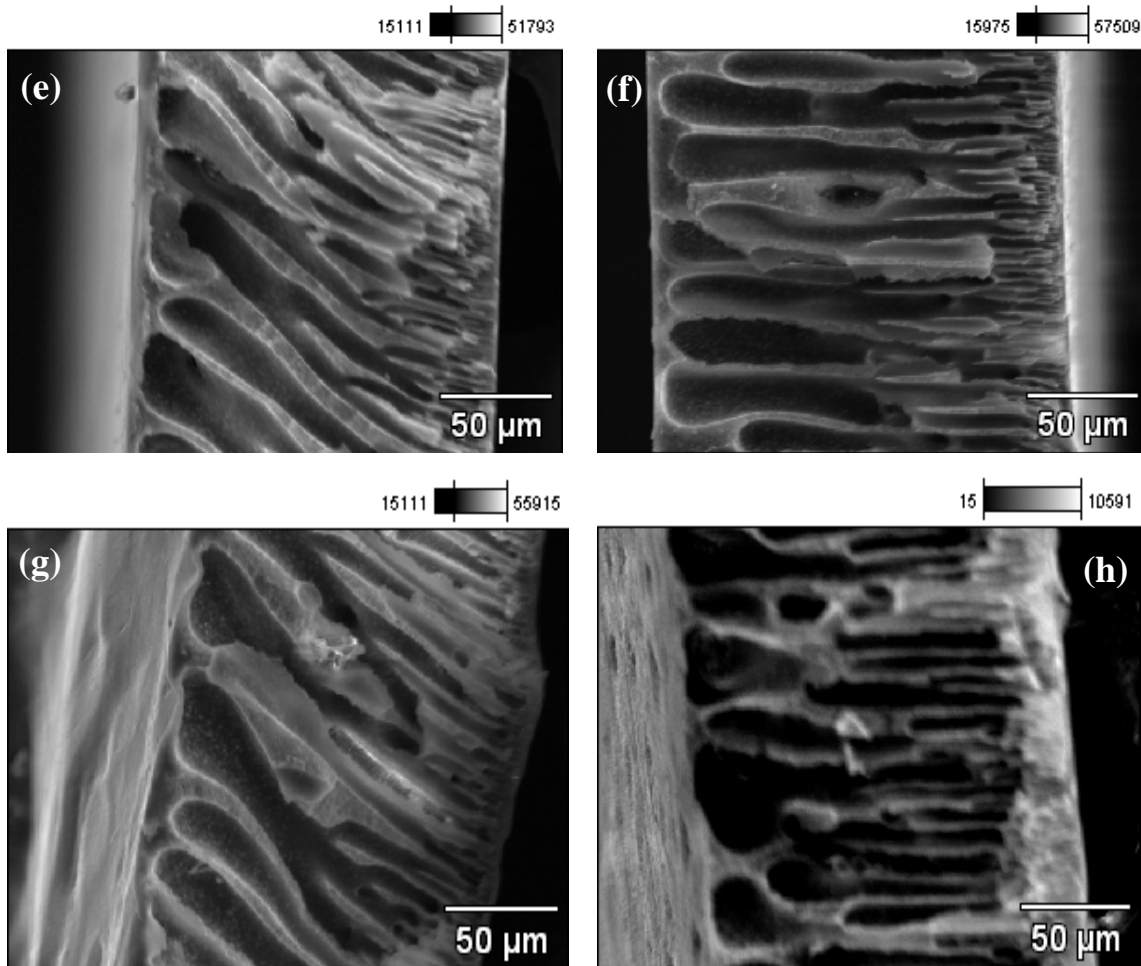
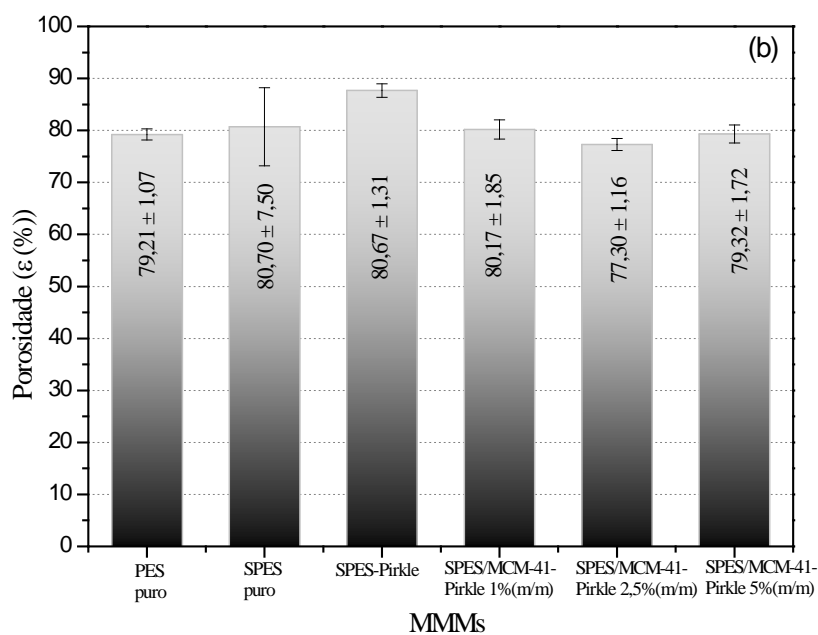
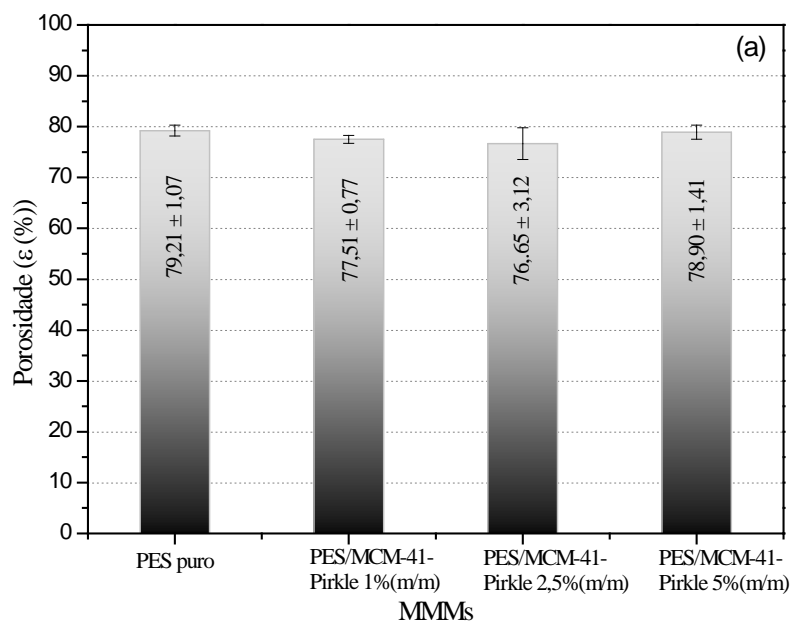


FIGURA 4. 39 – Micrografia Eletrônica de Varredura da transversal das membranas (a) PES puro; (b) PES/MCM-41-Pirkle 1% m/m, (c) PES/MCM-41-Pirkle 2.5% m/m, (d) PES/MCM-41-Pirkle 5% m/m, (e) PES/MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 1% m/m, (f) PES/MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 2.5% m/m, (g) PES/MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 5% m/m e (h) SPES-Pirkle.

4.3.7- Porosidade

As Figuras 4.40 (a), (b) e (c) contém os valores de porosidade das MMMs. É possível afirmar que a presença do material mesoporoso e a modificação química para o SPES e SPES-Pirkle (Figura 4.40 (b)) não alteraram a morfologia das membranas, considerando o desvio padrão, não houve alteração significativa na porosidade. A porosidade das MMMs variou de 76 a 79 % para

as membranas contendo MCM-41-Pirkle (Figuras 4.40 (a) e (b)) e de 78 a 81% para as membranas contendo MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (Figuras 4.40 (c)), dentro da faixa esperada para membranas de PES utilizando PVP como agente formador de poros (Amirilarгани, Saljoughi e Mohammadi, 2009; Mohammadnezhad, Feyzi e Zinadini, 2019).



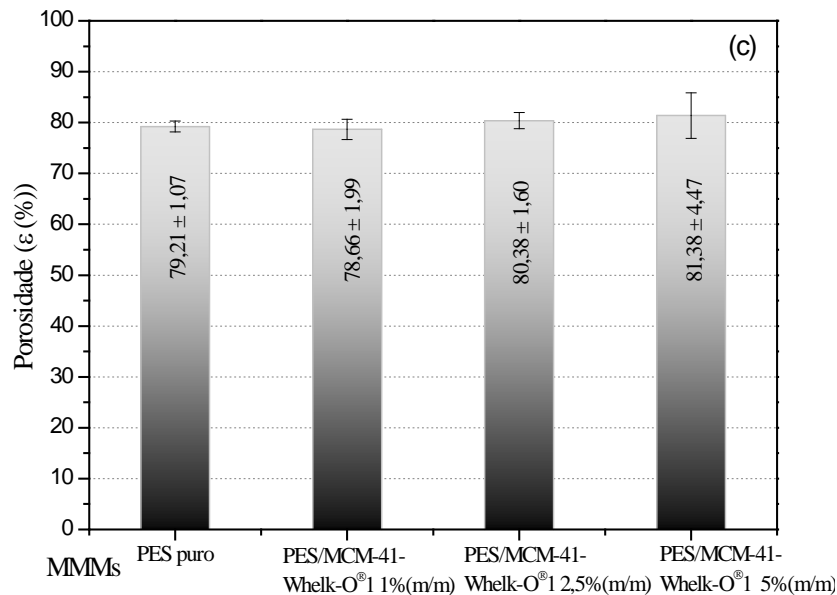


FIGURA 4. 40 – Percentual de porosidade das membranas: (a) contendo MCM-41-Pirkle; (b) membranas sulfonadas contendo MCM-41-Pirkle e SPES-Pirkle e (c) membranas contendo MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O®1 com o valor médio obtido em destaque.

4.3.8- Ângulo de contato

O ângulo de contato com a água foi determinado para avaliar a hidrofiliabilidade e a molhabilidade das superfícies da membrana. Segundo Velu et al. uma superfície hidrofóbica possui maior ângulo, enquanto uma superfície hidrofílica possui um menor ângulo de contato com a água. Peydayesh M. et al. relatou que o PVP residual nas membranas melhora a hidrofiliabilidade das membranas, por isso atua como agente formador de poros, conforme observado nas imagens da seção transversal das membranas por MEV. Este aumento da hidrofiliabilidade superfícies da membrana poderia efetivamente reduzir *fouling* da membrana aumentando o fluxo (Peydayesh et al., 2017; Velu, Muruganandam e Arthanareeswaran, 2015).

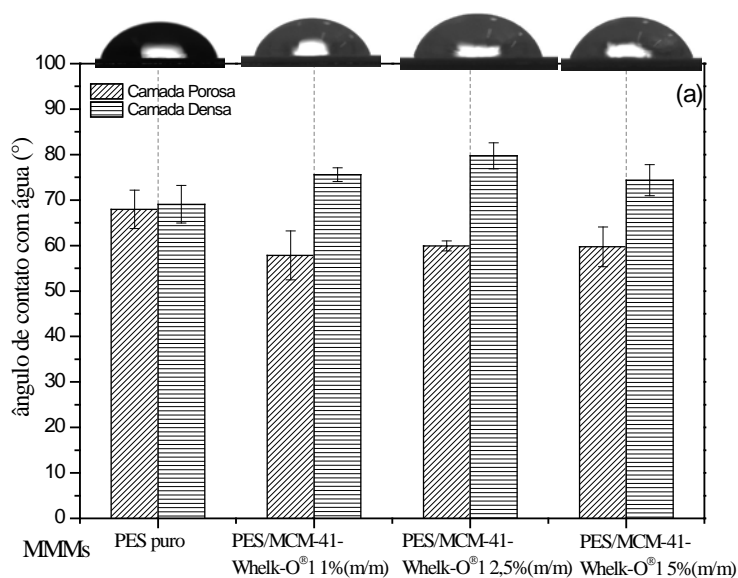
Os valores de ângulo de contato obtidos são apresentados na forma de gráfico de barras na Figura 4.41. A membrana de PES puro apresentou um

ângulo de $67,97 \pm 4,22^\circ$ e $69,08 \pm 4,14^\circ$ para a camada porosa e densa, respectivamente, de acordo com relatado por Peydayesh M. et al., no qual o valor do Θ de PES na presença do PVP diminui de 75° para 64° (Peydayesh et al., 2017). O aumento do caráter hidrofílico, é observado principalmente na camada porosa, para as membranas contendo material mesoporoso. O ângulo de contato diminuiu para $57,25 \pm 3,63^\circ$, para a membrana modificada de 1% em peso de MCM-41-Pirkle e $57,84 \pm 5,40^\circ$; $59,92 \pm 1,10^\circ$; $59,72 \pm 4,35^\circ$ para 1%; 2,5%; 5% em peso de MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1, respectivamente, em comparação com 68° da membrana PES puro. As membranas com 2,5% e 5 % de MCM-41-Pirkle mantiveram a mesma hidrofiliabilidade. De maneira geral, pode-se constatar um aumento na molhabilidade, diminuição no ângulo de contato (c.a. 16%), na superfície da camada porosa da membrana, comprovando que MCM-41 tem o potencial de conferir um aumento significativo nas características de hidrofiliabilidade da superfície da membrana.

Para ambos seletores quirais observa-se que com um aumento adicional no teor (em % mássica) de MCM-41 causou um ligeiro aumento nos valores do ângulo de contato com a água, na camada densa, sendo mais evidente para o MCM-41-Pirkle, em que os valores se igualam ao PES controle. Segundo Kadhim et al., este fenômeno pode ser atribuído à agregação do material mesoporoso e à redução da superfície efetiva dos mesoporos, que resulta em uma redução no número de grupos funcionais MCM-41 na superfície da membrana. Pois durante o processo de inversão de fase o MCM-41 incorporado na solução de polímero pode migrar para a superfície da membrana superior para diminuir a energia interfacial (Kadhim, Al-Ani e Alsalhy, 2021). Para a camada densa houve um aumento de até 13% do ângulo de contato para todas membranas contendo MCM-41, aumentando da hidrofobicidade na superfície da camada densa das membranas, que pode estar associado aos aglomerados de MCM-41 na superfície da membrana, conforme explicado acima.

A sulfonação do PES reduziu o Θ na superfície da camada porosa em 7%, ocasionando em um aumento na hidrofilicidade do polímero (Guan et al., 2005b; Rahimpour et al., 2010). Porém com adição do MCM-41-Pirkle, houve um aumento do Θ do SPES de $63,4 \pm 2,37^\circ$; $69,39 \pm 2,87^\circ$; $68,17 \pm 6,41^\circ$ para 1%; 2,5% e 5% em peso de MCM-41-Pirkle, respectivamente, devido a presença de interações eletrostáticas entre o material mesoporoso e o grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ nas membranas, o que reduz a superfície efetiva dos mesoporos, reduzindo o número de grupos funcionais MCM-41 disponíveis na superfície da membrana, embora houve este aumento, o valor se aproxima ao da membrana de PES puro que apresentou um ângulo de $67,97 \pm 4,22^\circ$. Para a membrana contendo 1% de MCM-41-Pirkle houve uma pequena redução para $56,23 \pm 5,17^\circ$.

Para a membrana modificada quimicamente com o seletor Pirkle o ângulo de contato com a água foi de $68,71^\circ \pm 4,67^\circ$ e $75,47^\circ \pm 3,72^\circ$ para a camada porosa e densa, respectivamente, valores próximos ao reportado na literatura para o PES puro (Peydayesh et al., 2017), indicando que o seletor quiral ligado quimicamente ao polímero não interfere na sua hidrofobicidade da camada porosa, porém para a camada densa, houve um ligeiro aumento do ângulo, aumentando a hidrofobicidade, possivelmente devido à inserção do seletor quiral na cadeia polimérica.



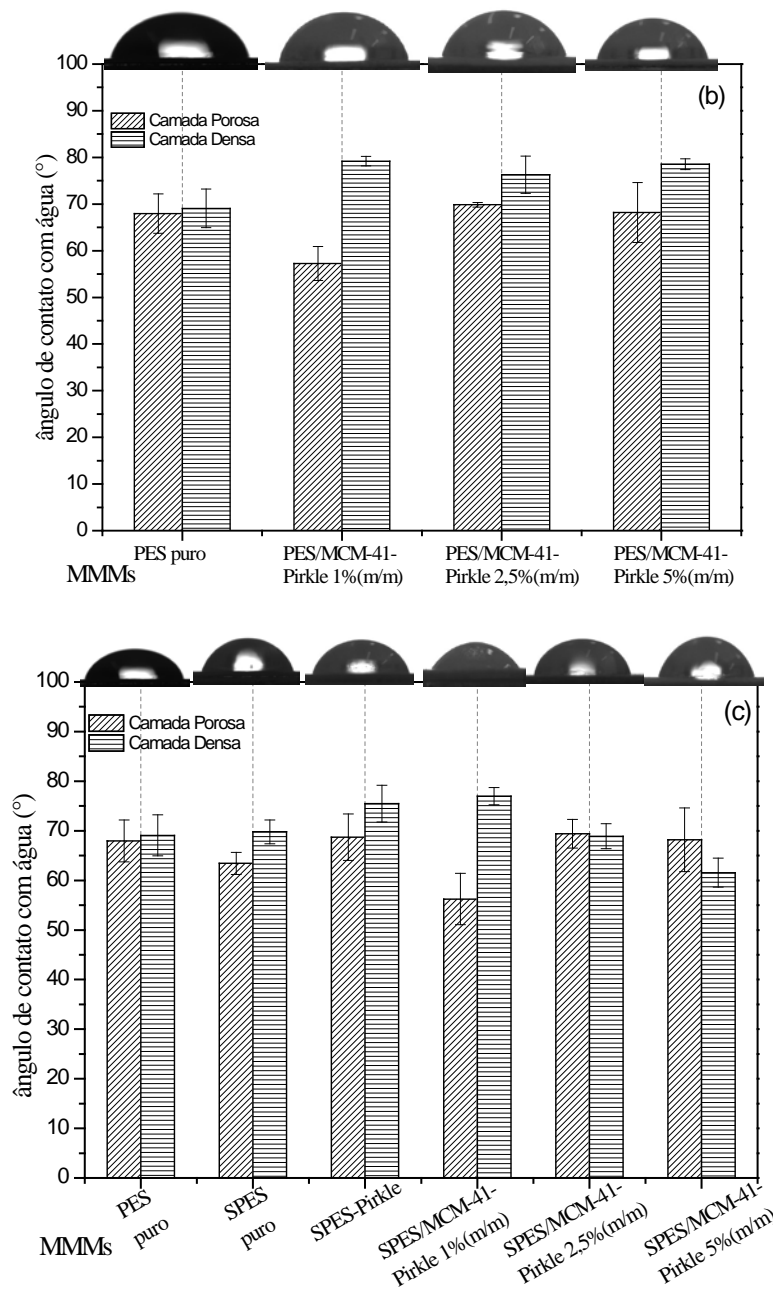


FIGURA 4. 41 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato com a água das Membranas: (a) contendo MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1; (b) contendo MCM-41-Pirkle e (c) membranas sulfonadas contendo MCM-41-Pirkle e SPES-Pirkle.

A tensão superficial pode ser definida como a relação de forças intermoleculares que agem diferentemente na superfície de um líquido,

contraindo a área da sua superfície para manter a energia livre de superfície mais baixa. Na análise do líquido sobre o material, nota-se uma interação entre os três estados físicos da matéria, em que o sólido é representado pelo polímero, enquanto o líquido corresponde à gota propriamente dita e o vapor à região atmosférica mais próxima da superfície da gota. Esta relação entre os estados físicos e a disposição dos ângulos é representada pela Figura 4.42, pode-se então calcular a tensão superficial aparente formada na interface (Yuan e Lee, 2013; Zettlemoyer, 1974).

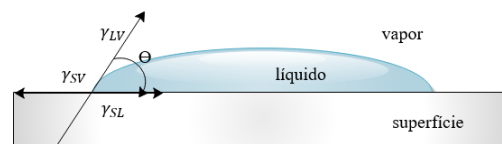


FIGURA 4. 42 – Ângulo de contato de um líquido em uma superfície sólida. Considerando a Figura 4.31, tem-se a equação de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad \text{Eq. 4.3.1}$$

γ_{LV} representa a energia de interface entre o líquido e o vapor; γ_{SL} entre o sólido e o líquido; γ_{SV} entre o sólido e o vapor.

O trabalho de adesão, W_a , o negativo da energia de adesão Gibbs, entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré (Ma et al., 2000), assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível $\gamma_{SV} = \gamma_S$:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Eq. 4.3.2}$$

Combinando as equações (13) e (14) obtém-se a equação de Young-Dupré, no qual o trabalho de adesão sólido-líquido pode ser estimado a partir da tensão superficial do líquido e o ângulo de contato do líquido (Ma et al., 2000):

$$W_a = \gamma_{LV}(\cos \theta + 1) \quad \text{Eq. 4.3.3}$$

Fowkes propôs que a energia da superfície (γ) pode ser descrita como (Fowkes, 1964):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \text{Eq. 4.3.4}$$

Onde: γ^p e γ^d são as componentes polar e dispersiva. Segundo Fowkes, apenas interações dispersivas eram importantes através da interface e contribuiriam para o trabalho de adesão, conforme expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva (Fowkes, 1964):

$$W_a = 2(\gamma_S^d + \gamma_L^p)^{1/2} \quad \text{Eq. 4.3.5}$$

Assim, a equação de Young-Dupré pode ser escrita:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad \text{Eq. 4.3.6}$$

Owens e Wendt estenderam a equação de Young-Dupré obtendo-se uma expressão geral, que leva em consideração as componentes polares (γ_S^p) e dispersivas (γ_S^d) do sólido como mostrado na Equação 4.3.7 (Annamalai et al., 2016; Owens e Wendt, 1969):

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_S^p \gamma_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 4.3.7}$$

O cálculo da tensão superficial para superfícies poliméricas neste trabalho foi determinado a partir da média harmônica proposta por Souheng Wu, obtendo-se a tensão superficial para sólidos de baixa energia (Wu, 2007):

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_S^d\gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p\gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad \text{Eq. 4.3.8}$$

Onde, θ é o ângulo de contato em radianos; γ_L é a energia de interface entre o líquido e o vapor (mN/m); γ_{LV}^d é a componente dispersiva do líquido (mN/m); γ_{LV}^p é a componente polar do líquido (mN/m); γ_S^d é a componente dispersiva do sólido (mN/m) e γ_S^p é a componente polar do sólido (mN/m).

A Tabela 4.7 contém os valores das componentes polares e dispersivas dos líquidos sondas, bem como sua energia de interface e foram utilizadas para o cálculo da tensão superficial das membranas de PES (Zettlemoyer, 1974).

TABELA 4. 8 – Parâmetros para as componentes polares e dispersivas, bem como a tensão superficial dos líquidos sonda.

Líquido Sonda	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
Água	72,8	21,8	51
Diiodometano	50,8	50,8	0

A partir goniometria do ângulo de contato e das componentes tabeladas dos líquidos sonda utilizados (Gráfico de barras do ângulo de contato com a diiodometano das Membranas encontra-se no **Apêndice V**), pode-se calcular a tensão superficial das membranas de PES, Figura 4.44 apresenta os valores da tensão superficial representado por um gráfico de barras e uma comparação entre os valores das componentes polar (γ_S^p) e dispersiva (γ_S^d) da energia de superfície das membranas poliméricas.

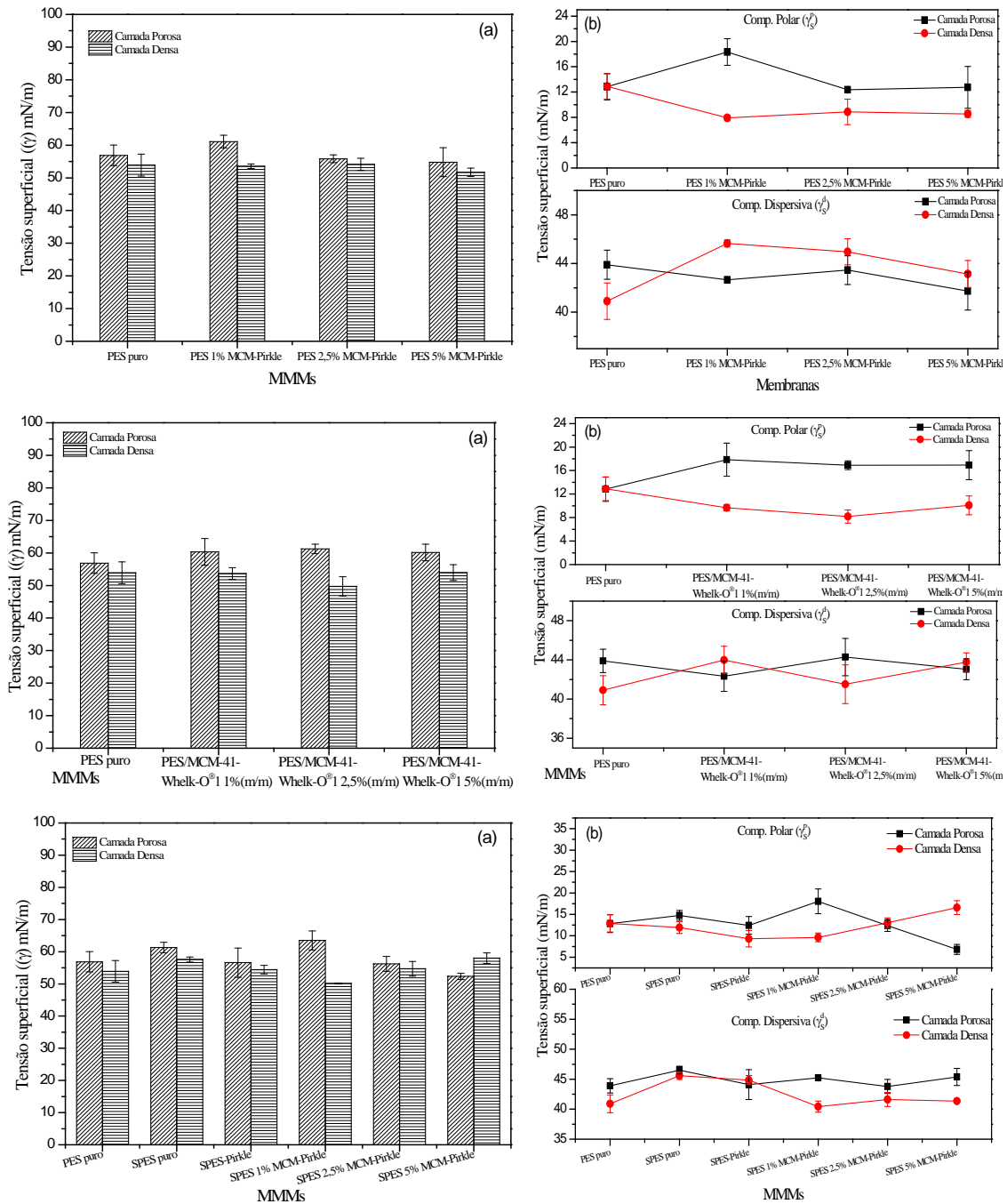


FIGURA 4. 43 – Tensão superficial (a) e componentes polares e dispersivas (b) das membranas poliméricas.

Observa-se que a tensão superficial na camada porosa aumenta com o aumento do teor de material mesoporoso, assim como a sulfonação da PES.

4.3.9- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

Para estudar a ligação química da superfície da membranas, foi realizada a análise de XPS das membranas modificadas. A Figura 4.44 apresenta os espectros de XPS da membrana controle (PES puro) e para as membranas SPES e SPES-Pirkle. Três sinais XPS característicos para carbono, oxigênio e enxofre foram observados em espectros XPS para ambas as amostras de membrana. No entanto, para a membrana SPES-Pirkle, um pico de emissão em 398 eV, que foi atribuído a N1s, é referente ao grupo sulfonamida e ao grupo amida presente no seletor quiral sendo a única fonte de N para a membrana SPES-Pirkle, o conteúdo da funcionalidade da amida na superfície da membrana poderia, portanto, ser calculado com base na análise XPS (Shi et al., 2008). Os resultados experimentais da razão molar N para a membrana SPES-Pirkle foi de 2,7%. Os demais picos na membrana controle de PES puro podem ser atribuídos a impurezas presentes no PES, visto que a purificação foi realizada apenas para modificação química com o seletor quiral. Para a membrana de PES após a sulfonação é observado um aumento na razão molar S em relação a membrana controle, de 2,7%.

A Figura 4.45 (a) apresenta o espectro do nível central C1s da membrana PES puro, contém um componente de pico principal em uma energia de ligação de 283,6 eV, associada à ligação C-C, e um componente menor com energia de ligação em 284,7 eV, atribuídos aos grupos carbono-enxofre e grupos éter (He, M. et al., 2019).

A Figura 4.45 (b) e (c) apresentam os espectros intensivos de O1s e S2p membrana de PES após a sulfonação, respectivamente. E a mudança na proporção de cada ligação e o sinal N1s e C1s do polímero modificado com o seletor tipo Pirkle. No caso do pico do O1s (Figura 4.45 (b)), ao ser deconvoluído, apresenta energias de ligação em 530,4 eV, que corresponde ao ao grupo O-C, e em 532,1 eV, associado a ligações do tipo O=S (Kang et al., 2018). Para o S2p

(Figura 4.45 (c)), após a deconvolução, apresenta dois picos localizados em 163,3 e 167,4 correspondentes ao grupo sulfona e ao grupo sulfonato de O=S (Kang et al., 2018). Conforme mostrado na Figura 4.45 (d), o pico N1 s em 398 eV é atribuído ao átomo de nitrogênio referente ao grupo C-N e o pico em torno de 399 eV é atribuído ao grupo sulfonamina SO₂-NH (He, M. et al., 2019; Siow et al., 2009). Para o C1s (Figura 4.45 (e)), após a deconvolução, apresenta o pico em 283,8 eV representa o grupo C-SO₂N, e o pico largo em torno de 284,9 eV é atribuído a ligação C-C (He, M. et al., 2019; Thermofisher, [s.d.]). Os espectros referentes as membranas contendo materiais mesoporosos estão no **Apêndice V**.

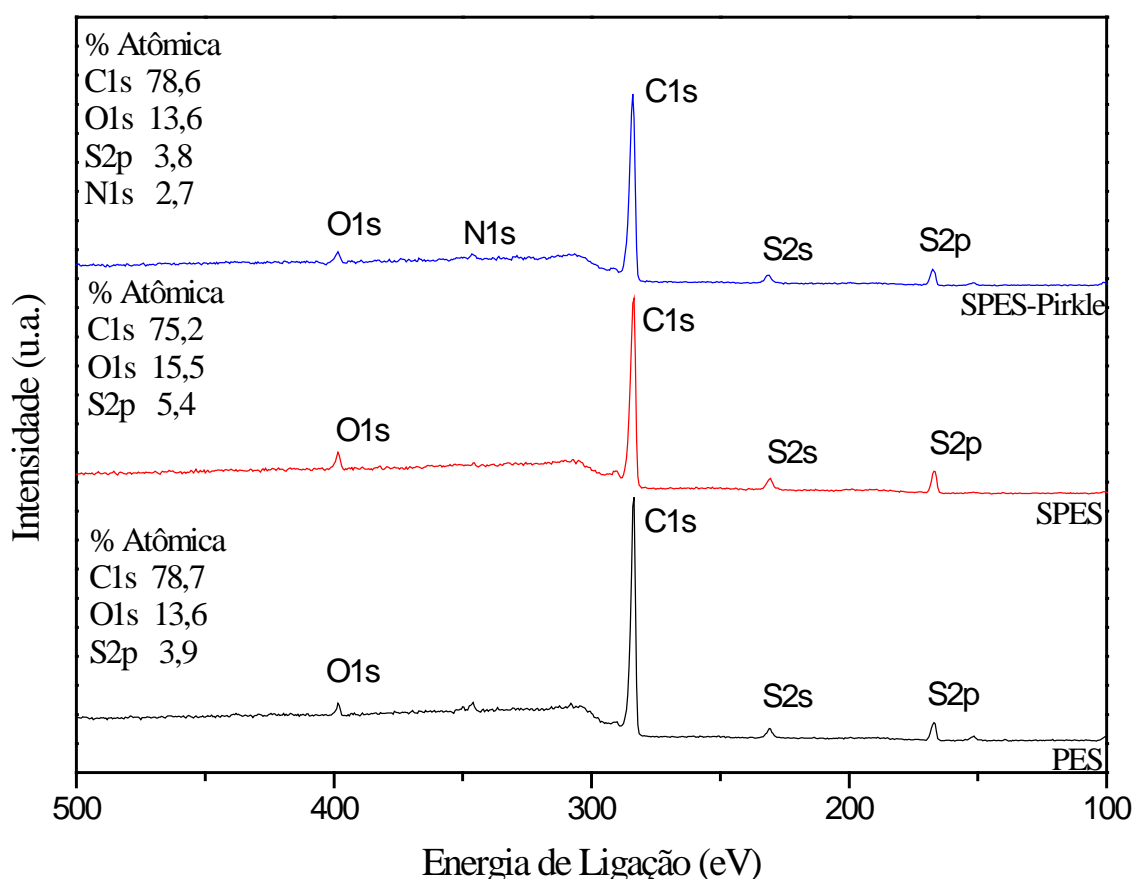


FIGURA 4. 44 – Espectro de XPS para os níveis 1s do carbono, 1s do oxigênio, 1s do nitrogênio e 2p do enxofre, para as amostras de PES, SPES e SPES-Pirkle.

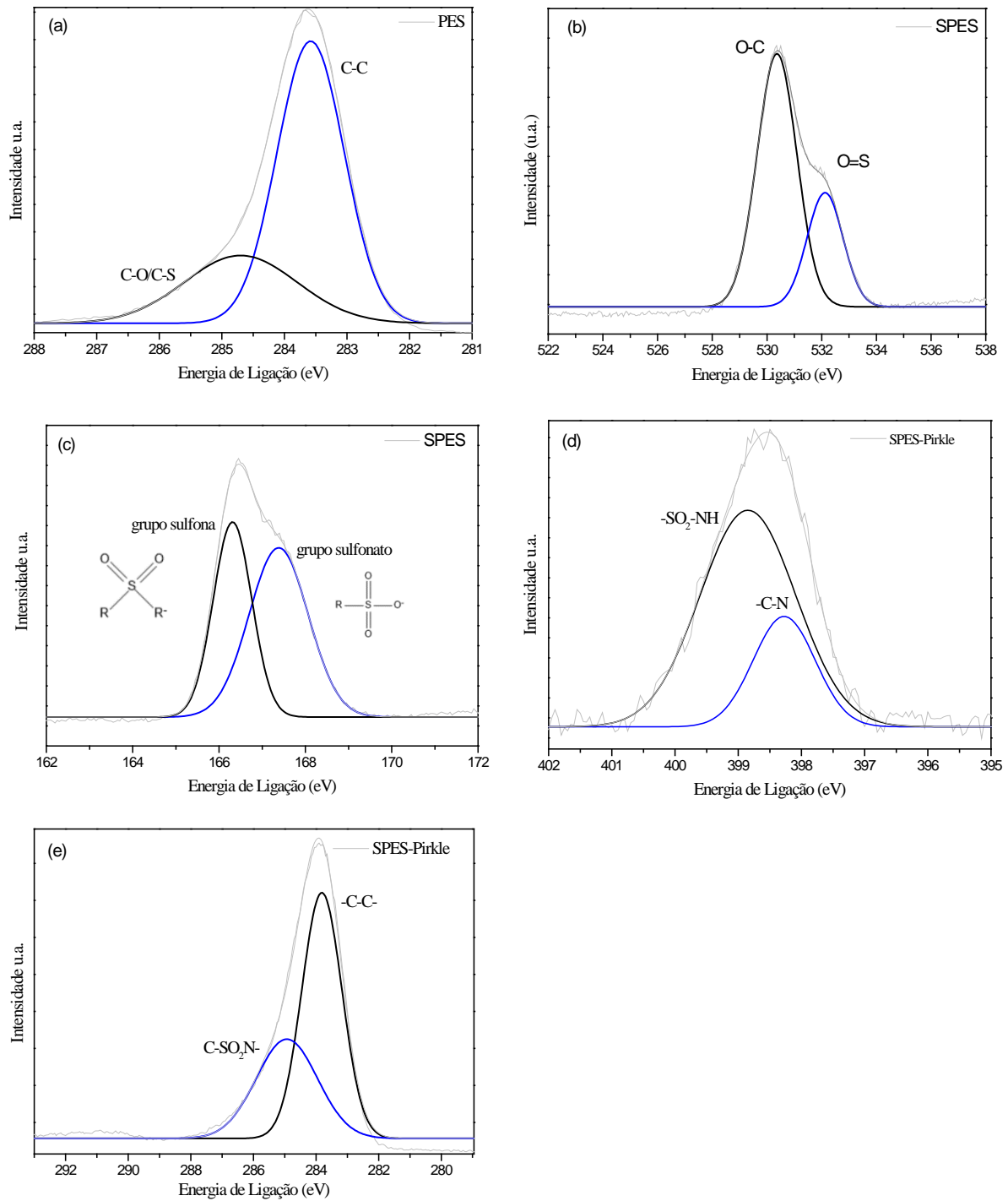


FIGURA 4. 45 – Deconvolução dos espectros de XPS: (a) do nível C1s da amostra de PES (b) do nível O1s da amostra de SPES; (c) S2p da amostra de SPES; (d) N1s da amostra de SPES-Pirkle e (e) C1s da amostra de SPES-Pirkle.

A composição atômica presente nas membranas contendo materiais mesoporosos modificados com os seletos quirais estão apresentadas na tabela 4.8. É possível verificar a presença dos átomos de silício e nitrogênio nas

membranas, que implica na presença dos materiais mesoporosos modificados com os setores quirais corroborando com as demais caracterizações.

TABELA 4. 9 – Composição atômica dos elementos presentes nas membranas contendo materiais mesoporosos.

Composição atômica (%)					
Amostra	C	O	N	S	Si
PES 5% MCM-41-Pirkle	78,2	13,7	2,6	3,5	2,0
SPES 5% MCM-41-Pirkle	73,4	15,5	2,9	4,7	3,5
PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O®1	80,0	13,1	2,2	3,6	1,2

4.4- Avaliação da capacidade de resolução quiral das membranas obtidas

4.4.1- Seleção dos padrões e condições de fase móvel

Para a avaliação da capacidade quiral das membranas foram utilizados como compostos padrões os enantiômeros (*R*)- 2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol e (*S*)- 2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol (Álcool de Pirkle). O Álcool de Pirkle apresentou um fator de separação notável ($\alpha = 1,78$) para a separação dos enantiômeros da *N*-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina na FEQ com o (*R*)- 2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol como seletor quiral, de acordo com Pirkle et. al (Pirkle, House e Finn, 1980). Segundo o princípio de reciprocidade, este composto pode ser utilizado como padrão quando o seletor é a *N*-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina, uma vez que possui a complementaridade funcional necessária para as interações fundamentais para o reconhecimento quiral (Fernandes, Tiritan e Pinto, 2013). Para tal, foram testadas diferentes condições de fases móveis e modos de eluição, no qual está apresentado na Tabela 4.10.

TABELA 4. 10 – Parâmetros cromatográficos obtidos nas diferentes condições de separação do 2,2,2-trifluoro-1-(9-antril) etanol. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies e detecção UV: 254 nm.

Modo de Separação	Composição Fase Móvel	k_2	k_1	α	R_s
Fase Reversa	Água : Etanol (10:90 v/v)	3,01	2,71	1,11	0,85
	Água : Etanol (20:80 v/v)	0,67	0,49	1,36	1,34
	Água : Etanol (30:70 v/v)	2,06	1,63	1,27	2,27
	Água : Etanol (40:60 v/v)	4,84	3,81	1,27	3,25
Fase Normal	Etanol : Hexano (5:95 v/v)	4,65	3,28	1,42	4,71
	Etanol : Hexano (15:85 v/v)	1,99	1,53	1,30	2,08
	Etanol : Hexano (20:80 v/v)	5,49	5,49	1,00	-
	Etanol (100 v)	0,14	0,14	1,00	-
	Isopropanol : Hexano (5:95 v/v)	6,94	4,51	1,54	3,53

A FEQ tipo-Pirkle (L-Phenylglycine) apresentou uma boa enantiosseletividade no modo normal de eluição com as fases móveis constituídas por misturas de isopropanol : hexano (5:95 v/v) e etanol : hexano (5:95 v/v) (com valores de α de 1,42 e 1,54, R_s de 4,71 e 3,53, respetivamente). Entretanto, no modo reverso utilizando como fase móvel - Água : Etanol (40:60 v/v), também obteve-se uma boa enantiosseletividade ($\alpha = 1,27$ e $R_s = 3,25$), e levando em consideração os princípios da química verde (Prado, 2003), que preconiza a redução de solventes como o hexano, optou-se pela utilização do modo reverso, para prosseguir os testes nas membranas.

Dado ao elevado grau de reconhecimento da FEQ- L-Phenylglycine frente aos derivados xantônico quiriais e no sentido de selecionar um padrão com excelente enantiosseletividade uma serie de derivados xantônicos foram avaliados (Fernandes et al., 2013a). A Tabela 4.11 apresenta os valores de α e R_s para a série de derivados xantônicos quiriais testadas no modo reverso de eluição. A

Tabela 4.12 apresenta os valores de α e R_s para o conjunto de Xantonas testadas no modo normal eluição.

TABELA 4. 11 – Parâmetros cromatográficos obtidos para os derivados xantônicos quirais no modo reverso de eluição. Fase móvel Etanol: Água (70:30 v/v), coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fluxo 0,5 mL/min e detecção UV: 254 nm.

Padrão	k₂	k₁	α	R_s
XEA	24,93	21,72	1,15	2,19
XEA1	9,98	8,80	1,13	1,81
XEA-3MET	6,05	4,91	1,23	2,35
XEA-4CLO	10,90	9,20	1,19	2,61
XEA-4FLU	7,52	6,57	1,14	1,79
XEA-4MET	6,49	5,19	1,25	2,92
XEA-5	11,40	9,52	1,20	2,95
XEA-5DES	10,31	9,09	1,13	1,72
XEA-53MET	7,45	6,14	1,21	2,52
XEA-54CLO	13,37	11,37	1,18	2,1
XEA-54FLU	10,10	9,04	1,12	1,52
XEA-54MET	7,90	6,56	1,20	2,2
XEA-DES	8,84	8,17	1,08	0,85
XEA-DF5_SRRS	5,26	4,87	1,08	0,85

TABELA 4. 12 – Parâmetros cromatográficos obtidos para os derivados xantônicos quirais no modo normal de eluição. Fase móvel Hexano: Etanol (50:50 v/v); Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fluxo 1,0 mL/min e detecção UV: 254 nm.

Padrão	k₂	k₁	α	R_s
XEA-3MET	3,94	3,22	1,22	1,91
XEA-4MET	2,53	1,98	1,28	2,12
XEA-DES	2,53	1,55	1,63	4,71

Apenas três das catorze misturas enantioméricas de compostos xantônicos foram enantiosseparadas no modo de separação fase normal (Tabela 4.12), no entanto a FEQ tipo-Pirkle (L-Phenylglycine) apresentou uma enantiosseletividade excelente para a xantona XEA-DES neste modo (com valores de α e R_s de 1,63 e 4,71, respectivamente). Portanto, a xantona XES-DES separada no modo de eluição normal, foi selecionada para realizar os testes nas membranas poliméricas MCM-41-Pirkle.

Os padrões para avaliar as membranas com o material mesoporoso MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 foram selecionados de acordo com excelente enantiosseletividade já reconhecida da coluna *(S,S)*-Whelk-O[®]1, desenhada para enantioseparação dos profenos, frente ao naproxeno (NPX) e derivados xantônicos reportados pelo LQOF (Carraro et al., 2017; Pirkle e Doherty, 1992). Na Tabela 4.13 apresenta os valores de α e R_s dos compostos 6-methoxy-9-oxo-*N*-(1-(*p*-tolyl)ethyl)-9H-xanthene-2-carboxamide (XEA) e NPX. Todos apresentaram uma boa resolução nas condições testadas. Porém, para os ensaios de filtração e sorção nas membranas com o composto XEA foi utilizado o etanol e para análise dos resultados, foi utilizada a fase móvel: acetonitrila : metanol (50:50 v/v) no HPLC com fluxo 1,0 mL.min⁻¹. Para os ensaios de filtração e sorção nas membranas com o composto NPX foi utilizada a fase móvel: Etanol, Ácido acético 0,1% no HPLC com fluxo 1,0 mL.min⁻¹.

TABELA 4. 13 – Parâmetros cromatográficos obtidos para XEA e NPX. Coluna (*S,S*)-Whelk-O[®]1 Regis[®] Technologies, Inc. (25 cm, 4,6 mm i.d., 5 mm tamanho de partícula, 100 Å tamanho de poro; fluxo 1,0 mL/min e detecção UV: 254 nm.

Padrão	Composição Fase Móvel	k₂	k₁	α	R_s
XEA	EtOH (100 v)	8,67	1,36	6,35	18,29
XEA	ACN:MeOH (50:50 v/v)	2,36	0,71	3,35	15,53
NPX	EtOH (100 v) (HAc 0,1%)	2,06	1,18	1,75	3,77

Os cromatogramas representativos obtidos para o Álcool de Pirkle, para os derivados xantônicos quirais e para o NPX encontram-se no **Apêndice I**.

4.2.2- Separação quiral utilizando célula de filtração

Experimento de filtração foi realizado para verificar o fluxo dos enantiômeros em relação às diferentes membranas (PES contendo 1 a 5% de MCM-41-Pirkle e SPES contendo de 1 a 5% de MCM-41-Pirkle) e avaliar a seletividade de permeação de cada membrana. Na Figura 4.46 está apresentado o gráfico de seletividade de permeação das membranas após 15 minutos e 4 horas de filtração da solução de Álcool de Pirkle. Os valores encontram-se compilados na Tabela 4.14.

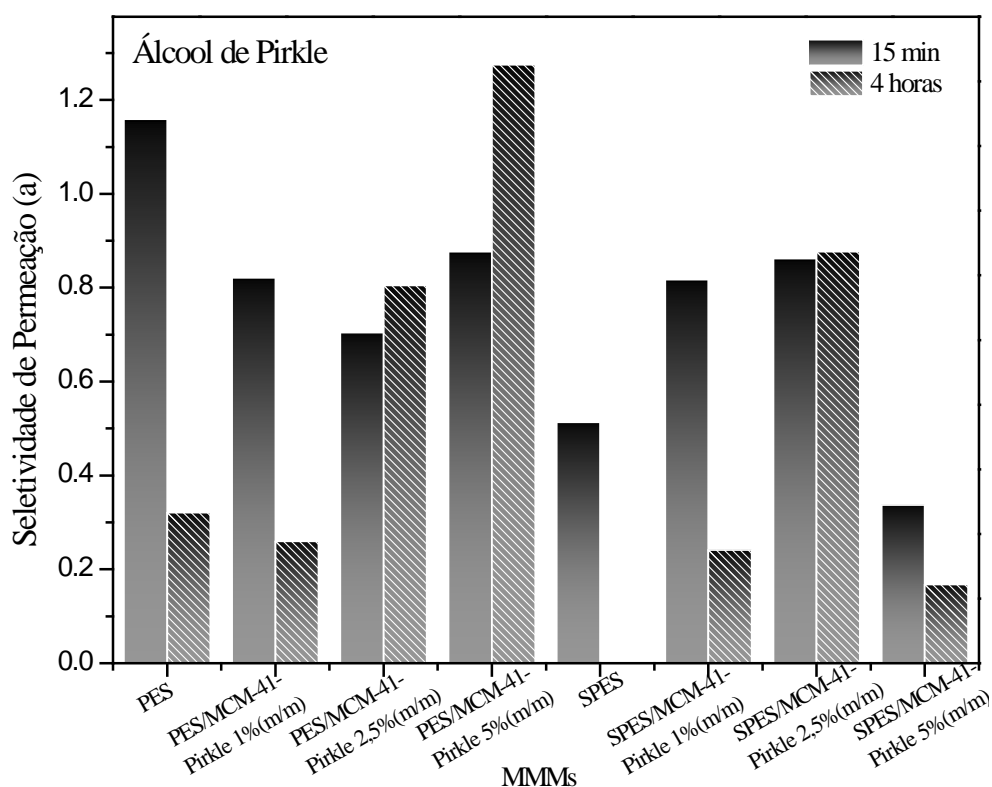


FIGURA 4. 46 – Seletividade de permeação após 15 minutos e 4 horas de filtração dos enantiômeros (*R*)- Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle.

TABELA 4. 14 – Permeação dos enantiômeros (*R*)- Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle após 4 horas de filtração e a seletividade de permeação das membranas.

Amostra	Permeação (S) ($\mu\text{mol.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Permeação (R) ($\mu\text{mol.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	$\alpha_{(R/S)}$
PES puro	4,577E-05	1,468E-05	0,32
PES 1% MCM-41-Pirkle	1,882E-04	4,884E-05	0,26
PES 2,5% MCM-41-Pirkle	7,26E-04	5,84E-04	0,80
PES 5% MCM-41-Pirkle	4,073E-04	5,194E-04	1,28
SPES puro	2,806E-05	0,000	0,00
SPES 1% MCM-41-Pirkle	1,388E-04	3,350E-05	0,24
SPES 2,5% MCM-41-Pirkle	5,964E-05	5,231E-05	0,88
SPES 5% MCM-41-Pirkle	3,789E-04	6,365E-05	0,17

Verificou-se que após 4 horas de filtração há um aumento na seletividade de permeação para a membrana contendo 5% de MCM-41-Pirkle (Figura 4.47). No qual o enantiômero (*R*)- apresenta maior permeação em relação ao (*S*)-Álcool de Pirkle (Figura 4.47. a), que implica maior retenção do enantiômero (*S*)-Álcool de Pirkle na membrana, corroborando com o ensaio de sorção no qual a retenção ocorre preferencialmente pelo enantiômero (*S*)-Álcool de Pirkle. Contudo, para as demais membranas a retenção ocorre preferencialmente para o enantiômero *R*, havendo uma redução da seletividade, principalmente para a membrana sulfonada contendo 5 % de MCM-41-Pirkle (Figura 4.47.b.), visto que, os grupos sulfônicos (inseridos na sulfonação do PES) podem interagir com o Álcool de Pirkle por meio de ligações de hidrogênio com os grupos NH, dificultando o reconhecimento quiral dos enantiômeros e reduzindo a seletividade.

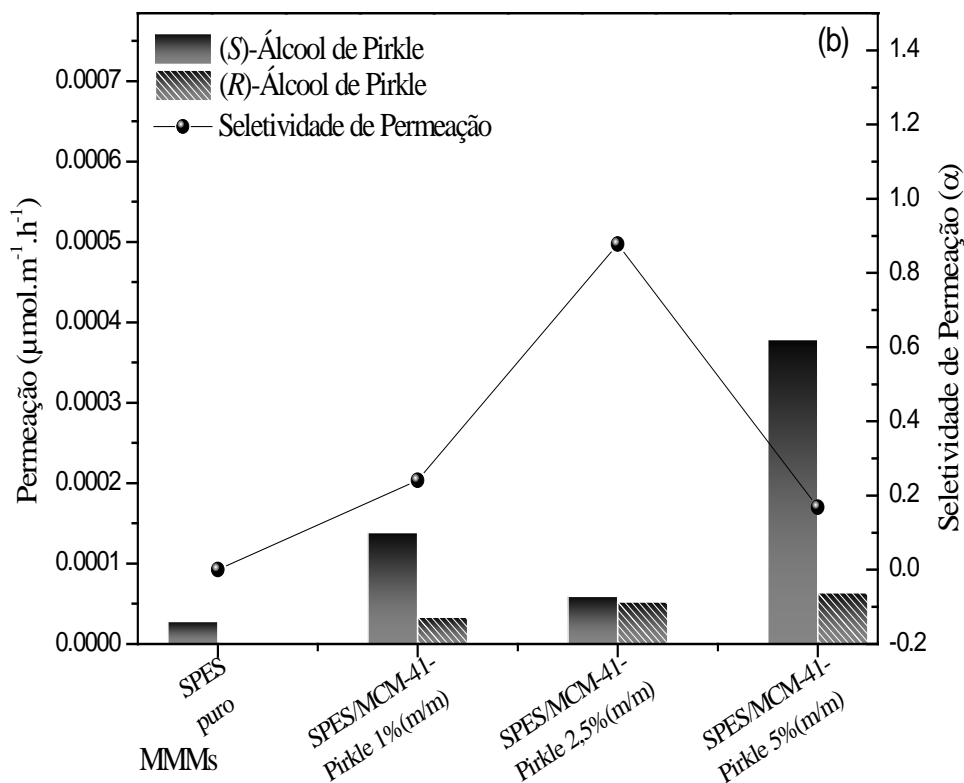
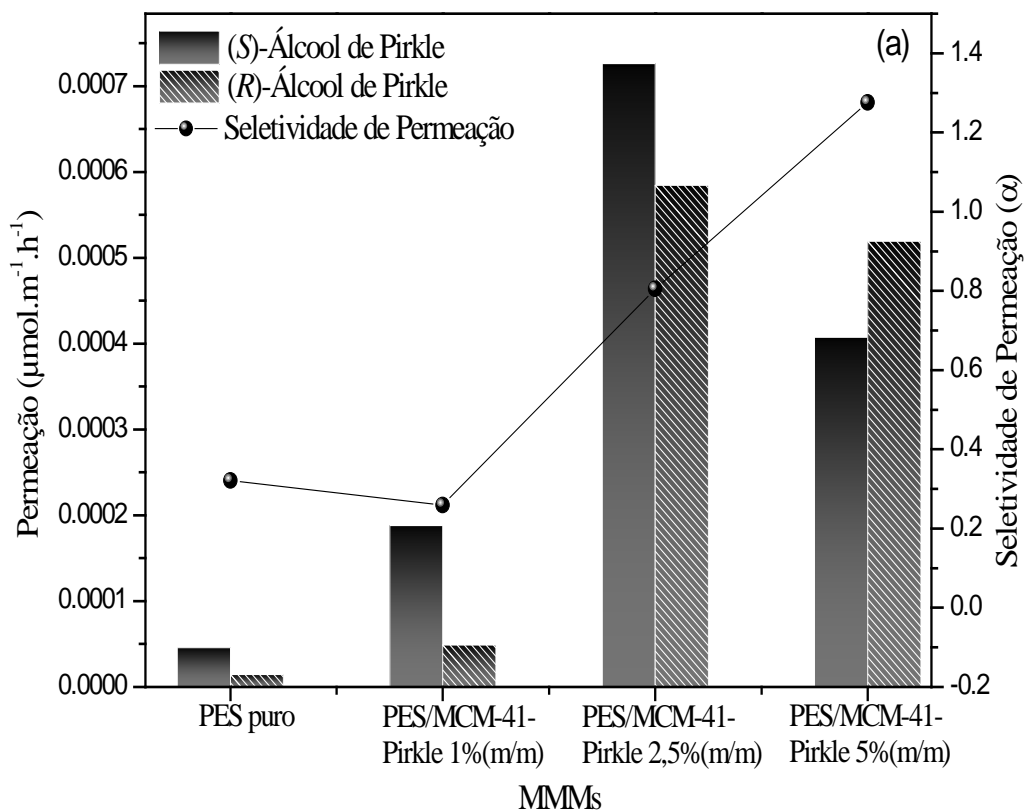


FIGURA 4. 47 – Permeação dos enantiômeros (R)- Álcool de Pirkle e (S) - Álcool de Pirkle e a seletividade de permeação das membranas de poli(éter sulfona) (a) e poli(éter sulfona) sulfonada (b).

Uma membrana ideal para separação quiral deve apresentar uma alta seletividade e uma alta permeação molecular. Dentre as membranas testadas neste estudo, a membrana de PES com 5% de material mesoporoso (Figura 4.47.a) apresentou o melhor desempenho, obtendo uma seletividade de 1,28, comparável ao relatado para o transporte de enantiômeros em membranas à base de óxido de grafeno (GO) contendo como seletor quiral o ácido L-Glutâmico, no qual obteve uma seletividade de 1,12 (Meng et al., 2017). Este valor de seletividade encontra-se dentro de uma faixa ótima de trabalho (0,8 – 1,5), relatados em trabalhos com membranas de separação quiral, envolvendo também membranas baseadas em poli(éter sulfona) (Meng et al., 2013; Yoshikawa et al., 1995, 2006).

A Figura 4.48 apresenta os gráficos das concentrações dos enantiômeros em função do tempo. Independentemente do (*R*) ou (*S*)-Álcool de Pirkle, a concentração da solução filtrada aumenta com o decorrer do tempo chegando a um patamar de retenção, para as membranas PES puro, SPES puro, SPES 1% e SPES 2,5%. Este patamar se iguala a concentração anterior à filtração ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$), isto é, ao fim da filtração toda a solução enantiomérica é permeada não ocorrendo retenção, como previsto, devido ausência e ao baixo teor de MCM-41-Pirkle.

Na Figura 4.49 estão apresentados os gráficos do fluxo dos enantiômeros em função do tempo.

Os cromatogramas obtidos do ensaio de filtração estão apresentados no **Apêndice II**.

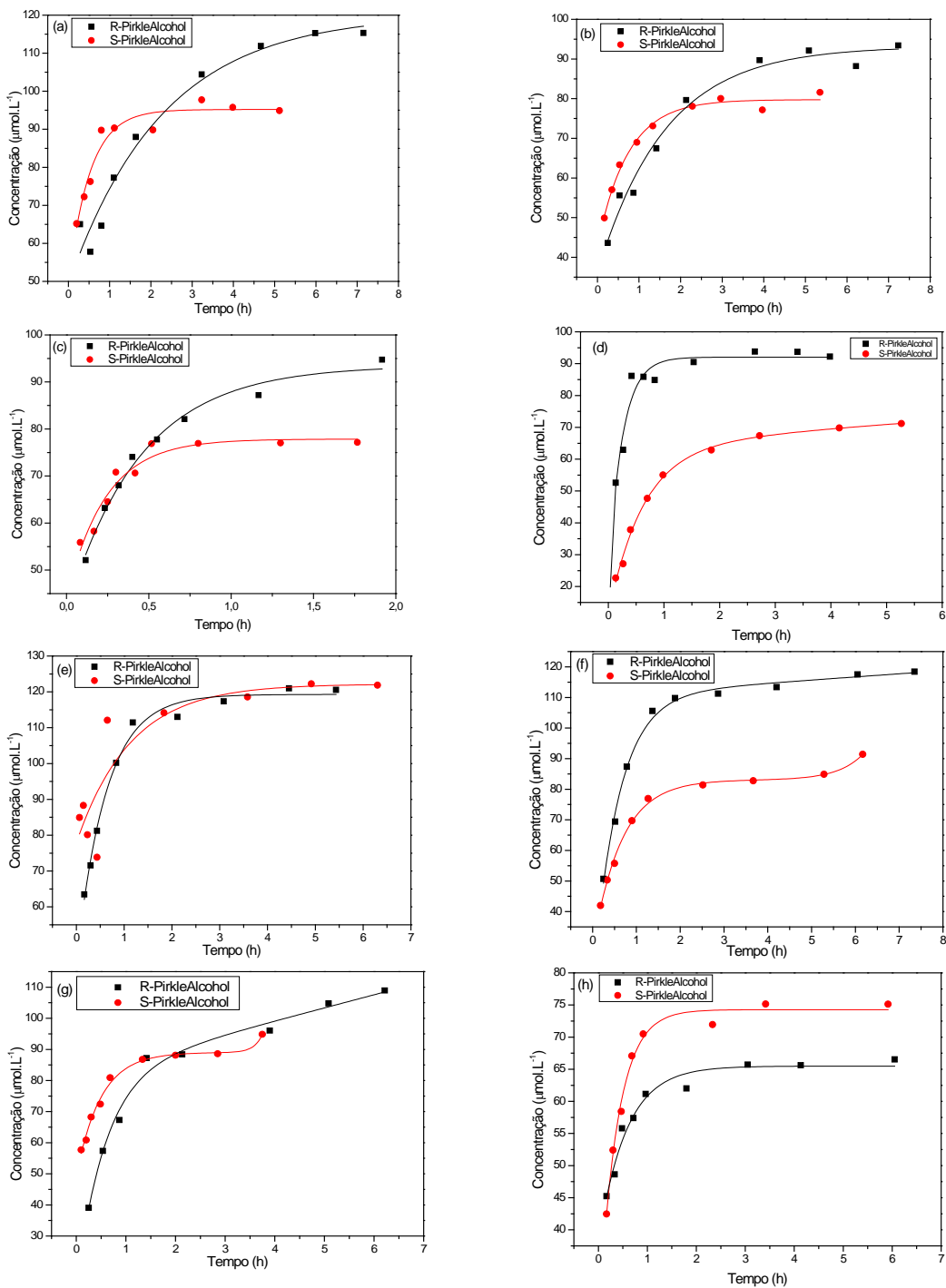


FIGURA 4. 48 – Gráficos da concentração em função do tempo de filtração das membranas: (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.

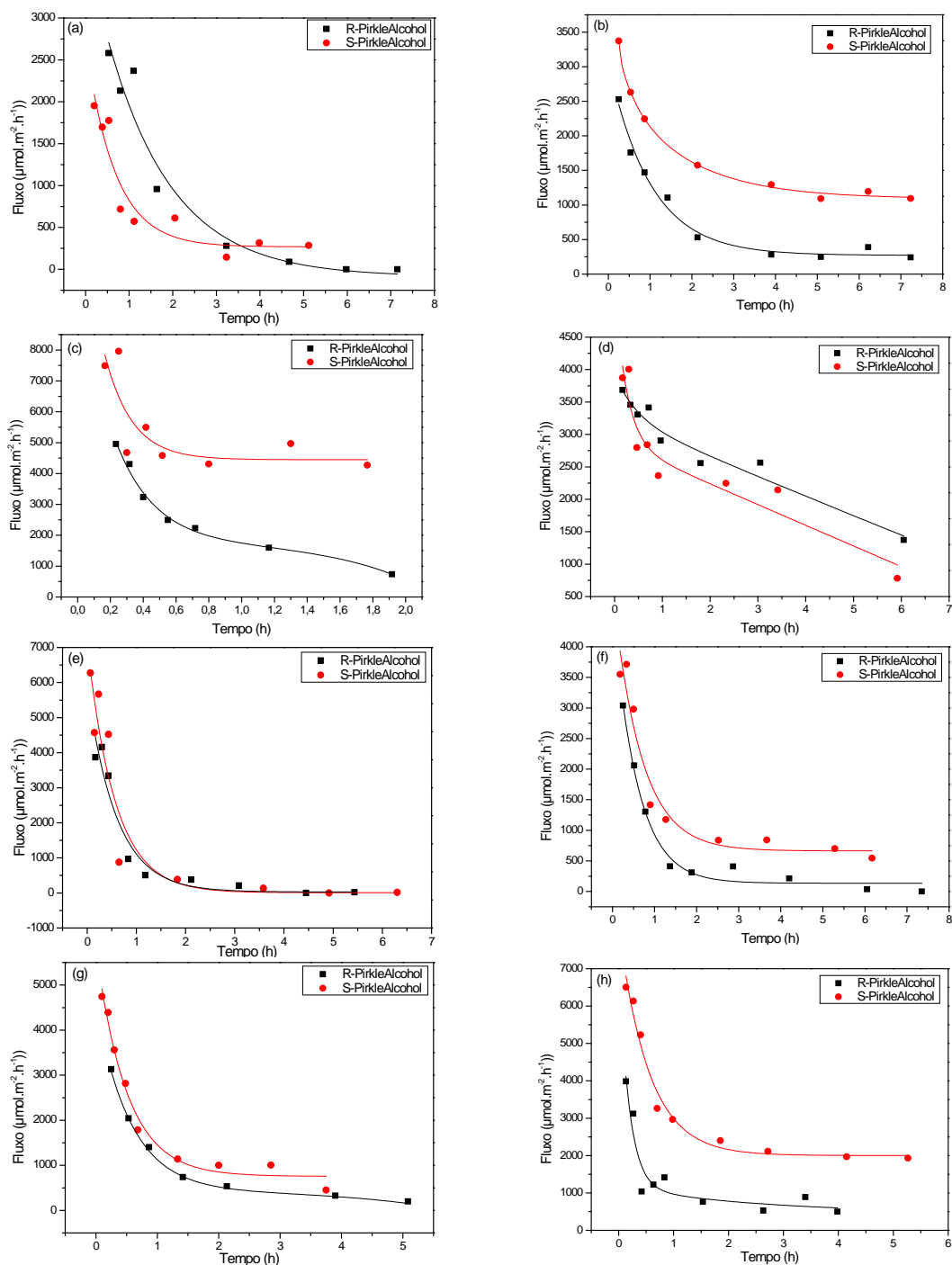


FIGURA 4. 49 – Gráficos do fluxo em função do tempo: (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.

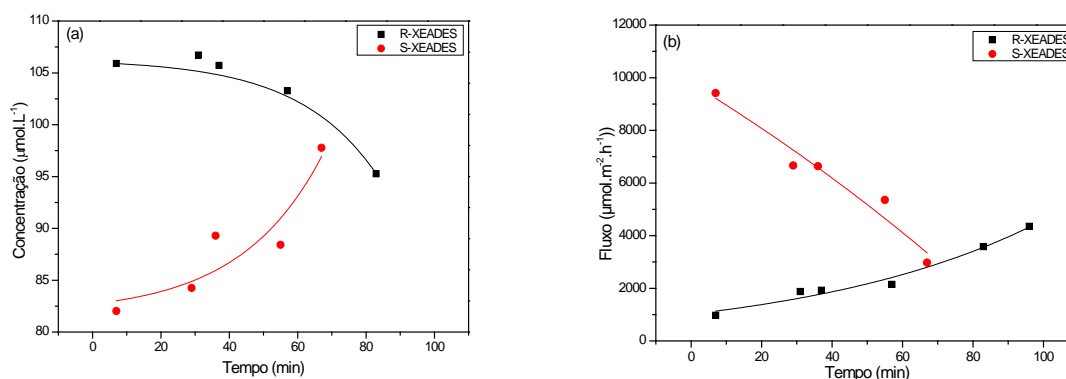
Na Tabela 4.15 estão apresentados os valores da seletividade de permeação da membrana selecionada (na qual obteve maior seletividade, a partir dos dados obtidos acima – PES 5%) após 1 hora de filtração dos enantiômeros

dos derivados xantônicos quirais (*R*)-XEADES e (*S*)-XEADES e após 4 horas de filtração dos enantiômeros (*R*)-Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle.

TABELA 4. 15 – Seletividade de Permeação no início e no fim da filtração.

Enantiômero	Permeação (<i>S</i>) ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Permeação (<i>R</i>) ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	$\alpha_{(R/S)}$
Álcool de Pirkle	4,073E-04	5,194E-04	1,28
XEADES	7,90E-04	3,11E-04	0,39

Os gráficos da concentração e do fluxo dos enantiômeros (*R*)-XEADES e (*S*)-XEADES em função do tempo para a membrana PES 5% estão apresentados na Figura 4.50, assim como, os cromatogramas obtidos. Observou-se que no início da filtração há uma diminuição da concentração do enantiômero (*R*)-XEADES e um aumento da concentração do enantiômero (*S*)-XEADES, ou seja, a membrana retém preferencialmente o enantiômero (*R*)-XEADES ao longo da filtração, o que faz com que sua seletividade aumente em relação ao enantiômero (*S*). No entanto, devido às condições de filtração da XEADES (50:50 Hexano: Etanol) o fluxo de filtração é elevado comparado à filtração do álcool de Pirkle (60:40 Etanol : Água), reduzindo o tempo de interação e dificultando a retenção dos enantiômeros de (*R*)-XEADES, ocorrendo a diminuição da seletividade da membrana.



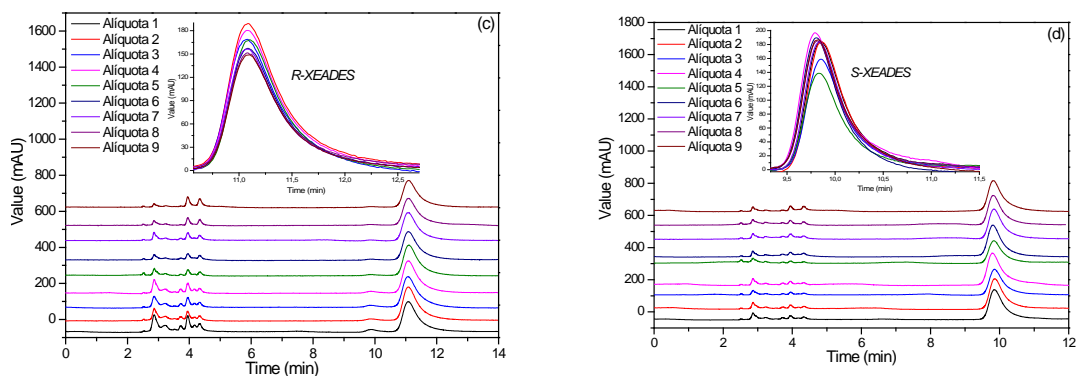


FIGURA 4. 50 – Gráficos da concentração (a) e do fluxo (b) em função do tempo. Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (*R*)- XEADES (c) e (*S*)- XEADES (d), para a membrana PES 5%. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Hexano : Etanol (60:40).

A Tabela 4.16 apresenta a seletividade de permeação da membrana SPES-Pirkle após 30 minutos de filtração dos enantiômeros (*R*)-XEADES e (*S*)-XEADES e dos enantiômeros (*R*)-Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle.

TABELA 4. 16 – Seletividade de Permeação após 30 min da filtração.

Enantiômero	Permeação (<i>S</i>) ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Permeação (<i>R</i>) ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	$\alpha_{(R/S)}$
Álcool de Pirkle	6,61E-04	5,24E-04	0,79
XEADES	1,50E-03	2,54E-04	0,17

Para ambos compostos foi obtida uma baixa seletividade na membrana SPES-Pirkle, porém houve uma redução da seletividade de permeação para o composto Xantônico XEADES em relação ao Álcool de Pirkle, pode ser devido ao solvente utilizado na fase móvel (50:50 Hexano : Etanol) pois a afinidade de um solvente com cadeia polimérica, faz com que ocorra um aumento na mobilidade da cadeia polimérica, aumentando assim o fluxo de solvente através da membrana, reduzindo a retenção dos enantiômeros devido baixa interação dos enantiômeros pelo seletor quiral. Estudos com membranas

poliméricas utilizando solventes apolares mostram que o mecanismo de transporte através destas não ocorre somente em função da viscosidade do solvente ou de difusão através dos poros, a interação entre solvente e membrana pode ser determinante para o fluxo de solvente (Yang et al., 2001).

Os gráficos da concentração e do fluxo dos enantiômeros (*R*)-Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle em função do tempo para a membrana SPES-Pirkle estão apresentados na Figura 4.51, assim como, os cromatogramas obtidos.

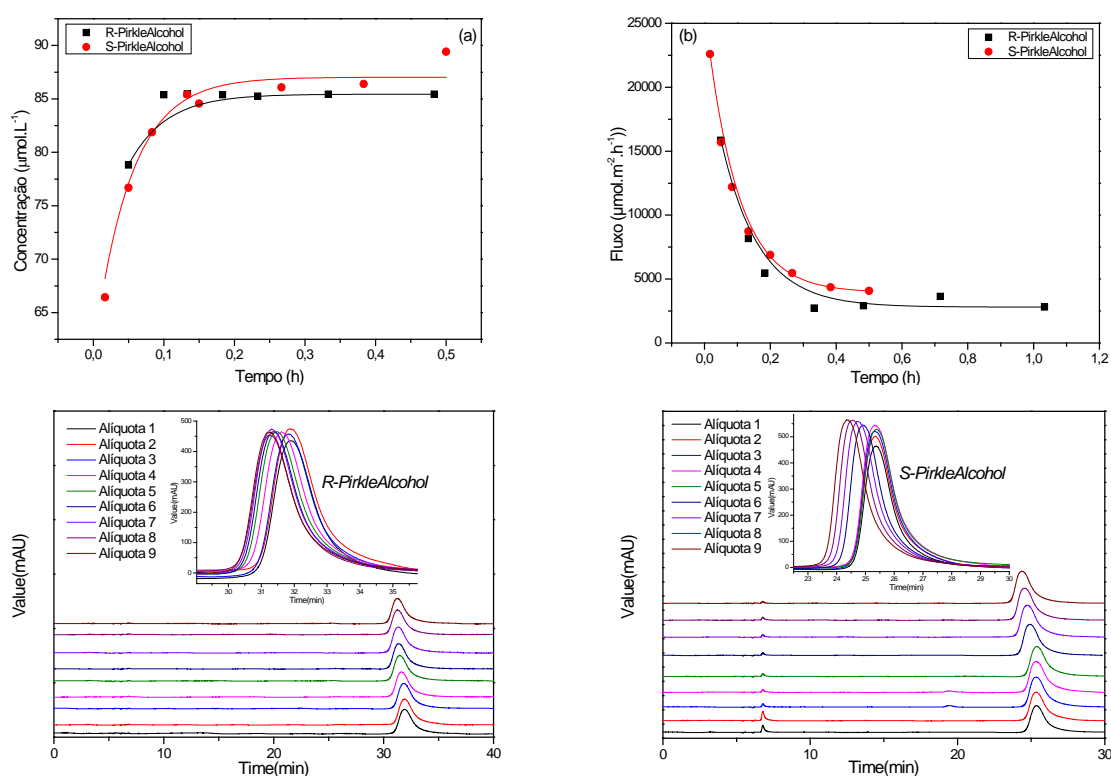


FIGURA 4. 51 – Gráficos da concentração (a) e do fluxo (b) em função do tempo. Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (*R*)- Álcool de Pirkle (c) e (*S*)- Álcool de Pirkle (d), para a membrana SPES-Pirkle. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Etanol : Água (60:40).

Os gráficos da concentração e do fluxo dos enantiômeros (*R*)-XEADES e (*S*)-XEADES em função do tempo para a membrana SPES-Pirkle estão apresentados na Figura 4.52, assim como, os cromatogramas obtidos.

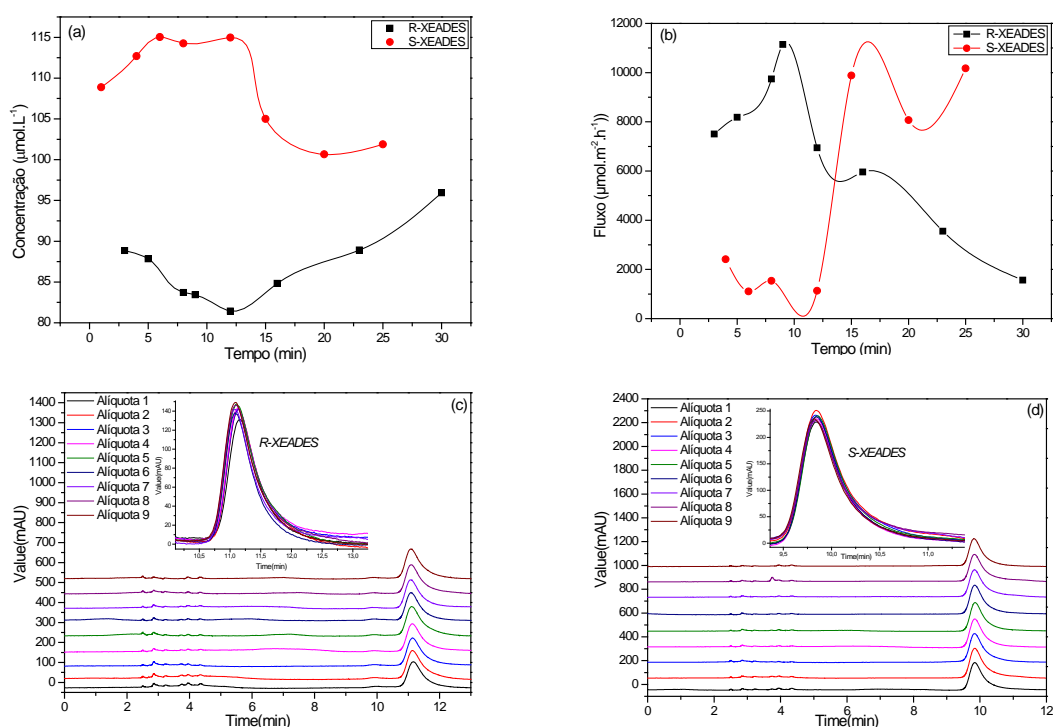


FIGURA 4. 52 – Gráficos da concentração (a) e do fluxo (b) em função do tempo. Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (*R*)- XEADES (c) e (*S*)- XEADES (d), para a membrana SPES-Pirkle. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Hexano : Etanol (60:40).

É possível observar na Figura 4.52 um comportamento distinto para os fluxos dos enantiômeros XEADES na membrana SPES-Pirkle, pois as membranas apresentam morfologia contendo uma camada superior densa e fina sob uma camada porosa. Possivelmente para a realização deste ensaio houve uma inversão nas membranas, isto é, a camada densa para todos os experimentos foi colocada na célula de filtração com a face para cima, porém como é possível observar esta inversão no fluxo para o enantiômero (*S*)-XEADES, a face densa possivelmente está com face para baixo. Isto ocorre devido ao regime do fluxo dos enantiômeros serem diferentes na fase densa e porosa. Durante a difusão na fase densa o fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independentemente

do tipo de força motriz aplicada e ao atingir a interface com a fase porosa o fluxo muda significativamente, pois o transporte ocorre através da convecção.

A Tabela 4.17 apresenta a seletividade de permeação das membranas de PES puro e com diferentes teores de material mesoporoso modificado com seletor *S,S*-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno ((*S,S*)-Whelk-O[®]1) – (MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1) após uma hora de filtração dos enantiômeros (*R*, *S*) – XEA.

TABELA 4. 17 – Seletividade de Permeação após 1 hora da filtração dos enantiômeros (*R*, *S*) – XEA.

Amostra	Permeação (<i>S</i>) ($\mu\text{mol.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Permeação (<i>R</i>) ($\mu\text{mol.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	$\alpha_{(R/S)}$
PES puro	3,50E-04	3,50E-04	1,00
PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	3,76E-04	5,75E-04	1,53
PES 2,5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	1,68E-04	5,35E-04	3,19
PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	5,82E-05	9,77E-04	16,78

Como apresentado na Tabela 4.17, verifica-se que não houve nenhuma seletividade da para membrana de PES puro, como esperado, devido à ausência do seletor quiral, ainda é possível verificar que com o aumento do teor de MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1, ocorreu um aumento na seletividade de permeação nas membranas. A membrana de PES com 5% de material mesoporoso modificado com seletor *S,S*-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno apresentou o melhor desempenho, obtendo uma seletividade de 16,78, valor muito acima que relatado anteriormente pela filtração do Álcool de Pirkle utilizando o material mesoporoso modificado com o seletor (*R*)-3,5-dinitrobenzoilfenilglicina e em outros trabalhos na literatura, o que evidência a eficiência do seletor quiral utilizado na modificação do material mesoporoso. Observa-se na Figura 4.53 maior permeação para o enantiômero (*R*)- em relação ao (*S*)-XEA, que implica maior seletividade para o enantiômero (*S*)-XEA na membrana.

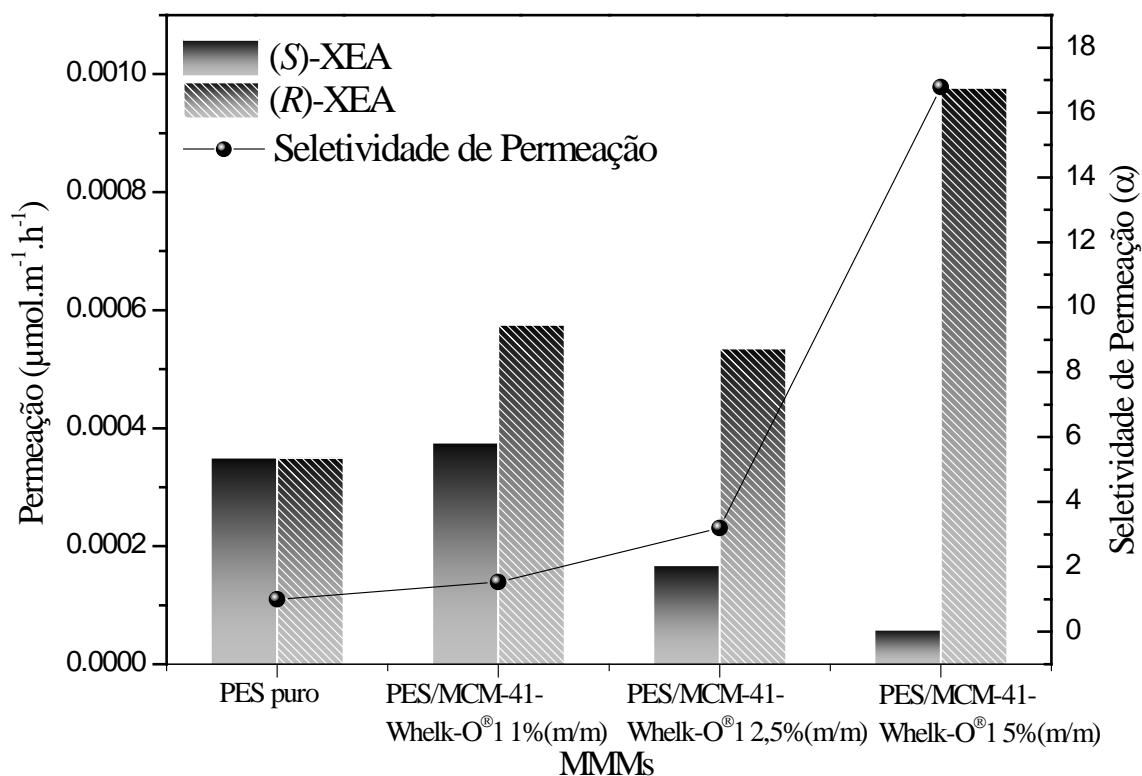


FIGURA 4. 53 – Permeação dos enantiômeros (R)- XEA e (S) - XEA e a seletividade de permeação das membranas de poli(éter sulfona) contendo MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.

Os gráficos da concentração e do fluxo dos enantiômeros (R)-XEA e (S)-XEA em função do tempo para as membranas de PES puro e com diferentes teores de material mesoporoso modificado com seletor S,S-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno ((S,S)-Whelk-O[®]1) – (MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1) estão apresentados na Figura 4.54. Os cromatogramas obtidos seguem na Figura 4.55.

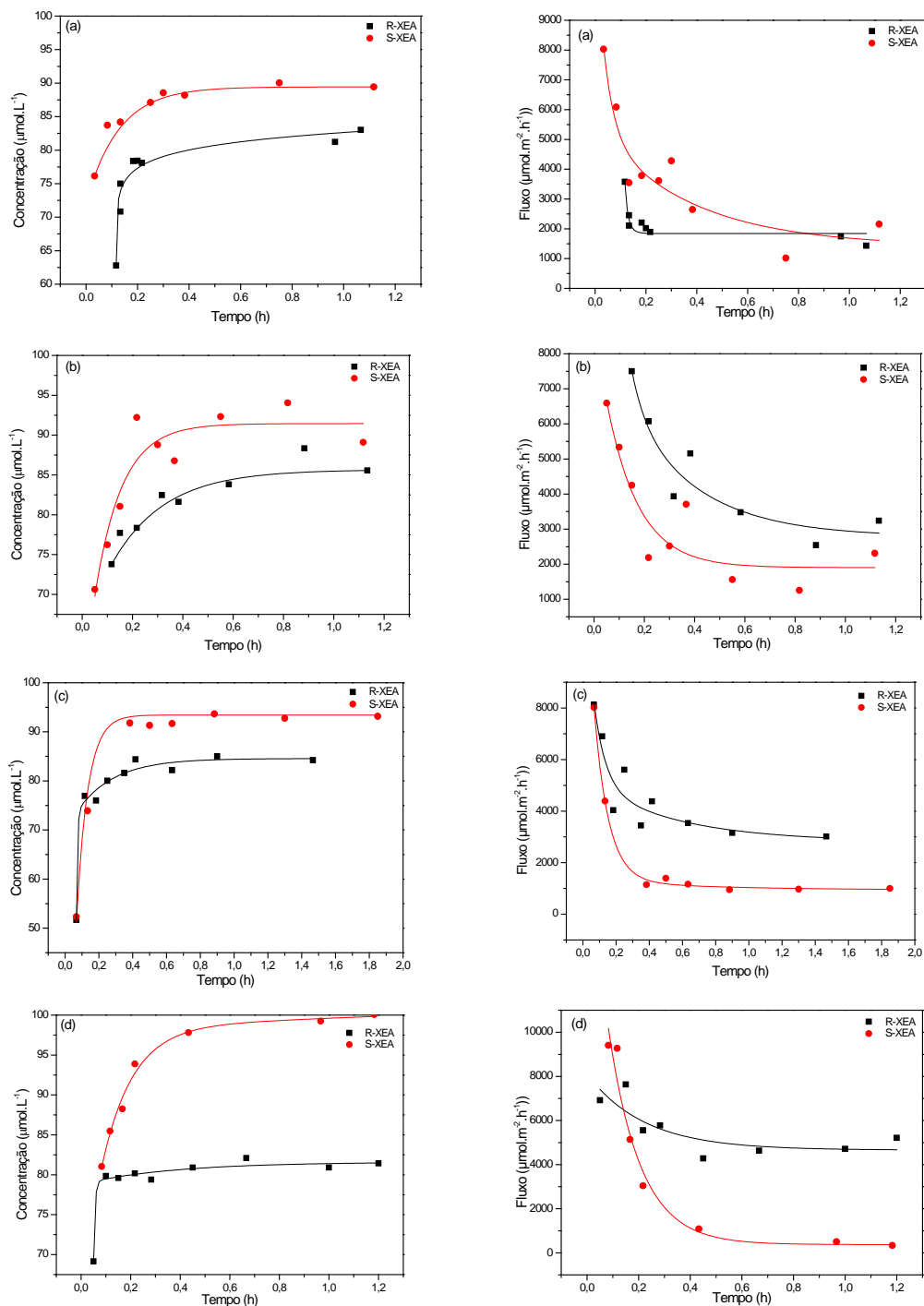


FIGURA 4. 54 – Gráficos da concentração em função do tempo de filtração das membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.

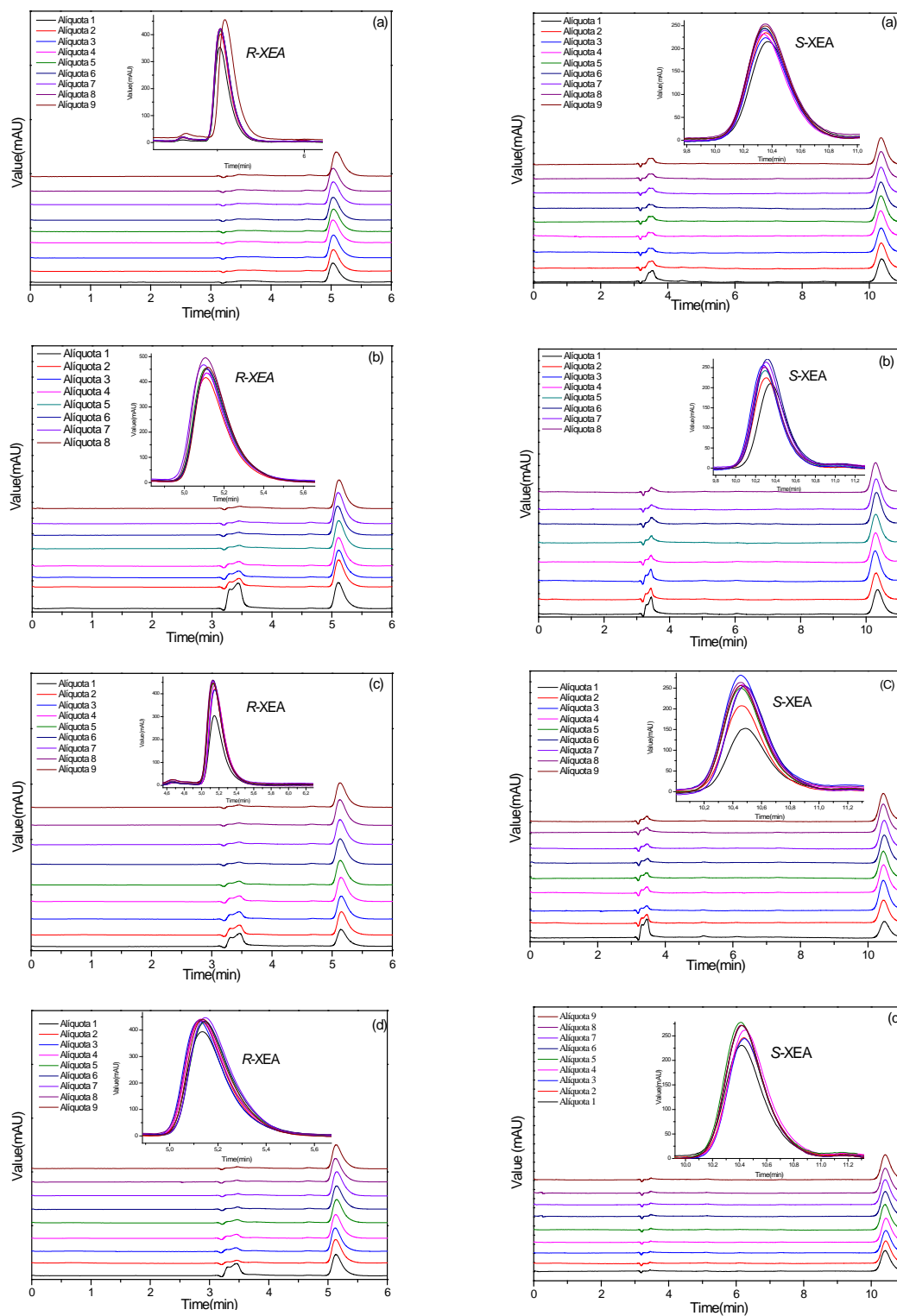


FIGURA 4.55 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (*R*)-XEA e (*S*)-XEA. Coluna (S,S)-Whelk-O[®]1 da Regis Technologies; Fase móvel ACN:MeOH (50:50 v/v); fluxo 1mL.min⁻¹. (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.

A Figura 4.54 evidência o aumento da concentração filtrada dos enantiômeros (*R*) ou (*S*)-XEA com o decorrer do tempo chegando a um patamar de retenção, para todas as membranas este patamar se iguala a concentração na fase de alimentação, isto é, ao fim da filtração toda a solução enantiomérica é permeada.

A Tabela 4.18 apresenta a seletividade de permeação das membranas de PES puro e com diferentes teores de material mesoporoso modificado com seletor *S,S*-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno ((*S,S*)-Welk-O[®]1) – (MCM-41-(*S,S*)-Welk-O[®]1) após uma hora de filtração dos enantiômeros (*R*, *S*) – NPX.

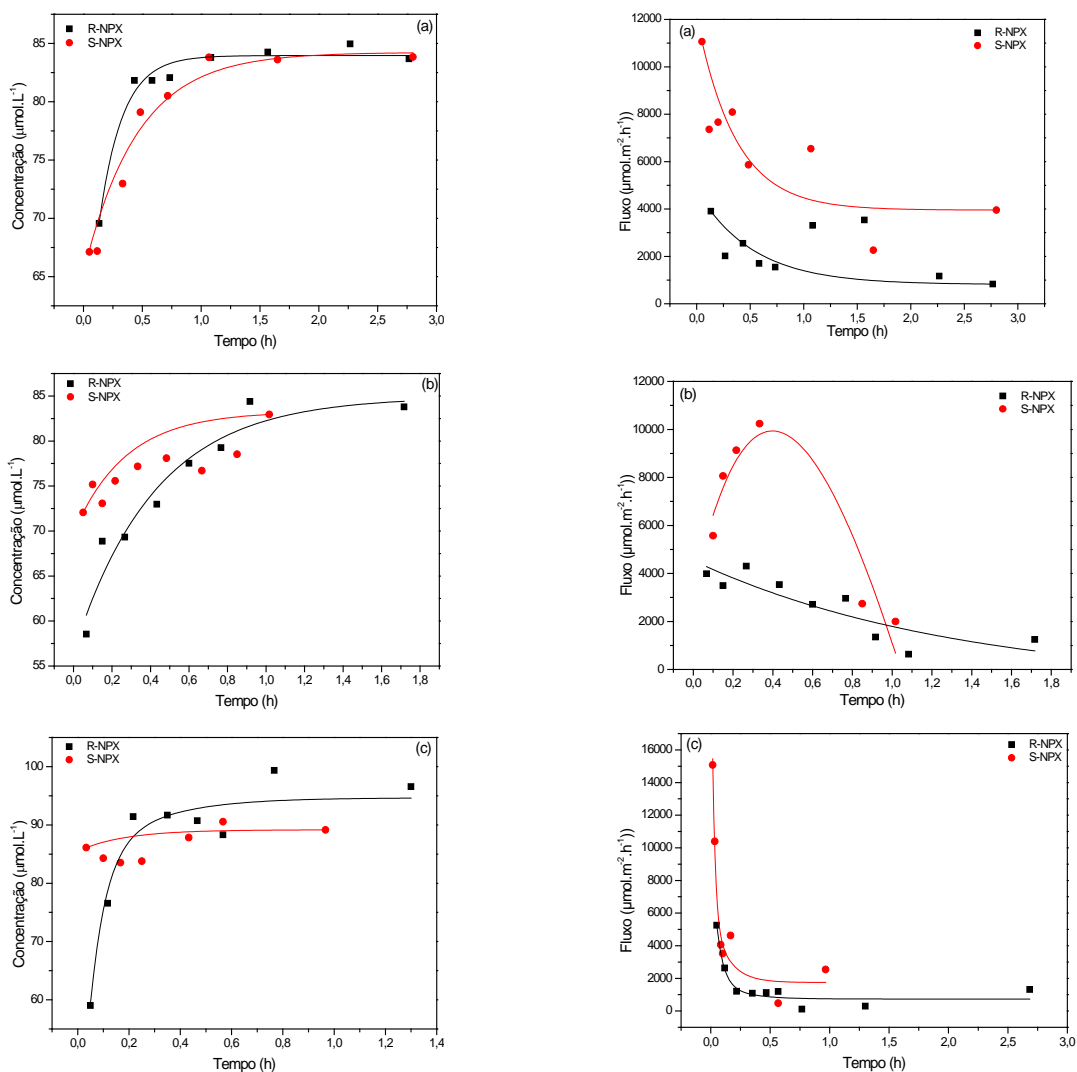
TABELA 4. 18 – Seletividade de Permeação após 1 hora da filtração dos enantiômeros (*R*, *S*) – NPX.

Amostra	Permeação (<i>S</i>) ($\mu\text{mol.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Permeação (<i>R</i>) ($\mu\text{mol.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	$\alpha_{(R/S)}$
PES puro	1,47E-03	5,45E-04	0,37
PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Welk-O [®] 1	3,70E-04	1,14E-04	0,31
PES 2,5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Welk-O [®] 1	9,02E-05	5,70E-05	0,63
PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Welk-O [®] 1	3,32E-04	2,87E-04	0,86

A seletividade de permeação das membranas utilizando o composto Naproxeno (NPX) foi inferior à seletividade de permeação do composto Xantônico XEA, isto também pode ser explicado devido às condições experimentais utilizadas, pois a fase móvel utilizada foi 100% etanol, enquanto que a fase móvel utilizada no HPLC é polar iônica para este composto, isto é, durante a filtração não foi utilizado o ácido acético, o que pode ter interferido durante o processo de filtração e retenção do enantiômero. E como é possível observar na Figura 4.56, durante a filtração o fluxo foi mais elevado, fazendo com que as curvas de fluxo ficassem mais acentuadas, com exceção para PES 5%-

MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1, no qual obteve uma melhor seletividade em relação às demais membranas.

Os gráficos da concentração e do fluxo dos enantiômeros (*R*)-NPX e (*S*)-NPX em função do tempo para as membranas de PES puro e com diferentes teores de material mesoporoso modificado com seletor *S,S*-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno ((*S,S*)-Whelk-O[®]1) – (MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1) estão apresentados na Figura 4.56. Os cromatogramas obtidos seguem na Figura 4.57.



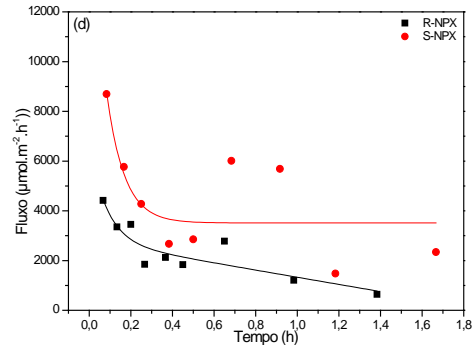
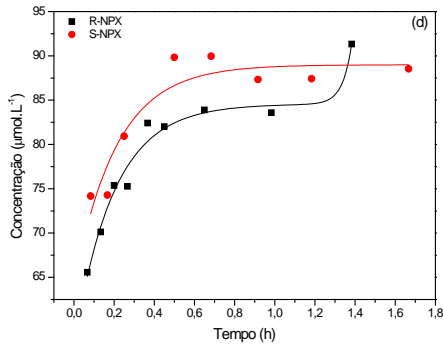
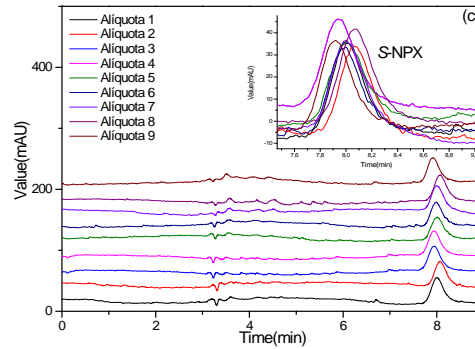
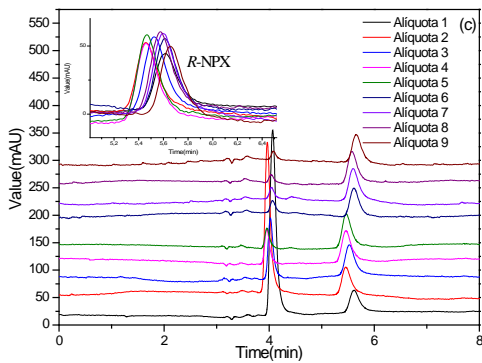
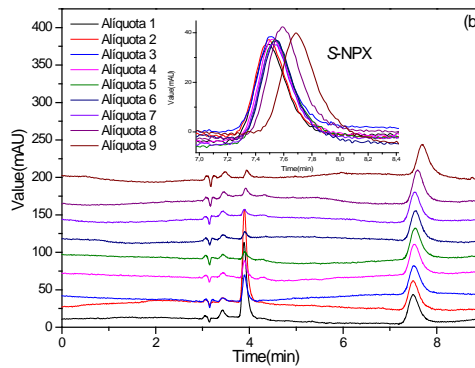
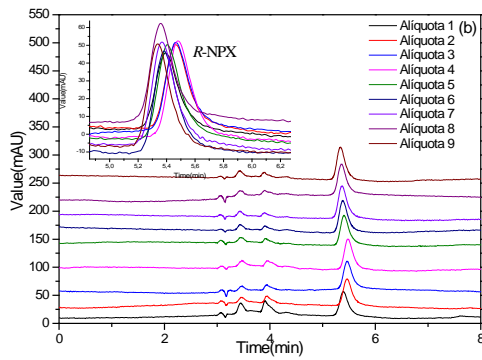
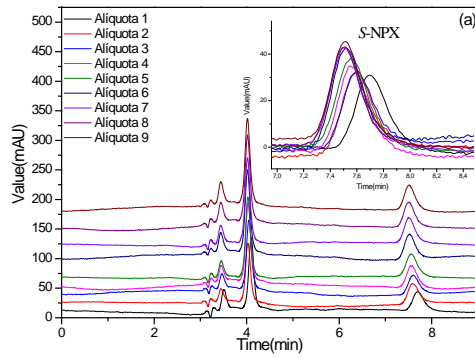
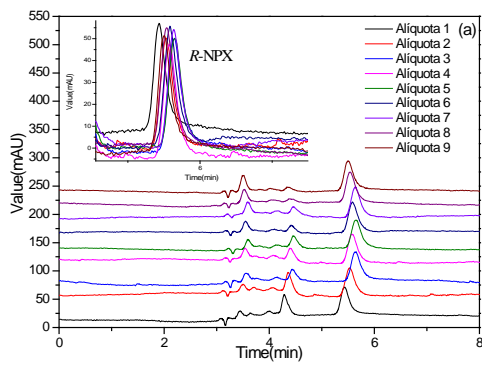


FIGURA 4. 56 – Gráficos da concentração e do fluxo de NPX em função do tempo de filtração das membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.



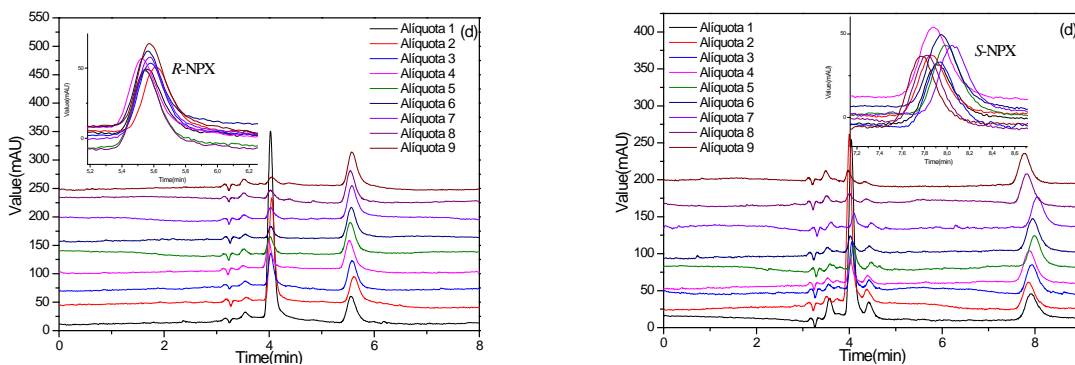


FIGURA 4. 57 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (*R*)-NPX e (*S*)-NPX. Coluna (S,S)- Whelk-O[®]1 da Regis Technologies; Fase móvel EtOH (0,1% HAc); fluxo 1mL.min⁻¹. (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.

4.2.1- Ensaio de Sorção

O ensaio de sorção foi realizado para verificar quantitativamente a seletividade e capacidade de sorção das membranas. Os valores da seletividade de sorção e da porcentagem de retenção obtida pela análise de HPLC estão apresentados na Tabela 4.19.

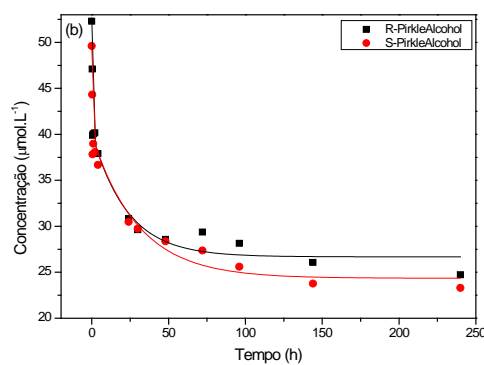
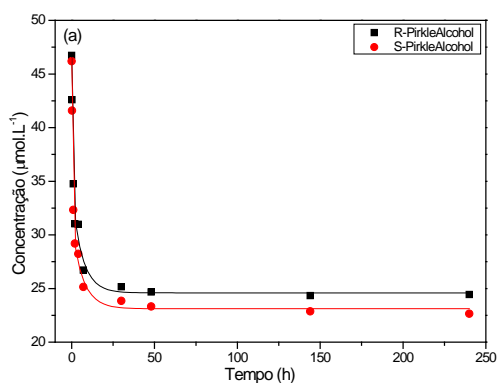
Os valores para a capacidade de retenção são próximos para todas as membranas, porém a membrana com teor de 5% de MCM-41-Pirkle obteve a melhor capacidade de retenção (57%), que pode ser explicado pela interação do seletor tipo-Pirkle ligado ao material mesoporoso, no qual o enantiômero (*S*)-Álcool de Pirkle interage preferencialmente. A porcentagem de retenção para as demais membranas pode ser explicada devido à presença dos poros formados no processo de inversão de fase da membrana polimérica e a interação dos dois enantiômeros com o polímero por meio da interação com os grupos sulfônicos. Não há uma diferenciação pela seletividade de sorção entre as membranas, como apresentado na Tabela 4.19 embora apresente valores de seletividades maiores que trabalhos reportados na literatura, tal como, em membranas compostas de

quitosana/ciclodextrina utilizadas na separação dos enantiômeros de triptofano no qual foi obtida uma seletividade de sorção de 0,44 (Arslan, Sayin e Yilmaz, 2013).

TABELA 4. 19 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (*R*)- Álcool de Pirkle e (*S*)- Álcool de Pirkle e a seletividade de sorção nas membranas.

Amostra	% Retenção		Seletividade de Sorção
	<i>R</i>	<i>S</i>	$\alpha_{(R/S)}$
PES puro	43	48	0,83
PES 1% MCM-41-Pirkle	51	53	0,89
PES 2,5% MCM-41-Pirkle	40	44	0,86
PES 5% MCM-41-Pirkle	53	57	0,87
SPES puro	51	55	0,87
SPES 1% MCM-41-Pirkle	48	51	0,88
SPES 2,5% MCM-41-Pirkle	49	49	1,00
SPES 5% MCM-41-Pirkle	53	56	0,90

Observa-se nos ensaios de sorção que nas primeiras 50 horas as membranas atingem um patamar de saturação da quantidade de Álcool de Pirkle adsorvido, conforme apresentam as Figuras 4.58 e 4.59, obtendo um máximo de enantiômero sorvido de 0,50 mg.g⁻¹, para a membrana com 5% de MCM-41-Pirkle. Os cromatogramas obtidos do ensaio de sorção estão apresentados no **Apêndice III**.



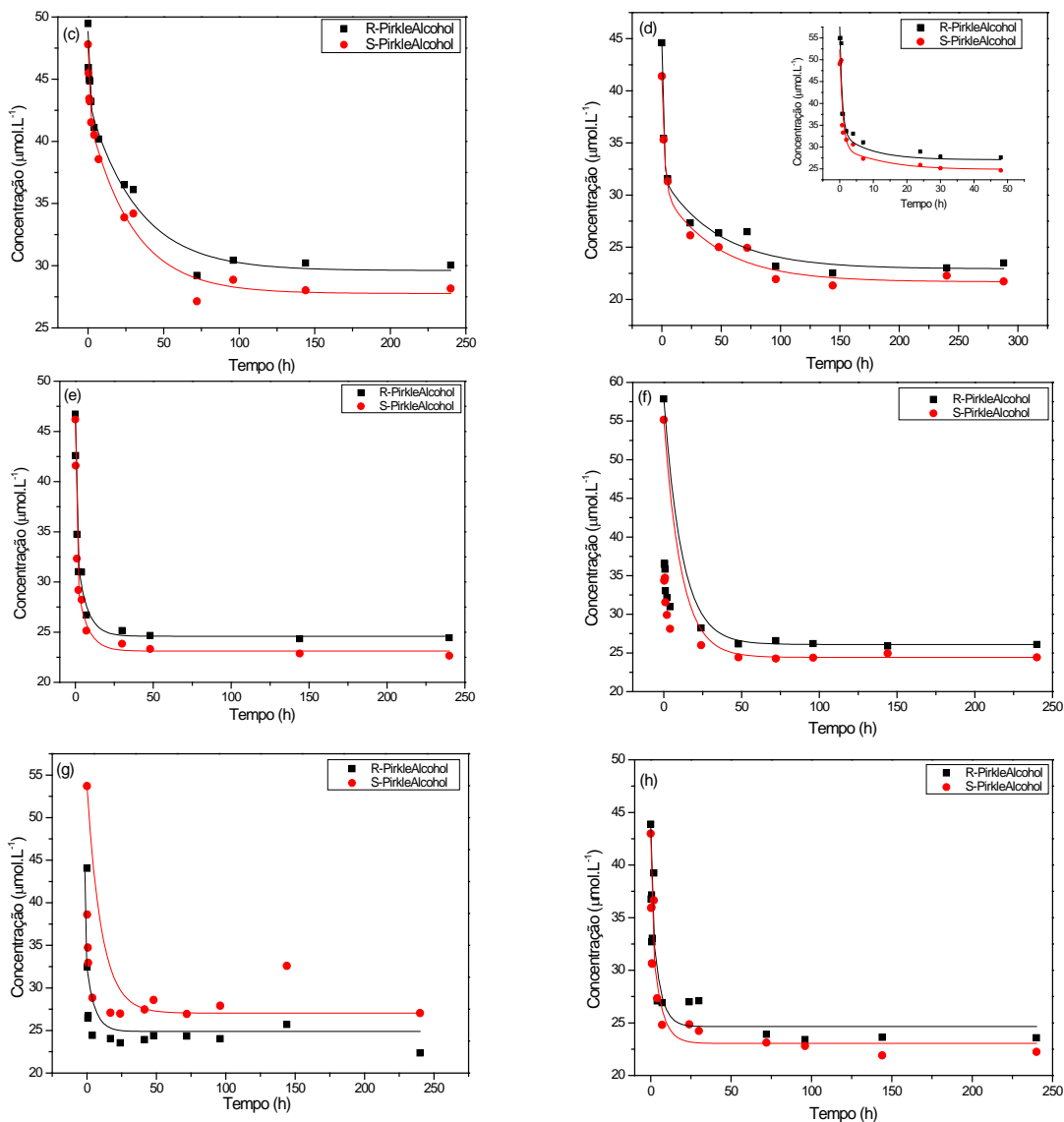
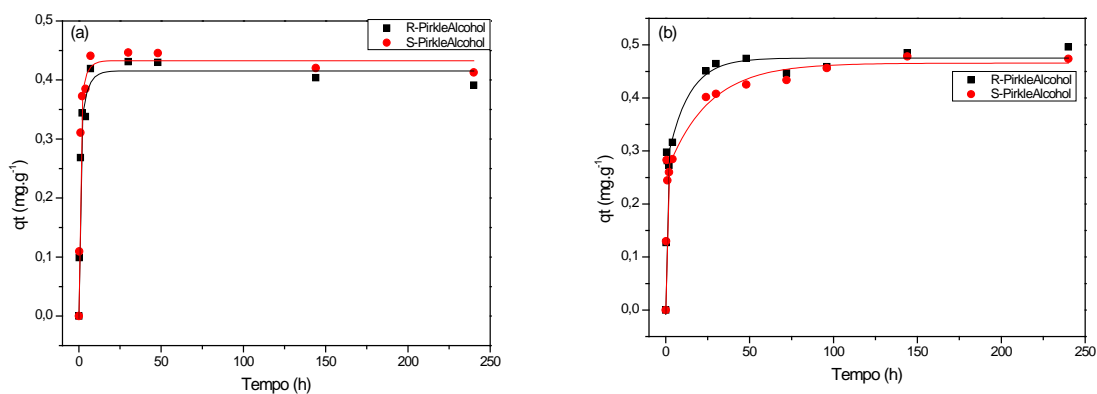


FIGURA 4. 58 – Gráfico da concentração dos enantiômeros em função do tempo. (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.



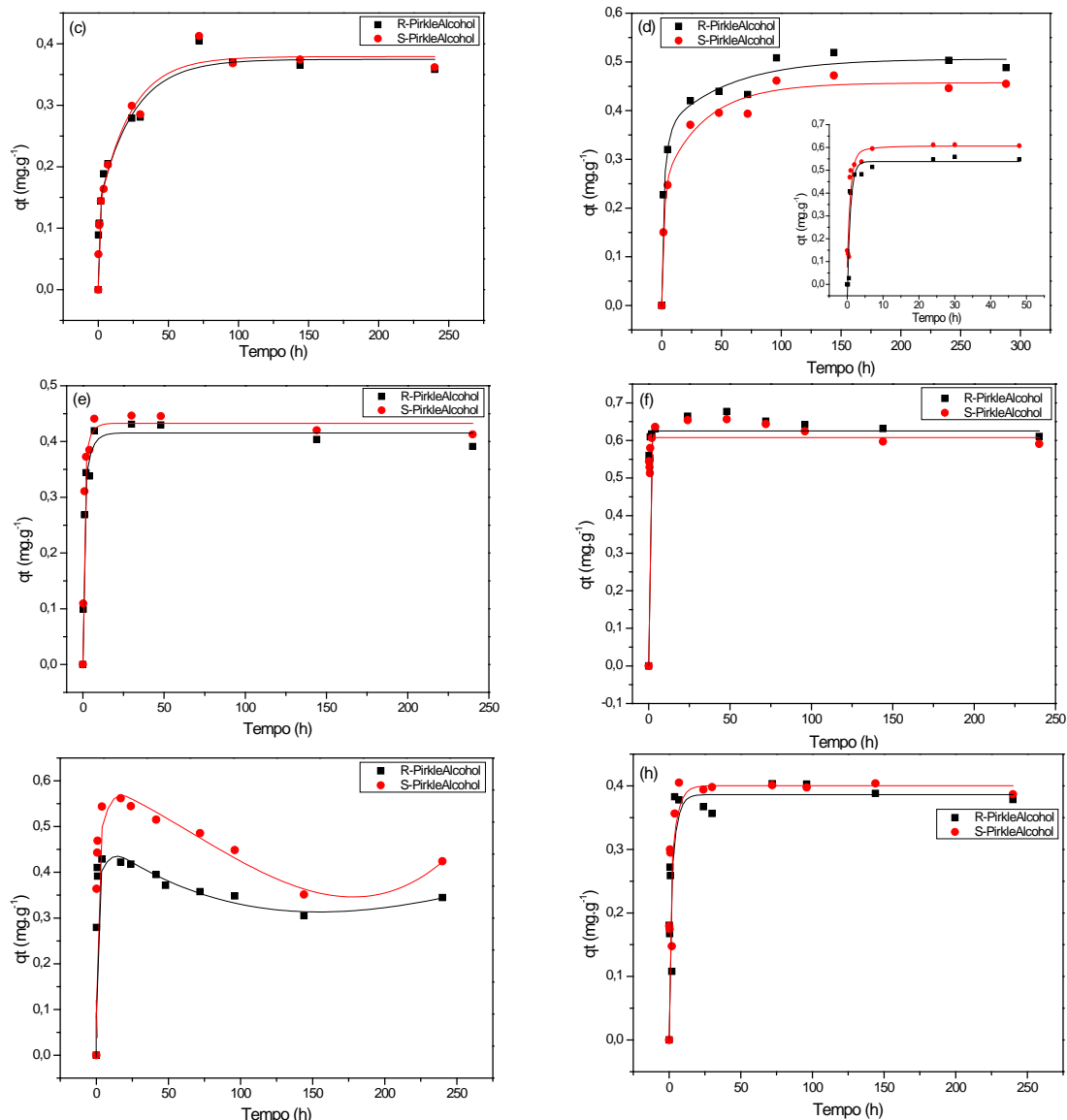


FIGURA 4. 59 – Gráfico da quantidade sorvida em função do tempo. (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.

Na Tabela 4.20 estão apresentados os valores da seletividade de sorção e da porcentagem de retenção de XEADES na membrana de PES 5%. Observa-se que houve um aumento de 96% na seletividade de sorção dos enantiômeros de XEADES comparado com os enantiômeros de Álcool de Pirkle. Porém, a retenção neste caso, ocorre preferencialmente pelo enantiômero (*R*)-XEADES com 39% de retenção.

TABELA 4. 20 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (*R*, *S*) – XEADES e seletividade de sorção na membrana PES 5%.

Amostra	% Retenção		Seletividade de Sorção
	<i>R</i>	<i>S</i>	$\alpha_{(R/S)}$
PES 5% MCM-41-Pirkle	39	28	1,70

O cromatograma obtido a partir do HPLC, apresentado na Figura 4.60, contém duas bandas correspondendo aos dois enantiômeros em solução (*R* e *S*). Verificou-se que o enantiômero (*S*)-XEADES foi eluído primeiro e que as duas bandas diminuíram com o tempo. No entanto, a intensidade da banda do enantiômero (*R*)-XEADES diminuiu relativamente mais rápido que o do enantiômero (*S*), isto é, a membrana PES 5% adsorve seletivamente mais o enantiômero (*R*)-XEADES do que o enantiômero (*S*)-XEADES.

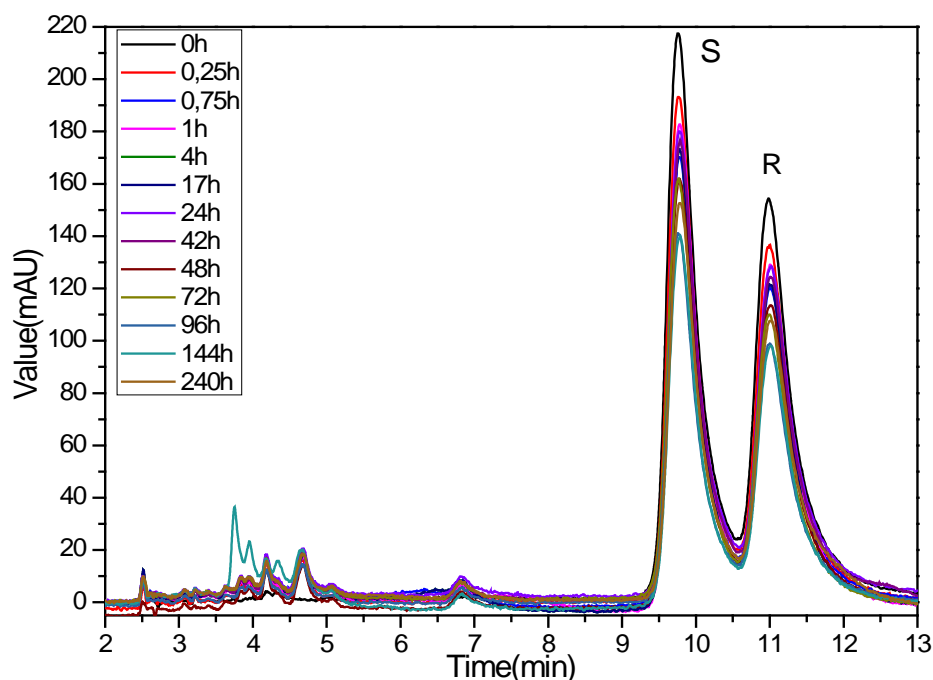


FIGURA 4. 60 – Cromatograma obtido por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção da membrana PES 5% com XEADES. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Hexano : Etanol (60:40).

Na Figura 4.61 estão apresentados os gráficos da concentração e da quantidade sorvida de XEADES na membrana de PES 5%, a Figura 4.61 (a) ilustra o que foi observado com os cromatogramas, em que as concentrações da solução dos enantiômeros diminuem com o tempo, enquanto que na Figura 4.61 (b) apresenta a quantidade de enantiômero sorvida em função do tempo, a partir de 50 horas a membrana atinge um patamar de saturação da quantidade sorvida, sendo de 0,78 mg de (*S*)-XEADES por grama de PES 5%. Este aumento tanto na quantidade sorvida, quanto na seletividade de sorção dos enantiômeros de XEADES comparada ao Álcool de Pirkle, pode ser justificado pela interação enantiosseletiva dos enantiômeros com o seletor tipo-Pirkle presente na membrana (Fernandes, Tiritan e Pinto, 2013).

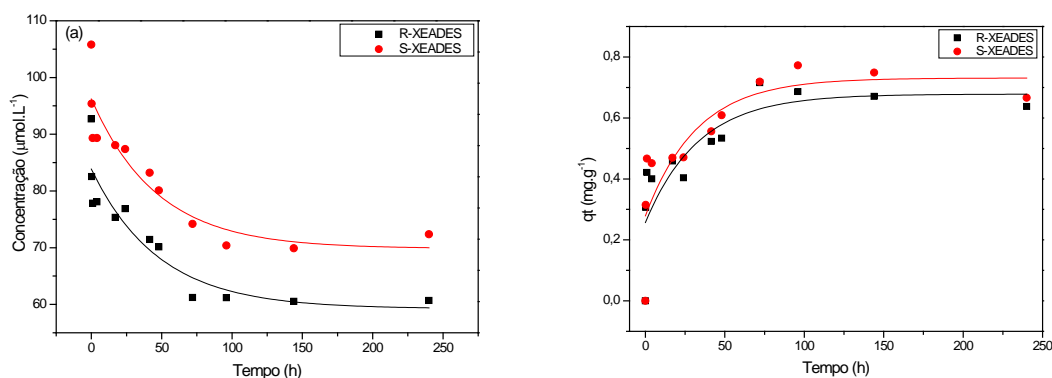


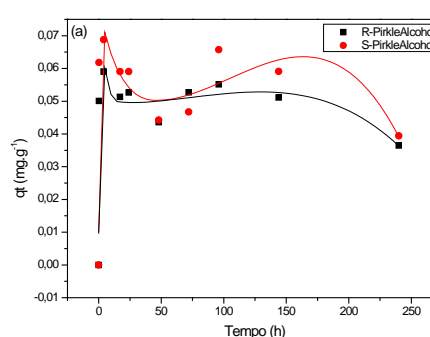
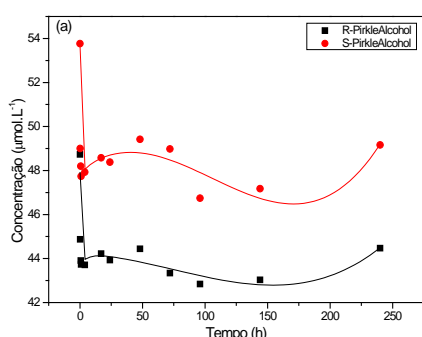
FIGURA 4. 61 – Gráfico da concentração (a) e da quantidade sorvida (b) de XEADES em função do tempo para a membrana PES 5%.

A Tabela 4.21 apresenta a seletividade de sorção da membrana SPES-Pirkle e a porcentagem de retenção dos enantiômeros de XEADES e Álcool de Pirkle. Ao modificar a membrana de PES diretamente com o seletor tipo-Pirkle, é possível observar um aumento de 1,70 para 3,31 na seletividade de sorção do enantiômero XEADES, comparado com PES contendo 5% de MCM-41-Pirkle.

TABELA 4. 21 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (*R*, *S*) – XEADES e (*R,S*) – Álcool de Pirkle e seletividade de sorção no polímero modificado com seletor (SPES-Pirkle).

Amostra	Enantiômero	% Retenção		Seletividade de Sorção
		<i>R</i>	<i>S</i>	$\alpha_{(R/S)}$
SPES-Pirkle	Álcool de Pirkle	12	13	0,91
SPES-Pirkle	XEADES	37	15	3,31

Observa-se para o composto Xantônico XEADES, a diferença entre o processo de sorção e o processo de filtração, fica evidente a influência do solvente no processo de filtração, em que o fluxo é interferido diretamente pelo solvente, devido ao mecanismo de difusão e convecção que ocorre na membrana porosa com camada densa. No processo de sorção o tempo de interação do composto Xantônico com o seletor quiral é maior, havendo uma maior retenção de um dos enantiômeros, como pode observar houve um aumento de 19,5 vezes na seletividade de sorção comparado a seletividade de permeação. Na Figura 4.62 estão apresentados os gráficos da concentração e da quantidade sorvida de Álcool de Pirkle e XEADES na membrana de SPES-Pirkle. Os cromatogramas obtidos a partir do HPLC estão apresentados na Figura 4.63 e 4.64.



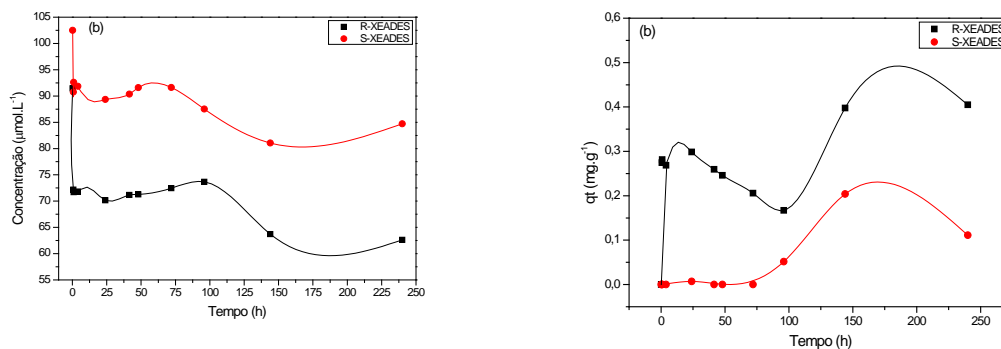


FIGURA 4. 62 – Gráfico da concentração e da quantidade sorvida de (a) Álcool de Pirkle e (b) XEADES em função do tempo para a membrana SPES-Pirkle.

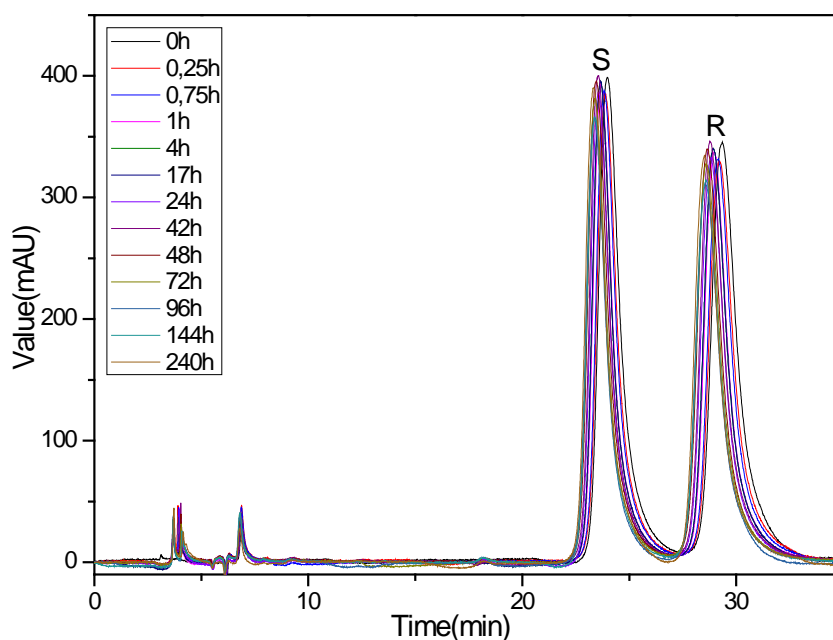


FIGURA 4. 63 – Cromatograma obtido por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção da membrana SPES-Pirkle com Álcool de Pirkle. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Etanol:Água (60:40).

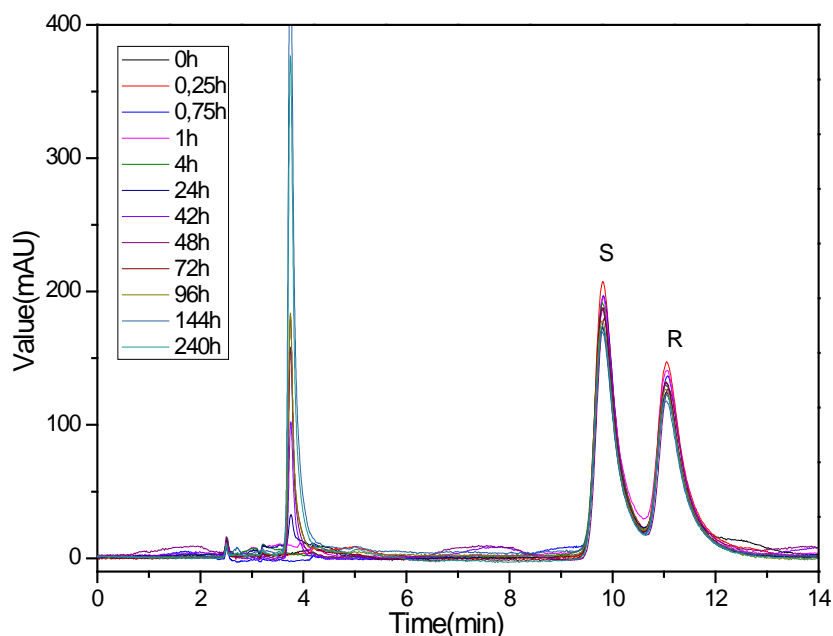


FIGURA 4. 64 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção da membrana SPES-Pirkle com XEADES. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Hexano : Etanol (60:40).

Na Tabela 4.22 estão apresentados os valores para a seletividade e a porcentagem de retenção dos enantiômeros Álcool de Pirkle e XEADES diretamente no material mesoporoso contendo seletor tipo-Pirkle. Na Figura 4.65 estão apresentados os gráficos da concentração e da quantidade sorvida de Álcool de Pirkle e XEADES no MCM-41-Pirkle. Os cromatogramas obtidos a partir do HPLC estão apresentados na Figura 4.66.

TABELA 4. 22 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (*R*, *S*) – XEADES e (*R,S*) – Álcool de Pirkle e seletividade de sorção do material mesoporoso modificado com seletor tipo Pirkle.

Amostra	Enantiômero	% Retenção		Seletividade de Sorção
		<i>R</i>	<i>S</i>	$\alpha_{(R/S)}$
MCM-41-Pirkle	Álcool de Pirkle	60	62	0,89
MCM-41-Pirkle	XEADES	60	58	1,12

O material mesoporoso contendo o seletor tipo-Pirkle apresentou uma elevada retenção para ambos enantiômeros, c.a. 60%, porém com uma seletividade relativamente baixa, isto é, inferior a 1. Para ambos enantiômeros a quantidade sorvida atingiu um máximo de aproximadamente 1 mg.g^{-1} , conforme pode-se observar na Figura 4.65, na qual também observa-se a diminuição da concentração dos enantiômeros ao decorrer do tempo, o que indica a retenção dos mesmos pelo material mesoporoso.

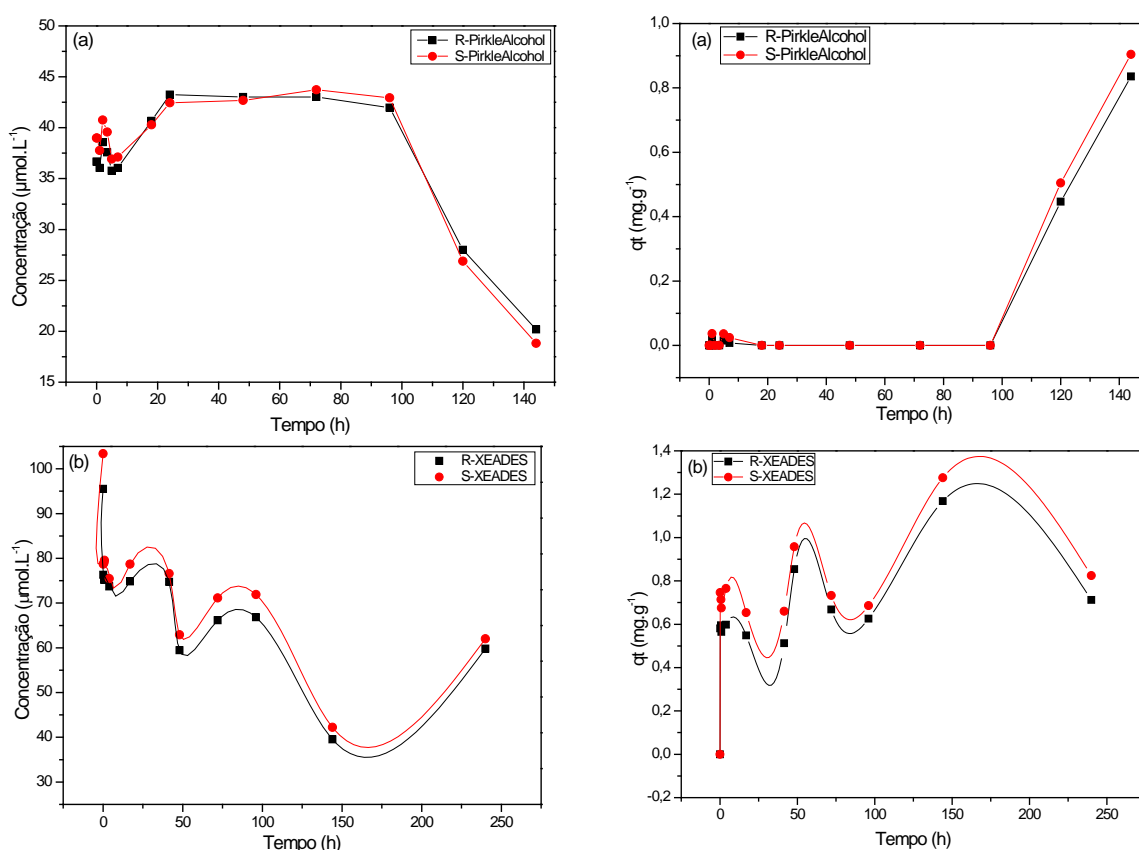


FIGURA 4. 65 – Gráfico da concentração e da quantidade sorvida de (a) Álcool de Pirkle e (b) XEADES em função do tempo para o MCM-41-Pirkle.

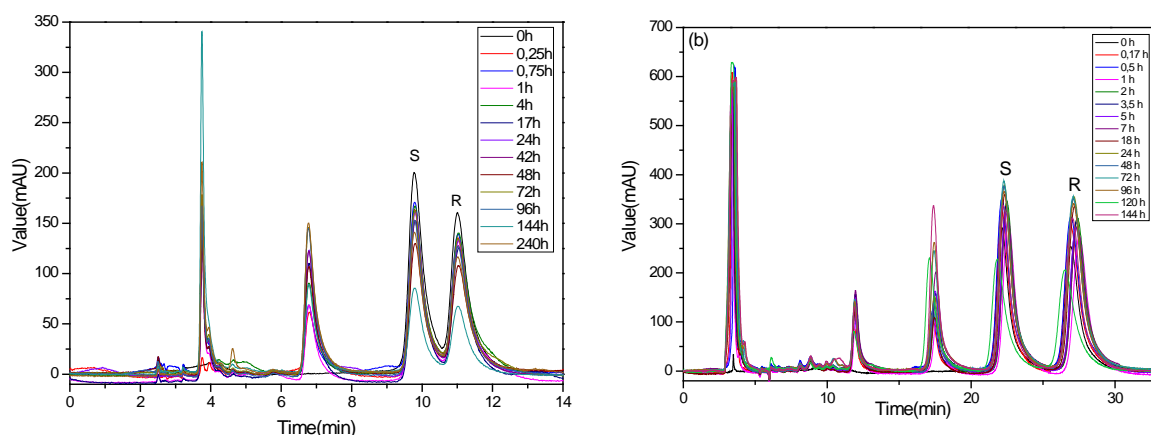


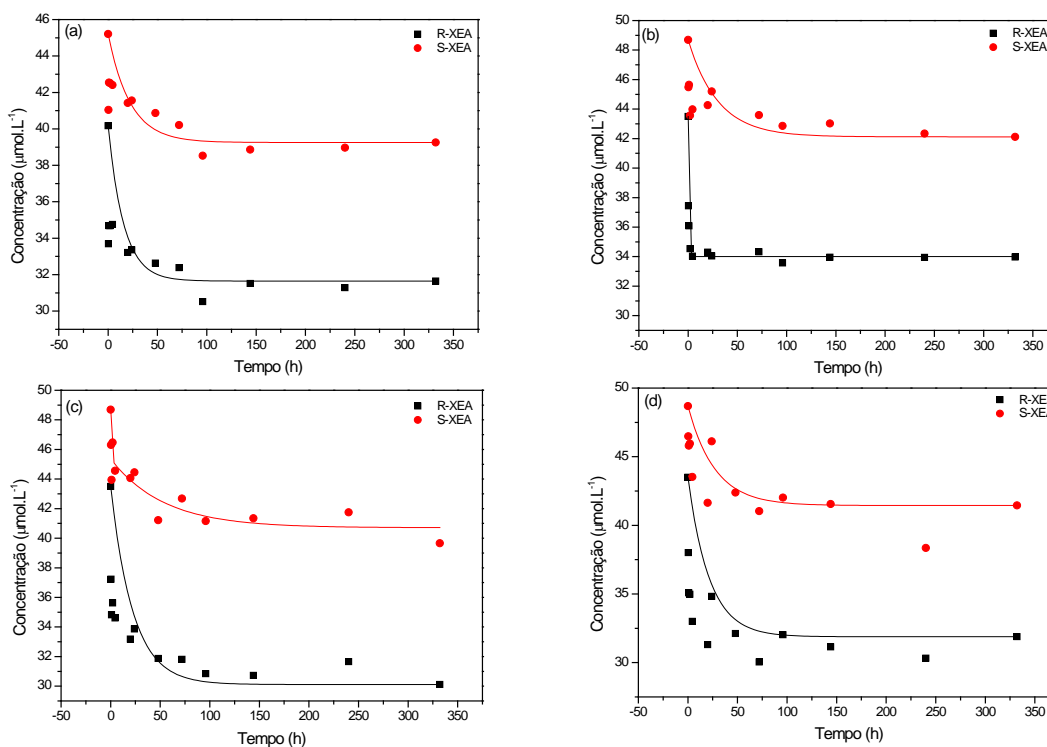
FIGURA 4. 66 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção do MCM-41-Pirkle com XEADES (a) Fase móvel Hexano : Etanol (60:40) e Álcool de Pirkle (b) Fase móvel Etanol : Água (60:40). Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies.

Na Tabela 4.23 estão apresentados os valores para a seletividade de sorção e a porcentagem de retenção dos enantiômeros (*R*, *S*) – XEA das membranas de PES puro e com diferentes teores de material mesoporoso modificado com seletor *S,S*-1-(3,5-dinitrobenzamido)-tetrahydrofenantreno ((*S,S*)-Whelk-O[®]1)–(MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1) e somente do material mesoporoso MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1. As Figuras 4.67 e 4.68 apresentam os gráficos da concentração e da quantidade sorvida dos enantiômeros (*R*, *S*) – XEA, respectivamente. Os cromatogramas obtidos do ensaio de sorção estão apresentados na Figura 4.69.

TABELA 4. 23 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (*R*, *S*) – XEA e seletividade de sorção das membranas contendo o material mesoporoso MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.

Amostra	% Retenção		Seletividade de Sorção
	<i>R</i>	<i>S</i>	$\alpha_{(R/S)}$
PES puro	21	14	2,05
PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	32	16	2,61
PES 2,5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	40	21	2,93
PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	39	23	2,14
MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	19	0	2,70

Na Tabela 4.23 observa-se que houve uma retenção preferencial do enantiômero (*R*)-XEA. A membrana que obteve maior seletividade foi a PES 2,5% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 ($\alpha = 2,93$). As demais membranas apresentaram uma semelhança na seletividade de sorção, que pode ser explicada pela própria interação do polímero com o enantiômero, devido à presença dos poros da membrana, nos quais certa quantidade do enantiômero (*S*)-XEA ficou retida. Para o MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 foi possível observar uma elevada seletividade ($\alpha = 2,70$), pois apenas o enantiômero (*R*)-XEA ficou retido no material mesoporoso, comprovando a alta eficiência do seletor quiral utilizado neste processo. Fica ainda mais evidente na Figura 4.68 (e), em que a quantidade de enantiômero (*R*)-XEA aumenta com o decorrer do tempo, atingindo uma máxima de 10^{-4} mg.g⁻¹, enquanto que a quantidade do enantiômero (*S*)-XEA permanece inalterada. Para todas as membranas observa-se um comportamento parecido, salientando que os enantiômeros ficaram retidos nos poros das membranas, devido à interação com o polímero.



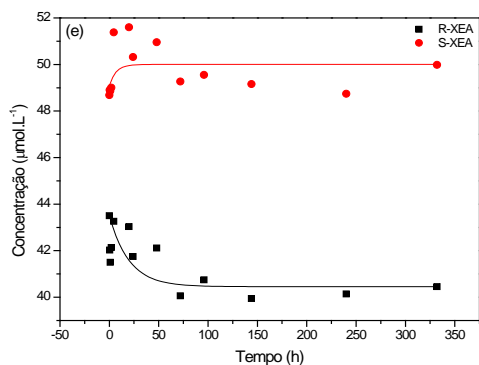


FIGURA 4. 67 – Gráficos da concentração de XEA em função do tempo para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (e) MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.

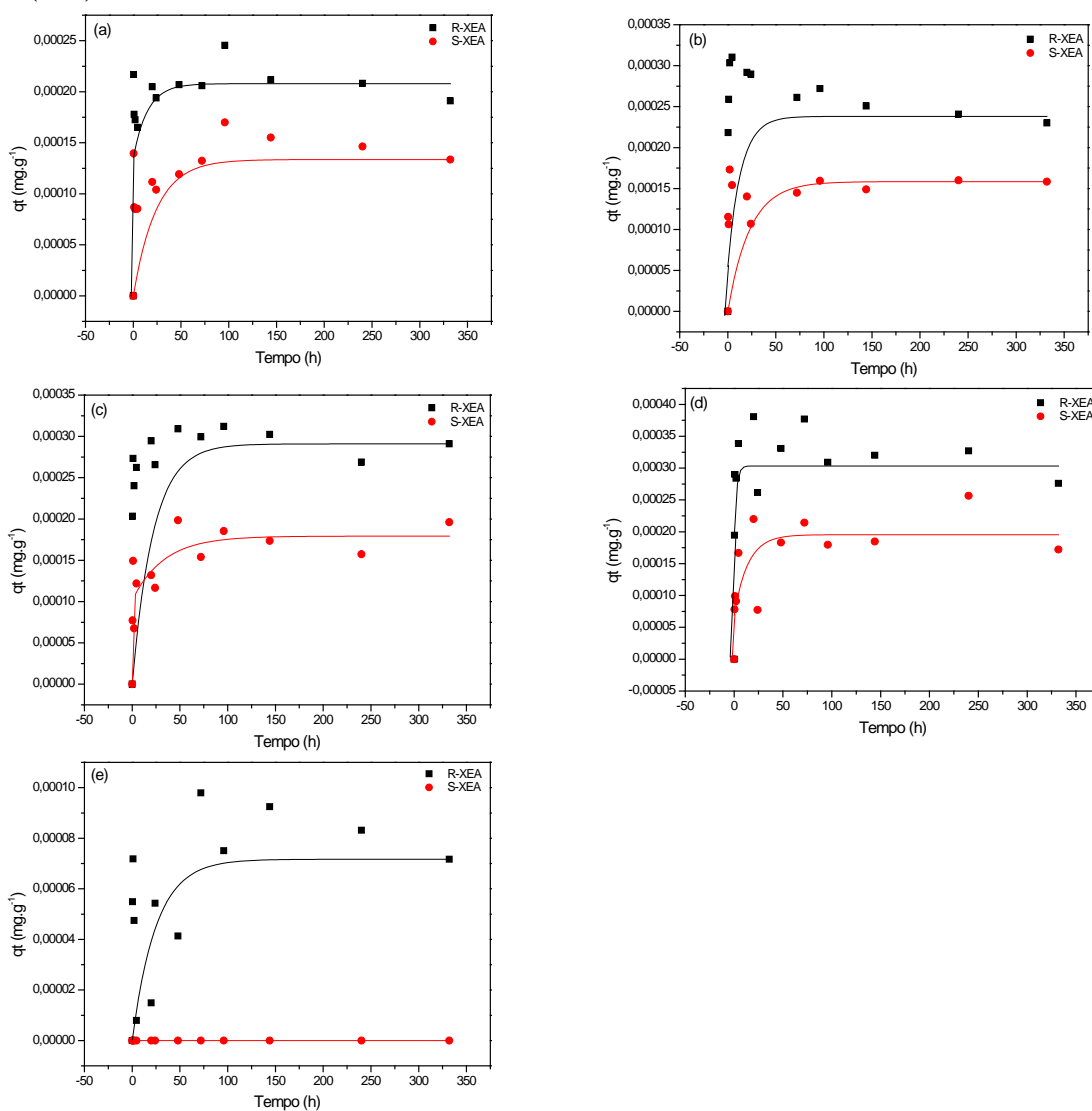


FIGURA 4. 68 – Gráficos da quantidade sorvida de XEA em função do tempo para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (c) PES

2,5 % MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (e) MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.

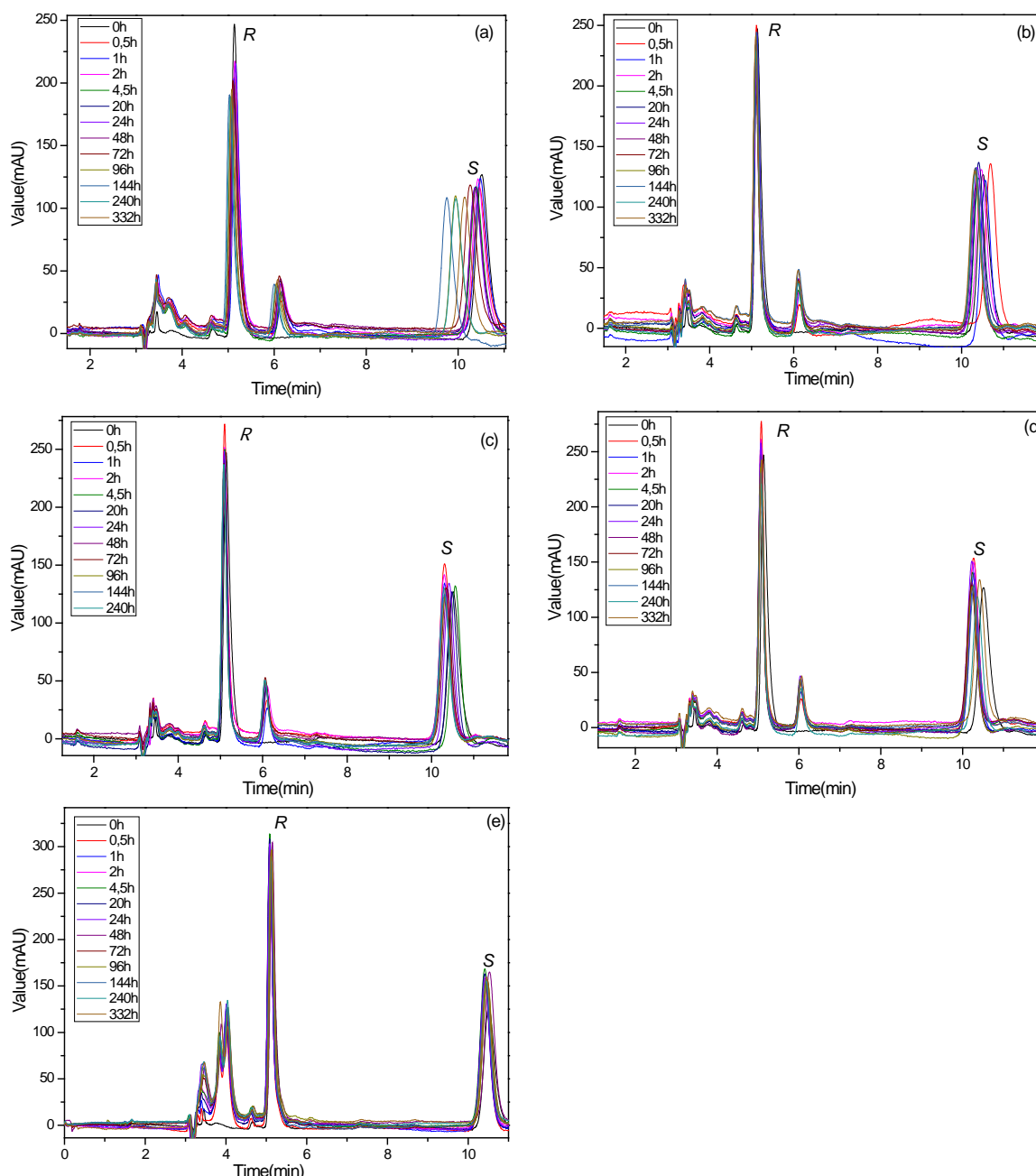


FIGURA 4. 69 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção dos enantiômeros (*R*)- XEA e (*S*)- XEA para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (e) MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1. Coluna (*S,S*)- Whelk-O[®]1 da Regis Technologies; Fase móvel ACN:MeOH (50:50 v/v); fluxo 1mL.min⁻¹.

Na Tabela 4.24 estão apresentados os valores para a seletividade de sorção e a porcentagem de retenção dos enantiômeros (*R*, *S*) – NPX das membranas de PES puro e com diferentes teores de MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1. As Figuras 4.70 e 4.71 apresentam os gráficos da concentração e da quantidade sorvida dos enantiômeros (*R*, *S*) – NPX, respectivamente. Os cromatogramas obtidos do ensaio de sorção estão apresentados na Figura 4.72.

TABELA 4. 24 – Porcentagem de retenção dos enantiômeros (*R*, *S*) – NPX e seletividade de sorção das membranas contendo o material mesoporoso MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.

Amostra	% Retenção		Seletividade de Sorção
	<i>R</i>	<i>S</i>	$\alpha_{(R/S)}$
PES puro	16,60	16,83	1,03
PES 1% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	42,11	38,01	1,13
PES 2,5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	17,61	15,13	1,12
PES 5% MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	44,50	38,34	1,22
MCM-41-(<i>S,S</i>)-Whelk-O [®] 1	36,13	23,91	1,80

Assim como no ensaio de sorção para a xantona XEA, observou-se uma semelhança na seletividade de sorção nas membranas poliméricas, devido à presença dos poros da membrana, nos quais os enantiômeros ficam retidos.

A seletividade de sorção para o Naproxeno foi menor que a Xantona, no qual a membrana de PES puro não apresentou seletividade, como esperado, devido à ausência do seletor, indicando que não há interações entre o polímero e o Naproxeno. Para MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 foi possível observar uma seletividade de $\alpha = 1,80$. Na Figura 4.71.(e) observa-se que nas primeiras horas é atingido o patamar de sorção para o material mesoporoso, enquanto que para as membranas este patamar é atingido após 50 horas de sorção.

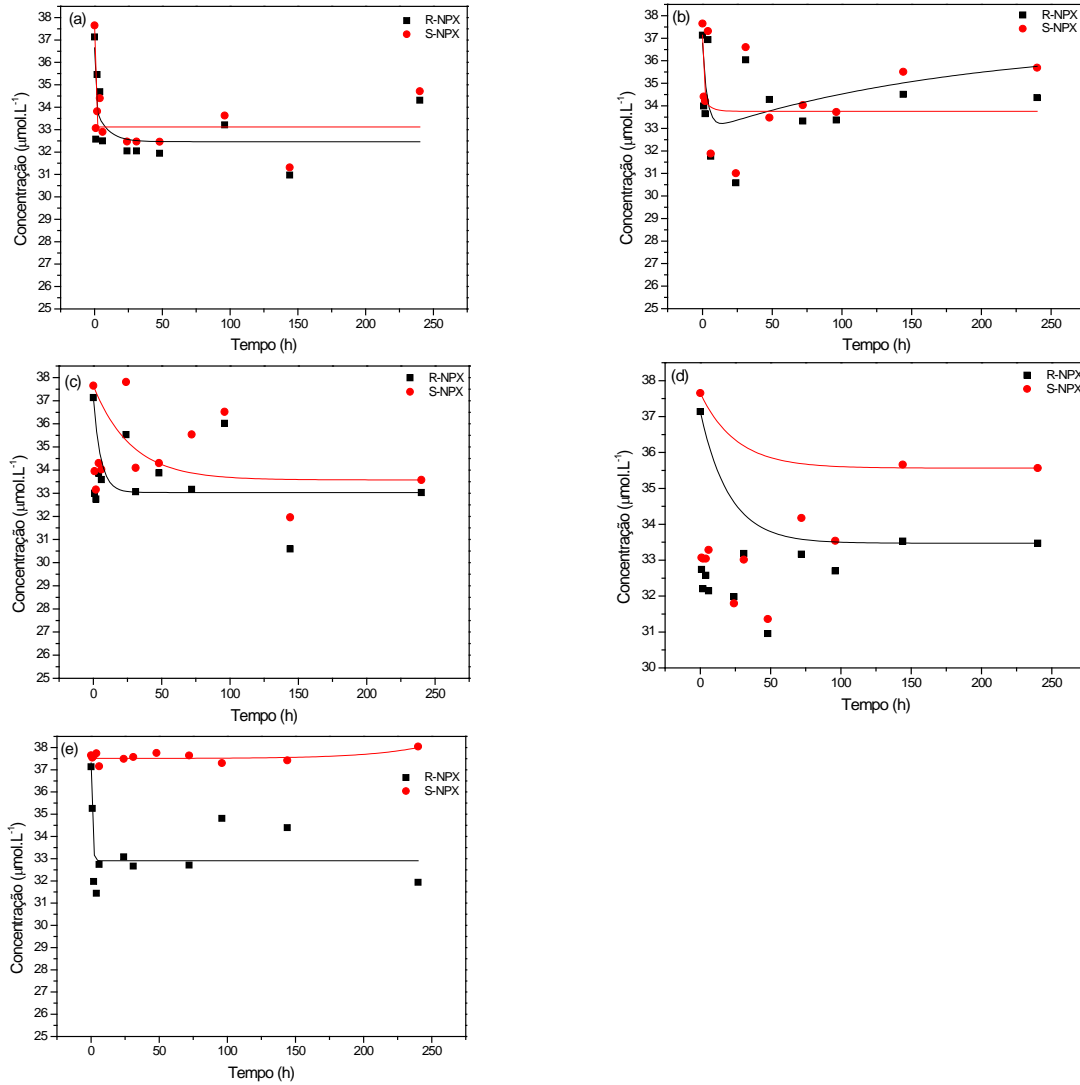
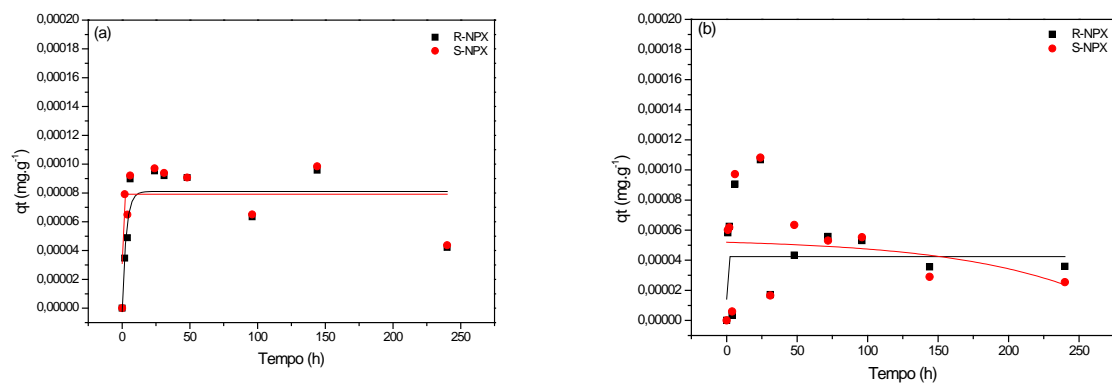


FIGURA 4. 70– Gráficos da concentração de NPX em função do tempo para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (e) MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1.



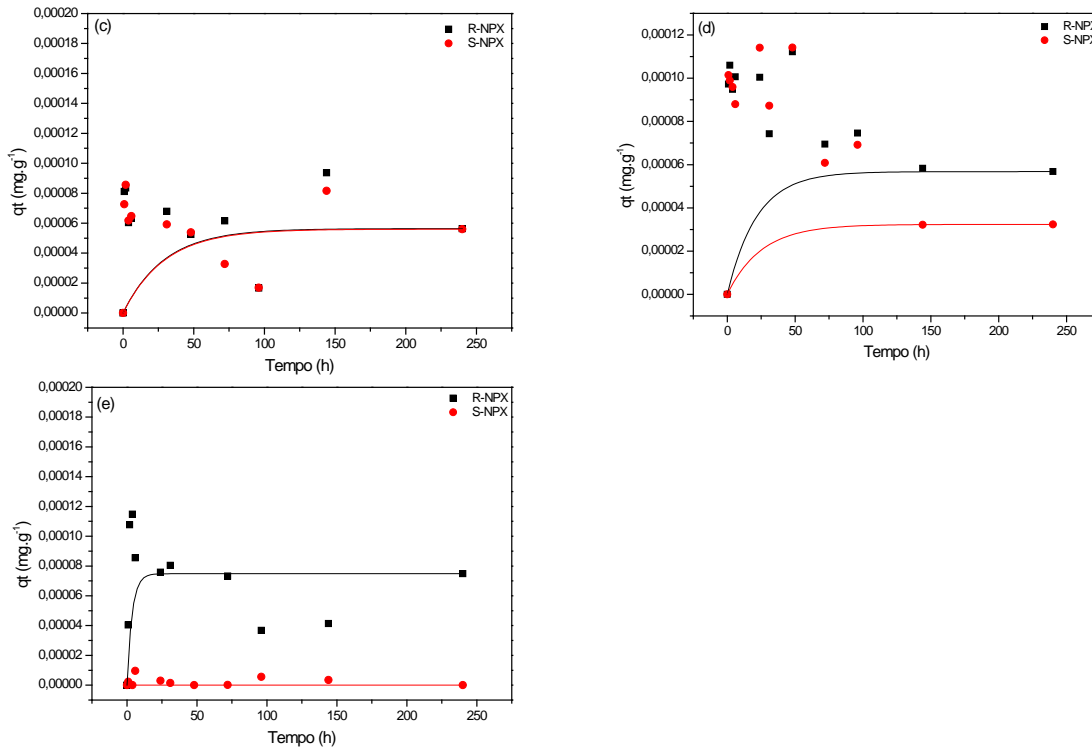
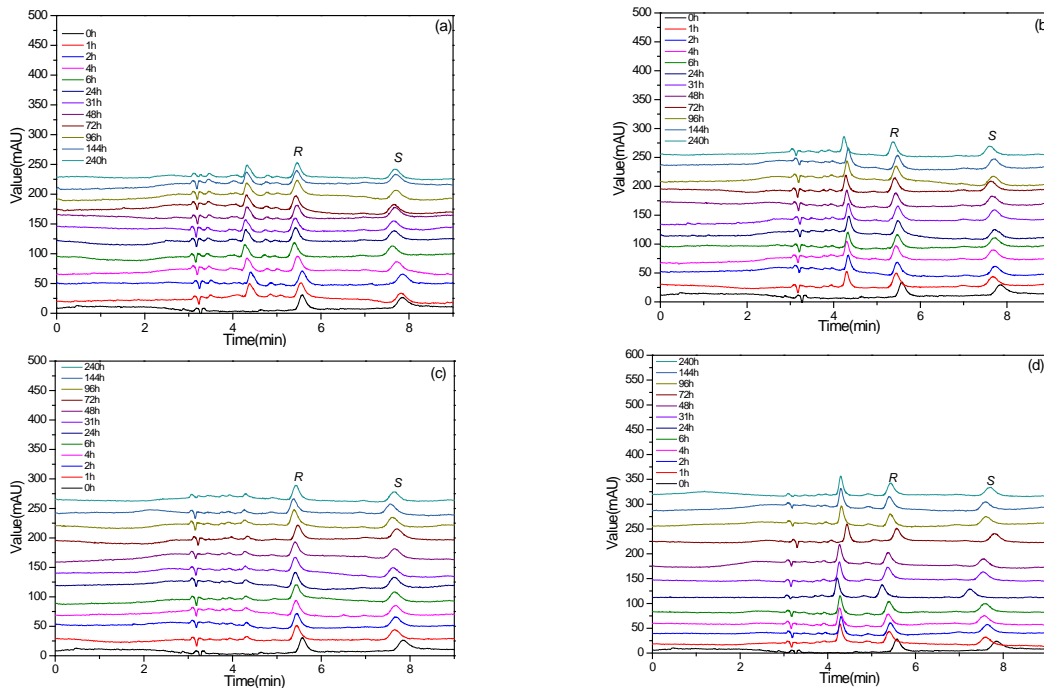


FIGURA 4. 71 – Gráficos da quantidade sorvida de NPX em função do tempo para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1 (e) MCM-41-(S,S)-Whelk-O[®]1.



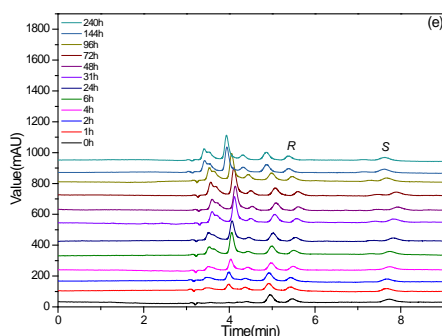


FIGURA 4. 72 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção dos enantiômeros (*R*)- NPX e (*S*)-NPX para as membranas: (a) PES puro (b) PES 1% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (c) PES 2,5 % MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (d) PES 5% MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 (e) MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1. Coluna (*S,S*)- Whelk-O[®]1 da Regis Technologies; Fase móvel EtOH (100 v/v); fluxo 1mL.min⁻¹.

4.2.2- Ensaio de Dessorção

A Tabela 4.25 contém os valores da concentração e da quantidade desorvida dos enantiômeros do Álcool de Pirkle após 288h, mesmo tempo no qual foi realizada a sorção. O cromatograma está apresentado na Figura 4.73.

TABELA 4. 25 – Concentração e quantidade desorvida dos enantiômeros (*R,S*) – Álcool de Pirkle após a desorção da membrana PES 5%.

Amostras	Concentração ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	q_t (mg.g ⁻¹)*
(<i>R</i>)-Álcool de Pirkle	$10,6821 \pm 0,0083$	$0,2766 \pm 2,15E-04$
(<i>S</i>)-Álcool de Pirkle	$10,7409 \pm 0,0049$	$0,2781 \pm 1,28E-04$

* q_t = quantidade desorvida

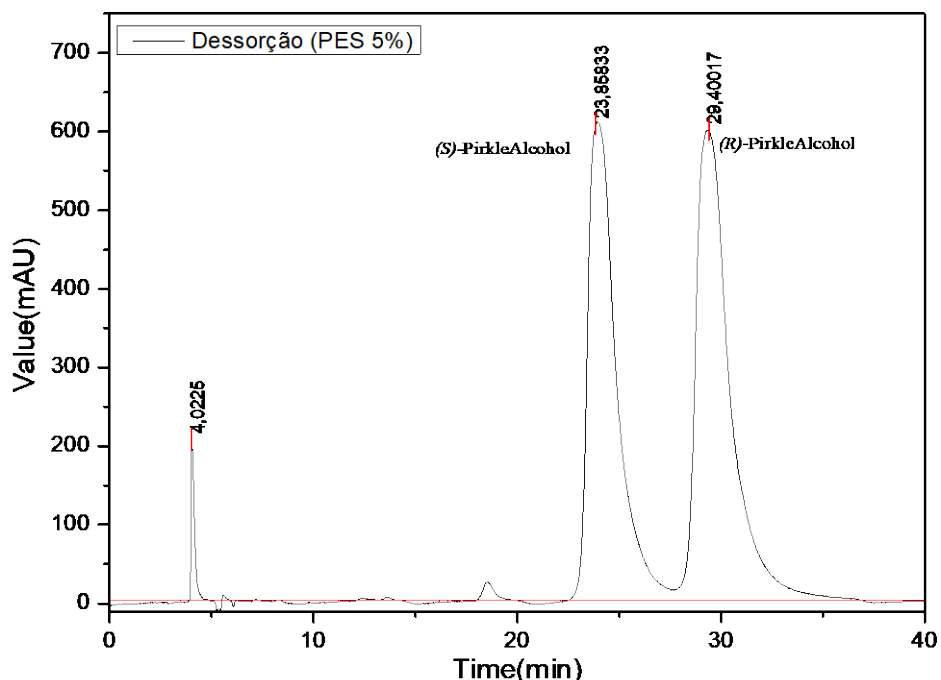


FIGURA 4. 73 – Cromatograma obtido por HPLC da separação dos enantiômeros R,S - Álcool de Pirkle após a dessorção da membrana PES 5%. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Etanol : Água (60:40).

Verificou-se que a membrana de PES 5% apresentou a mesma capacidade dessorativa para ambos enantiômeros, isto é, a dessorção para esta membrana foi de 56%, partindo da quantidade sorvida de $0,50 \text{ mg.g}^{-1}$.

Como a dessorção foi parcial, seria necessário mais uma etapa para que a dessorção fosse completa. Sendo passível uma membrana regenerativa para enantiosseparação.

5- CONCLUSÃO

Frente aos objetivos propostos, obteve-se o seletor quiral tipo Pirkle e sua estrutura foi comprovada por meio do RMN. Foi possível o desenvolvimento de materiais mesoporosos MCM-41 a partir do uso de sílica extraída de casca de arroz, tornando-se viável para inserção dos seletores quirais tipo Pirkle, como comprovado pela adsorção de nitrogênio no qual obteve uma elevada área superficial mesmo após a funcionalização.

As análises estruturais, como RMN, FTIR comprovaram a modificação química do PES, foi possível a imobilização de um dos seletores quirais diretamente na matriz polimérica. E por meio das análises de TGA também foi possível confirmar a presença do seletor quiral na membrana polimérica. Assim como, a confirmação das alterações estruturais previstas nas membranas após a introdução dos materiais mesoporosos contendo os seletores quirais, por meio do FTIR, TGA e DSC.

Por meio das análises morfológicas das membranas ficou demonstrado o tipo de membranas obtidas, membranas do tipo anisotrópicas (porosas assimétricas) através do MEV e pela aferição de ângulos de contato entre as membranas e líquidos polares e apolares, a ocorrência de alterações superficiais na camada densa e na camada porosa.

Membranas contendo MCM-41-Pirkle mostraram atividade de retenção preferencial sobre um enantiômero, (*S*)-Álcool de Pirkle. As membranas contendo MCM-41-Pirkle apresentaram boa enantiosseletividade de permeação ($\alpha = 1,28$) quando comparadas a outros estudos. As membranas contendo MCM-41-(*S,S*)-Whelk-O[®]1 apresentaram uma excelente retenção para o composto xantônico XEA, com uma seletividade de permeação elevada comparada ao seletor outro seletor testado ($\alpha = 16,78$).

Como comprovado pelos ensaios de permeação e sorção de diferentes compostos enantioméricos, este estudo demonstra que membranas contendo materiais mesoporosos ancorados com seletos quirais podem ser uma ferramenta eficaz para a separação de enantiômeros.

A separação quiral através de membranas poliméricas contendo um seletor quiral imobilizado mostra-se promissor comercialmente e em processos de separação contínuos para alta escala de produção. Logo, este trabalho, além de ser uma oportunidade de desenvolvimento de pesquisa aplicada em sistemas poliméricos, pode vir atender uma importante demanda de inovação estratégica dentro da realidade nacional.

6-PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

Trabalho apresentado em congresso:

VEDOVELLO, P., PARANHOS, C. "Utilization of chiral selector “Pirkle” incorporated in MCM-41 for resolutions of chiral compounds". European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2019). Stockholm, Sweden.

VEDOVELLO, P.; FERNANDES, C. ; TIRITAN, M. E. ; PARANHOS, C. M. . Evaluation of enantiomeric compounds sorption by Pirkle-type chiral selector based on polymer membranes. GEP-SLAP2022 Congress (XVI Meeting of the Specialized Group of Polymers GEP 2022 and XVII Latin American Symposium of Polymers - SLAP 2022). San Sebastián, Espanha.

Artigos publicados:

VEDOVELLO, PRISCILA; COSTA, JOSÉ ARNALDO SANTANA ; FERNANDES, CARLA ; TIRITAN, MARIA ELIZABETH ; PARANHOS, CAIO MARCIO . Evaluation of chiral separation by Pirkle-type chiral selector based mixed matrix membranes. SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY JCR, v. 289, p. 120722, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120722>

VEDOVELLO, PRISCILA; MARCIO PARANHOS, CAIO ; FERNANDES, CARLA ; ELIZABETH TIRITAN, MARIA . Review Article: Chiral polymeric membranes: Recent applications and trends. SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY JCR, v. 280, p. 119800, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119800>

Artigos submetidos:

VEDOVELLO, PRISCILA; MARCIO PARANHOS, CAIO ; FERNANDES, CARLA ; ELIZABETH TIRITAN, MARIA . Polyethersulfone/MCM-41 mixed matrix membranes for Chiral Separation. Polymer Journal, 2023.

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, F.; APPATURI, J. N.; KHANAM, Z.; THANKAPPAN, R.; & NAWI, M. A. M.; “Utilization of tin and titanium incorporated rice husk silica nanocomposite as photocatalyst and adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous medium”. *Appl. Surf. Sci.*, **264**: 718, 2013.

ADAM, F.; & KUEH, C. W.; “Phenyl-amino sulfonic solid acid-MCM-41 complex: A highly active and selective catalyst for the synthesis of mono-alkylated products in the solvent free tert-butylation of phenol”. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45** (2): 713, 2014.

AFONSO, C. A. M.; & CRESPO, J. G.; “Recent advances in chiral resolution through membrane-based approaches”. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **43** (40): 5293, 2004.

ALENAZI, N. A.; HUSSEIN, M. A.; ALAMRY, K. A.; & ASIRI, A. M.; “Modified polyether-sulfone membrane: A mini review”. *Des. Monomers Polym.*, **20** (1): 532, 2017.

AMIRILARGANI, M.; SALJOUGH, E.; & MOHAMMADI, T.; “Effects of Tween 80 concentration as a surfactant additive on morphology and permeability of flat sheet polyethersulfone (PES) membranes”. *Desalination*, **249** (2): 837, 2009.

ANDRUSHKO, V.; & ANDRUSHKO, N.; “Stereoselective Synthesis of Drugs and Natural Products”. New Jersey, USA: Copyright © 2013 by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., 2013.

ANNAMALAI, M.; GOPINADHAN, K.; HAN, S. A.; SAHA, S.; PARK, H. J.; CHO, E. B.; KUMAR, B.; PATRA, A.; KIM, S. W.; & VENKATESAN, T.;

“Surface energy and wettability of van der Waals structures”. *Nanoscale*, **8** (10): 5764, 2016.

AOKI, T.; MARUYAMA, A.; SHINOHARA, K.; & OIKAWA, E.; “Optical Resolution by Use of Surface-Modified Poly(methyl methacrylate) Membrane Containing (–)-Oligo{methyl(10-pinanyl)siloxane}”. *Polym. J.*, **27** (5): 547, maio 1995.

AOKI, T.; SHINOHARA, K. I.; KANEKO, T.; & OIKAWA, E.; “Enantioselective permeation of various racemates through an optically active poly{1-[dimethyl(10-pinanyl)silyl]-1-propyne} membrane”. *Macromolecules*, **29** (12): 4192, 1996.

APPATURI, J. N.; ADAM, F.; & KHANAM, Z.; “A comparative study of the regioselective ring opening of styrene oxide with aniline over several types of mesoporous silica materials”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **156**: 16, 2012.

ARSLAN, M.; SAYIN, S.; & YILMAZ, M.; “Enantioselective sorption of some chiral carboxylic acids by various cyclodextrin-grafted iron oxide magnetic nanoparticles”. *Tetrahedron Asymmetry*, **24** (17): 982, 2013.

BAI, P.; CAO, X.; ZHANG, Y.; YIN, Z.; WEI, Q.; & ZHAO, C.; “Modification of a polyethersulfone matrix by grafting functional groups and the research of biomedical performance”. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **21** (12): 1559, 2010.

BAKER, R. W.; “MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS”. 2nd. ed. Menlo Park, California: Jhon Wiley & Sons, Ltd, 2000.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; & HALENDA, P. P.; “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”. *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1): 373, jan. 1951.

- BASHIR, M. A.; “Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers”. *Solids*, **2** (1): 108, 2021.
- BERNARDO-BERMEJO, S.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; CASTRO-PUYANA, M.; & MARINA, M. L.; “Chiral capillary electrophoresis”. *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **124**, 2020.
- BERTHOD, A.; RUIZ-ÁNGEL, M. J.; & CARDA-BROCH, S.; “Countercurrent chromatography: People and applications”. *J. Chromatogr. A*, **1216** (19): 4206, 2009.
- BRAUN, D.; CHERDRON, H.; & RITTER, H.; “Polymer Synthesis: Theory and Practice”. Fourth Edition. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg New York This, 2001.
- BREADMORE, M. C.; “Electrokinetic and hydrodynamic injection: Making the right choice for capillary electrophoresis”. *Bioanalysis*, **1** (5): 889, 2009.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; & TELLER, E.; “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”. *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (2): 309, 1938.
- BUBBA, M. DEL; CHECCHINI, L.; & LEPRI, L.; “Thin-layer chromatography enantioseparations on chiral stationary phases: A review”. *Anal. Bioanal. Chem.*, **405** (2–3): 533, 2013.
- BURG, P.; FYDRYCH, P.; CAGNIANT, D.; NANSE, G.; BIMER, J.; & JANKOWSKA, A.; “The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods”. *Carbon N. Y.*, **40** (9): 1521, 2002.
- CANEVAROLO JR., S. V.; “Técnicas de Caracterização de Polímeros”. São Paulo - SP - Brasil: Copyright© 2004 by Artliber Editora Ltda., 2017.

CARRARO, M. L.; *et al.*; “Synthesis of New Chiral Derivatives of Xanthenes with Enantioselective Effect on Tumor Cell Growth and DNA Crosslinking”. *ChemistrySelect*, **5** (33): 10285, 2020.

CARRARO, M. L.; PALMEIRA, A.; TIRITAN, M. E.; FERNANDES, C.; & PINTO, M. M. M.; “Resolution, determination of enantiomeric purity and chiral recognition mechanism of new xanthone derivatives on (S,S)-whelk-O1 stationary phase”. *Chirality*, **29** (6): 247, 2017.

CARVALHO, P. O.; CASS, Q. B.; CALAFATTI, S. A.; CONTESINI, F. J.; & BIZACO, R.; “Review- Alternatives for the separation of drug enantiomers: Ibuprofen as a model compound”. *Brazilian J. Chem. Eng.*, **23** (3): 291, 2006.

CASADO, N.; SAZ, J. M.; GARCÍA, M. Á.; & MARINA, M. L.; “Modeling-based optimization of the simultaneous enantiomeric separation of multicomponent mixtures of phenoxy acid herbicides using dual cyclodextrin systems by Capillary Electrophoresis”. *J. Chromatogr. A*, **1610**: 460552, 2020.

CASS, Q. B.; & CASSIANO, N.; “Cromatografia Líquida - Novas tendências e aplicações”. Rio de Janeiro: Elsevier Ltda, 2015.

CEYNOWA, J.; “Separation of racemic mixtures by membrane methods”. *Chem. Analityczna*, **43** (6): 917, 1998.

CHAUDHURI, H.; DASH, S.; & SARKAR, A.; “Preparation and application of surface activated Si-MCM-41 and SBA-16 as reusable supports for reduction of cyclic ketones with preferential stereoselectivity”. *RSC Adv.*, **6** (101): 99444, 2016.

CHAUDHURI, H.; GUPTA, R.; & DASH, S.; “Efficient Synthesis of Branched Polyamine Based Thermally Stable Heterogeneous Catalyst for Knoevenagel Condensation at Room Temperature”. *Catal. Letters*, **148** (6): 1703, 2018.

CHEN, J.; GUO, Q.; ZHAO, Z.; WANG, X.; & DUAN, C.; “Structures and mechanical properties of PEEK/PEI/PES plastics alloys blent by extrusion molding used for cable insulating jacketing”. *Procedia Eng.*, **36**: 96, 2012.

CHEN, T.; TAN, H.; CHEN, Q.; GU, L.; WEI, Z.; & LIU, H.; “Toward High-Efficient Chiral Separation Using Hierarchically Porous HROP@Silica-Gel-Sheet Composite”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (51): 48402, 2019.

COELHO DE SOUZA, E. C.; “Síntese , Caracterização e Propriedades Fotocrômicas de sais derivados do ácido N- (3 , 5-dinitrobenzoil) - α - fenilglicina Universidade Federal de Pernambuco Departamento de Química Fundamental Síntese , Caracterização e Propriedades Fotocrômicas de s”. [s.l.] Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

CORDERÍ, S.; VITASARI, C. R.; GRAMBLICKA, M.; GIARD, T.; & SCHUUR, B.; “Chiral Separation of Naproxen with Immobilized Liquid Phases”. *Org. Process Res. Dev.*, **20** (2): 297, 2016.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; & MONTÓN, B.; “Hydrocraing of Vacuum Gasoil on The Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst”. *J. Catal.*, **153**: 25, 1995.

COSTA, J. A. S.; "Desenvolvimento de materiais mesoporosos baseados em sílica oriunda de biomassa para utilização como sistema remediador de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos”. [s.l.] Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2017.

COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; PORTO, A. L. M.; MESQUITA, M. E. DE; & ROMÃO, L. P. C.; “A new functionalized MCM-41 mesoporous material for use in environmental applications”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **25** (2): 197, 2014.

COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; PORTO, A. L. M.; MESQUITA, M. E. DE; & ROMÃO, L. P. C.; “A New Functionalized MCM-41 Mesoporous Material for Use in Environmental Applications”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **25** (2): 197, 2013.

COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A. DE; PARANHOS, C. M.; & ROMÃO, L. P. C.; “Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve”. *Powder Technol.*, **308**: 434, 2017.

COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A. DE; SANTOS, D. O.; MANO, J. F.; ROMÃO, L. P. C.; & PARANHOS, C. M.; “Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **291**: 109698, jan. 2020.

COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A. DE; SANTOS, D. O.; NERIS, J. B.; FIGUEIREDO, R. T.; & PARANHOS, C. M.; “Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review”. *J. Environ. Chem. Eng.*, **9** (3): 105259, jun. 2021.

COSTA, J. A. S.; & PARANHOS, C. M.; “Mitigation of silica-rich wastes: An alternative to the synthesis eco-friendly silica-based mesoporous materials”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **309**: 110570, 2020.

CPMP/ICH/381/95.; ICH Harmonised Tripartite Guideline. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Prescribe Int.London©EMEA 2006, , 1995.

CUTILLAS, V.; GARCÍA-VALVERDE, M.; GÓMEZ-RAMOS, M. DEL M.; DÍAZ-GALIANO, F. J.; FERRER, C.; & FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.;

“Supercritical fluid chromatography separation of chiral pesticides: Unique capabilities to study cyhalothrin and metalaxyl as examples”. *J. Chromatogr. A*, (xxxx), 2020.

DALGLIESH, C. E.; “The optical resolution of aromatic amino-acids on paper chromatograms”. *J. Chem. Soc.*, **756** (0): 3916, 1952.

DONATO, L.; ALGIERI, C.; RIZZI, A.; & GIORNO, L.; “Kinetic study of tyrosinase immobilized on polymeric membrane”. *J. Memb. Sci.*, **454**: 346, 2014.

DORST, D. D.; “Utilização de materiais mesoporosos com potencialidade para a remoção de corantes orgânicos provenientes da indústria têxtil”. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2018.

DURI, S.; & TRAN, C. D.; “Enantiomeric selective adsorption of amino acid by polysaccharide composite materials”. *Langmuir*, **30** (2): 642, 2014.

EBRAHIMI-GATKASH, M.; YOUNESI, H.; SHAHBAZI, A.; & HEIDARI, A.; “Amino-functionalized mesoporous MCM-41 silica as an efficient adsorbent for water treatment: batch and fixed-bed column adsorption of the nitrate anion”. *Appl. Water Sci.*, **7** (4): 1887, 2017.

ENT, E. M. VAN DER; VAN’T RIET, K.; KEURENTJES, J. T. F.; & PADT, A. VAN DER; “Design criteria for dense permeation-selective membranes for enantiomer separations”. *J. Memb. Sci.*, **185** (2): 207, 2001.

EYKENS, L.; SITTER, K. DE; STOOPS, L.; DOTREMONT, C.; PINOY, L.; & BRUGGEN, B. VAN DER; “Development of polyethersulfone phase-inversion membranes for membrane distillation using oleophobic coatings”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **134** (46): 1, 2017.

FARIA, P. C. DE; MARTIN, A. A.; & ALVES, N. P.; “Caracterização no Infravermelho (IV) e Eletrônica de superfície (MEV) de membranas assimétricas à base de Poli (acrilonitrila-co-acetato de vinila)”. *Rev. Mater.*, **22** (1), 2017.

FARNAM, M.; MUKHTAR, H.; & SHARIFF, A. M.; “An investigation of blended polymeric membranes and their gas separation performance”. *RSC Adv.*, **6** (104): 102671, 2016.

FASOLO, W. V.; BASTOS, F. S.; & FERNANDES, L. D.; “Síntese de MCM-41 Apresentando Diferentes Tamanhos de Poros e Propriedades Ácidas”. *Rev. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra*, **1**, 2006.

FERNANDES, C.; CARRARO, M. L.; RIBEIRO, J.; ARAÚJO, J.; TIRITAN, M. E.; & PINTO, M. M. M.; “Synthetic chiral derivatives of xanthones: Biological activities and enantioselectivity studies”. *Molecules*, **24** (4): 1, 2019.

FERNANDES, C.; PALMEIRA, A.; SANTOS, A.; TIRITAN, M. E.; AFONSO, C.; & PINTO, M. M.; “Enantioresolution of Chiral Derivatives of Xanthones on (S,S)-Whelk-O1 and L-Phenylglycine Stationary Phases and Chiral Recognition Mechanism by Docking Approach for (S,S)-Whelk-O1”. *Chirality*, **25**: 89, 2013a.

_____. “Enantioresolution of Chiral Derivatives of Xanthones on (S , S)-Whelk-O1 and l -Phenylglycine Stationary Phases and Chiral Recognition Mechanism by Docking Approach for (S , S)-Whelk-O1”. *Chirality*, **25** (2): 89, fev. 2013b.

FERNANDES, C.; TIRITAN, E. M.; & PINTO, M.; “Small Molecules as Chromatographic Tools for HPLC Enantiomeric Resolution : Pirkle-Type Chiral Stationary Phases Evolution”. *Chromatographia*, **76**: 871, 2013.

FERNANDES, C.; & TIRITAN, M. E.; “Chiral Separation in Preparative Scale :

A Brief Overview of Membranes as Tools for Enantiomeric Separation”.
Symmetry (Basel), **9**: 206, 2017.

FONTANANOVA, E.; PROFIO, G. DI; CURCIO, E.; GIORNO, L.; &
DRIOLI, E.; “Functionalization of polymeric membranes by impregnation and
in situ cross-linking of a PDMS/ β -cyclodextrin network”. *J. Incl. Phenom.*
Macrocycl. Chem., **57** (1–4): 537, 2007.

FOWKES, F. M.; “ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES”. *Ind. Eng.*
Chem., **56** (12): 40, dez. 1964.

FU, Y.; HUANG, T.; CHEN, B.; SHEN, J.; DUAN, X.; ZHANG, J.; & LI, W.;
“Enantioselective resolution of chiral drugs using BSA functionalized magnetic
nanoparticles”. *Sep. Purif. Technol.*, **107**: 11, 2013.

FUTURE, M. RESEARCH; **Chiral chemicals Market**. Disponível em:
<<https://www.marketresearchfuture.com/reports/chiral-chemicals-market-4940>>. Acesso em: 7 set. 2021.

GAO, B.; LI, Y.; & CUI, K.; “Molecularly imprinted membrane with innovative
structure and high performance for chiral separation of amino acids”. *Int. J.*
Polym. Mater. Polym. Biomater., **67** (8): 517, 2018.

GE, H.; ZHOU, M.; LV, D.; WANG, M.; DONG, C.; WAN, Y.; ZHANG, Z.; &
WANG, S.; “New insight regarding the relationship between enantioselective
toxicity difference and enantiomeric toxicity interaction from chiral ionic
liquids”. *Int. J. Mol. Sci.*, **20** (24): 1, 2019.

GÖSSI, A.; RIEDL, W.; & SCHUUR, B.; “Enantioseparation with liquid
membranes”. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **93** (3): 629, 2018.

GUAN, R.; ZOU, H.; LU, D.; GONG, C.; & LIU, Y.; “Polyethersulfone

sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics”. *Eur. Polym. J.*, **41** (7): 1554, 2005a.

____. “Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics”. *Eur. Polym. J.*, **41** (7): 1554, 2005b.

GUILLOT, M.; MEESTER, J. DE; HUYNEN, S.; COLLARD, L.; ROBEYNS, K.; RIAANT, O.; & LEYSSSENS, T.; “Co-crystallization induced spontaneous deracemization: A general thermodynamic approach to deracemization.” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **1**, 2020.

GUO, L.; SONG, Y.; YU, H.; PAN, L.; & CHENG, C.; “Applied Surface Science Novel smart chiral magnetic microspheres for enantioselective adsorption of tryptophan enantiomers”. *Appl. Surf. Sci.*, **407**: 82, 2017.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; & NOBREGA, R.; “Processos de separação por membranas”. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2006.

HADIK, P.; KOTSIS, L.; ENISZNE-BÓDOGH, M.; SZABÓ, L. P.; & NAGY, E.; “Lactic acid enantioseparation by means of porous ceramic disc and hollow fiber organic membrane”. *Sep. Purif. Technol.*, **41** (3): 299, 2005.

HAZARIKA, S.; “Enantioselective permeation of racemic alcohol through polymeric membrane”. *J. Memb. Sci.*, **310** (1–2): 174, 2008.

HE, M.; YUAN, T.; DONG, W.; LI, P.; JASON NIU, Q.; & MENG, J.; “High-performance acid-stable polysulfonamide thin-film composite membrane prepared via spinning-assist multilayer interfacial polymerization”. *J. Mater. Sci.*, **54** (1): 886, 2019.

HE, Y.; ZHANG, L.; AN, X.; HAN, C.; & LUO, Y.; “Microwave assistant rapid synthesis MCM-41-NH₂ from fly ash and Cr(VI) removal performance”.

Environ. Sci. Pollut. Res., **26** (30): 31463, 2019.

HIGUCHI, A.; TAMAI, M.; KO, Y.; TAGAWA, Y.-I.; WU, Y.; FREEMAN, B. D.; BING, J.-T.; CHANG, Y.; & LING, Q.-D.; “Polymeric Membranes for Chiral Separation of Pharmaceuticals and Chemicals”. Polym. Rev., (July 2012): 113, 2010.

HIGUCHI, A.; TAMAI, M.; KO, Y. A.; TAGAWA, Y. I.; WU, Y. H.; FREEMAN, B. D.; BING, J. T.; CHANG, Y.; & LING, Q. D.; “Polymeric membranes for chiral separation of pharmaceuticals and chemicals”. Polym. Rev., **50** (2): 113, 2010.

HOEK, E. M. V.; TARABARA, V. V.; YOSHIKAWA, M.; & HIGUCHI, A.; “Enantioselective Membranes”. Encycl. Membr. Sci. Technol., (3), 2013.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; & FRÖBA, M.; “Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials”. Angew. Chemie - Int. Ed., **45** (20): 3216, 2006.

HOVORKA,; *et al.*; “Permeability and diffusion coefficients of single methyl lactate enantiomers in Nafion® and cellophane membranes measured in diffusion cell”. Sep. Purif. Technol., **158**: 322, 2016.

HU, R.; & PAN, Y.; “Recent trends in counter-current chromatography”. TrAC - Trends Anal. Chem., **40**: 15, 2012.

HUANG, X. Y.; PEI, D.; LIU, J. F.; & DI, D. L.; “A review on chiral separation by counter-current chromatography: Development, applications and future outlook”. J. Chromatogr. A, **1531**: 1, 2018.

HUANG, Y.; ZANG, Y.; XU, L.; LEI, T.; CUI, J.; XIE, Y.; WANG, J.; JIA, H.; & MIAO, F.; “Synthesis of chiral conjugated microporous polymer composite

membrane and improvements in permeability and selectivity during enantioselective permeation”. *Sep. Purif. Technol.*, **266** (January): 118529, 2021.

INFORZATO, T.; “Nanomateriais organofuncionalizados e suas aplicações em catálise: associando as vantagens da catálise homogênea com as da heterogênea”. [s.l.] Universidade federal de são carlos, 2013.

INGOLE, P. G.; BAJAJ, H. C.; & SINGH, K.; “Enantiomeric separation of α -amino acids by imprinted terpolymer membrane”. *Arab. J. Chem.*, **9**: S960, 2016.

INGOLE, P. G.; & INGOLE, N. P.; “Methods for separation of organic and pharmaceutical compounds by different polymer materials”. *Korean J. Chem. Eng.*, **31** (4): 1, 2014.

JOHNSON, R. N.; FARNHAM, A. G.; CLENDINNING, R. A.; HALE, W. F.; & MERRIAM, C. N.; “Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties”. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, **5** (9): 2375, 1967.

KADHIM, R. J.; AL-ANI, F. H.; & ALSALHY, Q. F.; “MCM-41 mesoporous modified polyethersulfone nanofiltration membranes and their prospects for dyes removal”. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **00** (00): 1, 2021.

KALAPATHY, U; PROCTOR, A.; SHULTZ, J.; “An improved method for production of silis from rice hull ash”. *Bioresour. Technol.*, **85**: 285, 2002.

KANG, Y.; OBAID, M.; JANG, J.; HAM, M. H.; & KIM, I. S.; “Novel sulfonated graphene oxide incorporated polysulfone nanocomposite membranes for enhanced-performance in ultrafiltration process”. *Chemosphere*, **207**: 581, 2018.

KE, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; LIU, Y.; JI, Y.; & CHEN, J.; “Novel chiral composite membrane prepared via the interfacial polymerization of diethylamino-beta-cyclodextrin for the enantioseparation of chiral drugs”. *J. Memb. Sci.*, **597** (November): 117635, 2020.

KHAN, A. L.; KLAYSOM, C.; GAHLAUT, A.; & VANKELECOM, I. F. J.; “Polysulfone acrylate membranes containing functionalized mesoporous MCM-41 for CO₂ separation”. *J. Memb. Sci.*, **436**: 145, 2013.

KIM, JANG HOON; KIM, JEE HYE; JEGAL, J.; & LEE, K.; “Optical resolution of α -amino acids through enantioselective polymeric membranes based on polysaccharides”. *J. Memb. Sci.*, **213**: 273, 2003.

KIM, K. M.; LEE, J. W.; KIM, S.; SANTOS DA SILVA, F. V.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; & LEE, C. H.; “Advanced Operating Strategies to Extend the Applications of Simulated Moving Bed Chromatography”. *Chem. Eng. Technol.*, **40** (12): 2163, 2017.

KIYOHARA, S.; NAKAMURA, M.; SAITO, K.; SUGITA, K.; & SUGO, T.; “Binding of DL-tryptophan to BSA adsorbed in multilayers by polymer chains grafted onto a porous hollow-fiber membrane in a permeation mode”. *J. Memb. Sci.*, **152** (2): 143, 1999.

KOROS, W. J.; BURGESS, S. K.; & CHEN, Z.; “Polymer Transport Properties”. [s.l: s.n.].

KOROS, W. J.; & HELLUMS, M. W.; Transport properties. *In: Encycl. Polym. Sci. Technol.* [s.l.] Copyright John Wiley & Sons, 2006. v. 12p. 291–381.

KOTER, I.; Separation of enantiomers by chirally modified membranes XXIII ARS SEPARATORIA. *Anais...*Toruń, Poland: 2008

- KOVALENKO, N. V.; & KOZYRKOV, Y. Y.; “A Simple Method for Resolution of Endo-/Exo-Monoesters of Trans- Norborn-5-Ene-2,3-Dicarboxylic Acids Into Their Enantiomers”. *Chirality*, **27**: 151, 2015.
- KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; & BECK, J. S.; “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”. *Nature*, **355**: 717, 1992.
- KRSTULOVIC, A. M.; “Chiral stationary phases for the liquid chromatographic separation of pharmaceuticals *”. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **6** (September 1987): 641, 1988.
- LAGHAEI, M.; SADEGHI, M.; GHALEI, B.; & SHAHROOZ, M.; “The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: Polyethersulfone/MCM-41”. *J. Memb. Sci.*, **513**: 20, set. 2016.
- LEE, N. H.; & FRANK, C. W.; “Separation of chiral molecules using polypeptide-modified poly(vinylidene fluoride) membranes”. *Polymer (Guildf.)*, **43** (23): 6255, 2002.
- LI, M.; LIANG, X.; GUO, X.; DI, X.; & JIANG, Z.; “Enantiomeric separation and enantioselective determination of some representative non-steroidal anti-inflammatory drug enantiomers in fish tissues by using chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry”. *Microchem. J.*, **153** (July 2019): 104511, 2020.
- LI, X.; MENG, C.; MENG, Y.; GU, L.; CHEN, Q.; & LIU, H.; “Amino acid modified molecular sieves with different pore size for chiral separation”. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **581** (May): 123789, 2019.
- LIMA, V. L. E.; “OS FÁRMACOS E A QUIRALIDADE: UMA BREVE

ABORDAGEM”. *Quim. Nova*, **20** (6): 657, 1997.

LIPKA, E.; DASCALU, A. E.; MESSARA, Y.; TSUTSQIRIDZE, E.; FARKAS, T.; & CHANKVETADZE, B.; “Separation of enantiomers of native amino acids with polysaccharide-based chiral columns in supercritical fluid chromatography”. *J. Chromatogr. A*, **1585**: 207, 2019.

LIU, H. L.; HOU, X. L.; & PU, L.; “Enantioselective precipitation and solid-state fluorescence enhancement in the recognition of α -hydroxycarboxylic acids”. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **48** (2): 382, 2009.

LIU, J.; WEI, X.; XUE, J.; & SU, H.; “Preparation and adsorption properties of mesoporous material PS-MCM-41 with low-silicon content peanut shell ash as silicon source”. *Mater. Chem. Phys.*, **241**: 122355, 2020.

LIU, L.; ZOU, G.; YANG, B.; LUO, X.; & XU, S.; “Amine-Functionalized Mesoporous Silica @ Reduced Graphene Sandwichlike Structure Composites for CO₂ Adsorption”. *ACS Appl. Nano Mater.*, **1** (9): 4695, 2018.

LIU, T.; LI, Z.; WANG, J.; CHEN, J.; GUAN, M.; & QIU, H.; “Solid membranes for chiral separation : A review”. **410** (December 2020), 2021a.

_____. “Solid membranes for chiral separation : A review”. *Chem. Eng. J.*, **410** (December 2020): 128247, 2021b.

LOURENÇO, T. C.; CASSIANO, N. M.; & CASS, Q. B.; “FASES ESTACIONÁRIAS QUIRAIS PARA CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA”. *Quim. Nova*, **33** (10): 2155, 2010.

LU, D.; ZOU, H.; GUAN, R.; DAI, H.; & LU, L.; “Sulfonation of polyethersulfone by chlorosulfonic acid”. *Polym. Bull.*, **54** (1–2): 21, 2005.

LU, W.; YUAN, Z.; ZHAO, Y.; ZHANG, HONGZHANG; ZHANG,

HUAMIN; & LI, X.; “Porous membranes in secondary battery technologies”. *Chem. Soc. Rev.*, **46** (8): 2199, 2017.

LU, Y.; CHAN, J. Y.; ZHANG, H.; LI, X.; NOLVACHAI, Y.; MARRIOTT, P. J.; ZHANG, X.; SIMON, G. P.; BANASZAK HOLL, M. M.; & WANG, H.; “Cyclodextrin metal-organic framework-polymer composite membranes towards ultimate and stable enantioselectivity”. *J. Memb. Sci.*, **620** (September 2020): 118956, 2021.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; & MONTEIRO, E.; “Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica”. [s.l.] Editora E-papers, 2001.

LUFRANO, F.; SQUADRITO, G.; PATTI, A.; & PASSALACQUA, E.; “Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77** (6): 1250, 2000.

MA, K. X.; HO, C. H.; ZHU, F.; & CHUNG, T. S.; “Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide”. *Thin Solid Films*, **371** (1): 140, 2000.

MA, Y.; SHI, F.; MA, J.; WU, M.; ZHANG, J.; & GAO, C.; “Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes”. *Desalination*, **272** (1–3): 51, 2011.

MAHDAVI, H.; KARAMI, M.; HEIDARI, A. A.; & KAHRIZ, P. K.; “Preparation of mixed matrix membranes made up of polysulfone and MIL-53(Al) nanoparticles as promising membranes for separation of aqueous dye solutions”. *Sep. Purif. Technol.*, **274** (March): 119033, 2021.

MANNSCHRECK, A.; KIESSWETTER, R.; & ANGERER, E. VON; “Unequal activities of enantiomers via biological receptors: Examples of chiral drug,

pesticide, and fragrance molecules”. J. Chem. Educ., **84** (12): 2012, 2007.

MARCILLA, A.; BELTRAN, M.; GÓMEZ-SIURANA, A.; MARTÍNEZ, I.; & BERENGUER, D.; “Evaluation of the efficiency of solvent extraction for template removal in the synthesis of MCM-41 type materials to be used as tobacco additives for smoke toxicity reduction”. Appl. Catal. A Gen., **378** (1): 107, 2010.

MARTÍNEZ-EDO, G.; BALMORI, A.; PONTÓN, I.; RIO, A. M. DEL; & SÁNCHEZ-GARCÍA, D.; “Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and applications in catalysis”. Catalysts, **8** (12), 2018.

MARUYAMA, A.; ADACHI, N.; TAKATSUKI, T.; & TORII, M.; “Enantioselective Permeation of α -Amino Acid Isomers through Poly (amino acid) - Derived Membranes”. Macromolecules, **2752** (8): 2748, 1990.

MATHIAS, L. J.; LEWIS, C. M.; & WIEGEL, K. N.; “Poly(ether ether ketone)s and poly(ether sulfones) with pendent adamantyl groups”. Macromolecules, **30** (19): 5970, 1997.

MATSUOKA, Y.; KANDA, N.; LEE, Y. M.; & HIGUCHI, A.; “Chiral separation of phenylalanine in ultrafiltration through DNA-immobilized chitosan membranes”. J. Memb. Sci., **280** (1–2): 116, 2006.

MCKEEN, L. W.; Binders. *In*: Fluorinated Coatings Finish. Handb. [s.l.] Elsevier, 2006. v. 1p. 45–58.

MEDGADGET,; **Chiral Chemicals Market 2019: By manufacturers, Type & Applications, Global status and Industry Forecast by 2024**. Disponível em: <<https://www.medgadget.com/2019/09/chiral-chemicals-market-2019-by-manufacturers-type-applications-global-status-and-industry-forecast-by-2024.html>>. Acesso em: 7 set. 2021.

MELLO, M. R.; PHANON, D.; SILVEIRA, G. Q.; LLEWELLYN, P. L.; & RONCONI, C. M.; “Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **143** (1): 174, 2011.

MENG, C.; SHENG, Y.; CHEN, Q.; TAN, H.; & LIU, H.; “Exceptional chiral separation of amino acid modified graphene oxide membranes with high-flux”. *J. Memb. Sci.*, **526** (October 2016): 25, 2017.

MENG, H.; LI, S.; XIAO, L.; & LI, C.; “Functionalized assembly of solid membranes for chiral separation using polyelectrolytes and chiral ionic liquid”. *AIChE J.*, **59** (12): 4772, dez. 2013.

MIAO, L.; YANG, Y.; TU, Y.; LIN, S.; HU, J.; DU, Z.; ZHANG, M.; & LI, Y.; “Chiral resolution by polysulfone-based membranes prepared via mussel-inspired chemistry”. *React. Funct. Polym.*, **115** (April): 87, 2017.

MILLECAM, J.; BERGEN, T. VAN; SCHAUVLIEGE, S.; ANTONISSEN, G.; MARTENS, A.; CHIERS, K.; GEHRING, R.; GASTHUYS, E.; WALLE, J. VANDE; CROUBELS, S.; & DEVREESE, M.; “Developmental pharmacokinetics and safety of ibuprofen and its enantiomers in the conventional pig as potential pediatric animal model”. *Front. Pharmacol.*, **10** (MAY), 2019.

MILLOT, M. C.; “Separation of drug enantiomers by liquid chromatography and capillary electrophoresis , using immobilized proteins as chiral selectors”. *J. Chromatogr. B*, **797**: 131, 2003.

MOHAMMADNEZHAD, F.; FEYZI, M.; & ZINADINI, S.; “A novel Ce-MOF/PES mixed matrix membrane; synthesis, characterization and antifouling evaluation”. *J. Ind. Eng. Chem.*, **71**: 99, 2019.

MULDER, M.; Separation processes. *In: Basic Princ. Membr. Technol.* 2nd. ed.

[s.l.] Kluwer Academic Publisher, 1996. p. 1–7.

NEGAWA, M.; & SHOJI, F.; “Optical resolution by simulated moving-bed adsorption technology”. *J. Chromatogr. A*, **590** (1): 113, 1992.

NGUYEN, L. A.; HE, H.; & PHAM-HUY, C.; “Chiral Drugs : An Overview”. *Int. J. Biomed. Sci.*, **2**: 85, 2006.

NIKAM, S. B.; & SYAMAKUMARI, A.; “Enantioselective Separation Using Chiral Amino acid Functionalized Polyfluorene Coated on Mesoporous Anodic Aluminium Oxide (AAO) Membranes.” *Anal. Chem.*, 2020.

NOCOŃ-SZMAJDA, K.; WOLIŃSKA-GRABCZYK, A.; JANKOWSKI, A.; SZELUGA, U.; WÓJTOWICZ, M.; KONIECZKOWSKA, J.; & HERCOG, A.; “Gas transport properties of mixed matrix membranes based on thermally rearranged poly(hydroxyimide)s filled with inorganic porous particles”. *Sep. Purif. Technol.*, **242** (January): 116778, 2020.

OKAMOTO, Y.; “Chiral polymers”. *Prog. Polym. Sci.*, **25** (2): 159, 2000.

OKAMOTO, Y.; KISHI, Y.; SUGA, K.; & UMAKOSHI, H.; “Induction of Chiral Recognition with Lipid Nanodomains Produced by Polymerization”. *Biomacromolecules*, **18**: 1180, 2017.

OWENS, D. K.; & WENDT, R. C.; “Estimation of the surface free energy of polymers”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **13** (8): 1741, 1969.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; & KRIZ, G. S.; “Introduction to Spectroscopy”. Third Edit ed. [s.l.] Thomson Brooks/Cole, 2001.

PEACOCK, S. S.; WALBA, D. M.; GAETA, F. C. A.; HELGESON, R. C.; & CRAM, D. J.; “Host-guest complexation. 22. Reciprocal chiral recognition between amino acids and dilocular systems”. *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (6): 2043,

1 mar. 1980.

PÉREZ-PEREIRA, A.; RIBEIRO, C.; TELES, F.; GONÇALVES, R.; M.F. GONÇALVES, V.; PEREIRA, J. A.; CARROLA, J. S.; PIRES, C.; & TIRITAN, M. E.; “Ketamine and Norketamine: Enantioresolution and Enantioselective Aquatic Ecotoxicity Studies”. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2020.

PEYDAYESH, M.; BAGHERI, M.; MOHAMMADI, T.; & BAKHTIARI, O.; “Fabrication optimization of polyethersulfone (PES)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofiltration membranes using Box-Behnken response surface method”. *RSC Adv.*, **7** (40): 24995, 2017.

PINTO, M. M. M.; FERNANDES, C.; & TIRITAN, M. E.; “Chiral separations in preparative scale: A medicinal chemistry point of view”. *Molecules*, **25** (8): 1, 2020.

PIRKLE, W. H.; & BOWEN, W. E.; “Preparative separation of enantiomers using hollow-fiber membrane technology”. *Tetrahedron: Asymmetry*, **5** (5): 773, maio 1994.

PIRKLE, W. H.; & DOHERTY, E. M.; **Supported Chiral Liquid Membrane for the Separation of Enantiomers. U.S. Patent 5,080,795**, 1992.

PIRKLE, W. H.; & HOUSE, D. W.; “Chiral High-Performance Liquid Chromatographic Stationary Phases. 1. Separation of the Enantiomers of Sulfoxides, Amines, Amino Acids, Alcohols, Hydroxy Acids, Lactones, and Mercaptans”. *J. Org. Chem.*, **44** (12): 1957, 1979.

PIRKLE, W. H.; HOUSE, D. W.; & FINN, J. M.; “Broad spectrum resolution of optical isomers using chiral high-performance liquid chromatographic bonded phases”. *J. Chromatogr. A*, **192** (C): 143, 1980.

PIRKLE, W. H.; & WELCH, C. J.; “An improved chiral stationary phase for the chromatographic separation of underivatized naproxen enantiomers”. *J. Liq. Chromatogr.*, **15** (11): 1947, 1992.

PRADO, A. G. S.; “Química verde, os desafios da química do novo milênio”. *Quim. Nova*, **26** (5): 738, 2003.

PRINCI, E.; VICINI, S.; STAGNARO, P.; & CONZATTI, L.; “The nanostructured morphology of linear polyurethanes observed by transmission electron microscopy”. *Micron*, **42** (1): 3, 2011.

QU, Y.; AOKI, T.; TERAGUCHI, M.; & KANEKO, T.; “Enhanced performances of enantioselective permeation through one-handed helical polymer membranes by enantioselective imine exchange reaction with permeants and by partially decomposed reaction of the membrane”. *Polymer (Guildf)*, **156** (August): 39, 2018.

RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S. S.; GHORBANI, S.; SHOCKRAVI, A.; & MANSOURPANAH, Y.; “The influence of sulfonated polyethersulfone (SPES) on surface nano-morphology and performance of polyethersulfone (PES) membrane”. *Appl. Surf. Sci.*, **256** (6): 1825, 2010.

RAHMAN, M. M.; AZNAN, M. A. B. M.; YUSOF, A. M.; ANSARYR, H.; SIDDIQI, M. J.; & YUSAN, S.; “Synthesis and characterization of functionalized Se-MCM-41 a new drug carrier mesopore composite”. *Orient. J. Chem.*, **33** (2): 611, 2017.

RANDON, J.; GARNIER, F.; ROCCA, J. L.; & MAÏSTERRENA, B.; “Optimization of the enantiomeric separation of tryptophan analogs by membrane processes”. *J. Memb. Sci.*, **175** (1): 111, 2000.

REUVERS, A. J.; “Formation of membranes by means of immersion

precipitation.” [s.l.] University of Twente, Amersfoort, 1957.

REZANIA, H.; VATANPOUR, V.; ARABPOUR, A.; SHOCKRAVI, A.; & EHSANI, M.; “Structural manipulation of PES constituents to prepare advanced alternative polymer for ultrafiltration membrane”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **137** (20): 1, 2020.

ROESINK, E. (UNIVERSITY OF T.; “Microfiltration : membrane development and module design”. [s.l.] Twente, Universiteit, 1989.

RUIZ-CAÑAS, M. C.; QUINTERO, H. I.; CORREDOR, L. M.; MANRIQUE, E.; & ROMERO BOHÓRQUEZ, A. R.; “New nanohybrid based on hydrolyzed polyacrylamide and silica nanoparticles: Morphological, structural and thermal properties”. *Polymers (Basel)*., **12** (5), 2020.

SAAD, E. M.; HASSAN, H. M. A.; SOLTAN, M. S.; BUTLER, I. S.; & MOSTAFA, S. I.; “Removal of copper(II) ions from Aqueous Media by Chemically Modified MCM-41 with N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylenediamine and Its 4-hydroxysalicylidene Schiff-base”. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **37** (2): 746, 2018.

SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; & PARIDAH, M. T.; “A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites”. *Constr. Build. Mater.*, **106**: 149, 2016.

SALGIN, S.; SALGIN, U.; & TUZLALI, N.; “Enantiomeric separation of antidepressant drug fluoxetine based on chiral membranes”. *Desalin. Water Treat.*, **105** (April): 245, 2018.

SÄNGER-VAN DE GRIEND, C.; HEDELAND, Y.; & PETTERSSON, C.; “Capillary Electrophoresis: an Attractive Technique for Chiral Separations”. *Chromatogr. today*, (May/June): 32, 2013.

SANTOS, D. O.; “Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado”. [s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2012.

SANTOS RIBEIRO, A.; KANAZAWA, A.; M. A. F. NAVARRO, D.; MOUTET, J.-C.; & NAVARRO, M.; “Synthesis of (R)-(-) and (S)-(+)-3-(1-pyrrolyl)propylN-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate and derivatives. A suitable chiral polymeric phase precursor”. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10** (1): 3735, 1999.

SCHUUR, B.; VERKUIJL, B. J. V.; BOKHOVE, J.; MINNAARD, A. J.; VRIES, J. G. DE; HEERES, H. J.; & FERINGA, B. L.; “Enantioselective liquid-liquid extraction of (R,S)-phenylglycinol using a bisnaphthyl phosphoric acid derivative as chiral extractant”. *Tetrahedron*, **67** (2): 462, 2011.

SCHUUR, B.; WINKELMAN, J. G. M.; VRIES, J. G. DE; & HEERES, H. J.; “Experimental and modeling studies on the enantio-separation of 3,5-dinitrobenzoyl-(R),(S)-leucine by continuous liquid-liquid extraction in a cascade of centrifugal contactor separators”. *Chem. Eng. Sci.*, **65** (16): 4682, 2010.

SEIDEL-MORGENSTERN, A.; KESSLER, L. C.; & KASPEREIT, M.; “New developments in simulated moving bed chromatography”. *Chem. Eng. Technol.*, **31** (6): 826, 2008.

SHEDANIA, Z.; KAKAVA, R.; VOLONTERIO, A.; FARKAS, T.; & CHANKVETADZE, B.; “Separation of enantiomers of chiral sulfoxides in high-performance liquid chromatography with cellulose-based chiral selectors using acetonitrile and acetonitrile-water mixtures as mobile phases”. *J. Chromatogr. A*, **1609**: 460445, 2020.

SHI, Q.; SU, Y.; ZHAO, W.; LI, C.; HU, Y.; JIANG, Z.; & ZHU, S.;

“Zwitterionic polyethersulfone ultrafiltration membrane with superior antifouling property”. *J. Memb. Sci.*, **319** (1–2): 271, 2008.

SHI, Q.; SU, Y.; ZHU, S.; LI, C.; ZHAO, Y.; & JIANG, Z.; “A facile method for synthesis of pegylated polyethersulfone and its application in fabrication of antifouling ultrafiltration membrane”. *J. Memb. Sci.*, **303** (1–2): 204, 2007.

SILVERSTEIN, R.; & WEBSTER, F.; **Infrared Spectrometry** Spectrom.

Identif. Org. Compd., 1998. Disponível em:

<http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/isolda/libros/silverstain_capitulo_3.pdf>

SINGH, K.; BAJAJ, H. C.; INGOLE, P.; & BHATTACHARYA, A.;

“Comparative study of enantioseparation of racemic tryptophan by ultrafiltration using BSA-immobilized and BSA-interpenetrating network polysulfone membranes”. *Sep. Sci. Technol.*, **45** (3): 346, 2010.

SIOW, K. S.; BRITCHER, L.; KUMAR, S.; & GRIESSER, H. J.; “Sulfonated surfaces by sulfur dioxide plasma surface treatment of plasma polymer films”. *Plasma Process. Polym.*, **6** (9): 583, 2009.

SKOLAUT, A.; & RÉTEY, J.; “Use of enzymes deactivated by site-directed mutagenesis for the preparation of enantioselective membranes”. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **41** (16): 2960, 2002.

SNYDER, S. E.; CAREY, J. R.; & PIRKLE, W. H.; “Biphasic enantioselective partitioning studies using small-molecule chiral selectors”. *Tetrahedron*, **61** (31): 7562, 2005.

STORCH, J.; KALIKOVA, K.; TESAROVA, E.; MAIER, V.; & VACEK, J.; “Development of separation methods for the chiral resolution of hexahelicenes”. *J. Chromatogr. A*, **1476**: 130, dez. 2016.

STRATHMANN, H.; SYNTHETIC MEMBRANES AND THEIR PREPARATION. *In*: BUNGAY, P. M.; LONSDALE, H. K.; PINHO, M. N. (Eds.). . Synth. Membr. Sci. Eng. Appl. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986. p. 1–37.

SUBRAMANIAN, G.; “Chiral Separation Techniques: A Practical Approach”. Second ed. [s.l.] Copyright © 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

SUGIMURA, H.; MORIGUCHI, T.; KANDA, M.; SONOBAYASHI, Y.; NISHIMURA, H. M.; ICHII, T.; MURASE, K.; & KAZAMA, S.; “Molecular packing density of a self-assembled monolayer formed from N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane by a vapor phase process”. *Chem. Commun.*, **47** (31): 8841, 2011.

SUHAIL, M.; & ALI, I.; “Gas chromatography : A tool for drug analysis in biological samples”. **6** (4): 277, 2020.

SUSANTI,; MEINDS, T. G.; PINXTERHUIS, E. B.; SCHUUR, B.; VRIES, J. G. DE; FERINGA, B. L.; WINKELMAN, J. G. M.; YUE, J.; & HEERES, H. J.; “Proof of concept for continuous enantioselective liquid-liquid extraction in capillary microreactors using 1-octanol as a sustainable solvent”. *Green Chem.*, **19** (18): 4334, 2017.

TAKARA, E. A.; VEGA-HISSI, E. G.; GARRO-MARTINEZ, J. C.; MARCHESE, J.; & OCHOA, N. A.; “About endothermic sorption of tyrosine on chitosan films”. *Carbohydr. Polym.*, **206** (June 2018): 57, 2019.

TEIXEIRA, J.; TIRITAN, M. E.; PINTO, M. M. M.; & FERNANDES, C.; “Chiral stationary phases for liquid chromatography: Recent developments”. *Molecules*, **24** (5), 2019.

THALL, E.; **When drugs look in the mirror** *Chem. Educ.*, 1996.

THERMOFISHER,; **Carbon X-ray photoelectron spectra, carbon electron configuration, and other elemental information.** Disponível em:

<<https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/carbon.html#em-contact-form>>. Acesso em: 20 set. 2021.

THOELLEN, C.; BRUYN, M. DE; THEUNISSEN, E.; KONDO, Y.; VANKELECOM, I. F. J.; GROBET, P.; YOSHIKAWA, M.; & JACOBS, P. A.; “Membranes based on poly(γ -methyl-L-glutamate): Synthesis, characterization and use in chiral separations”. *J. Memb. Sci.*, **186** (2): 153, 2001.

TIAN, J.; PAN, M.; MA, Y.; & CHEW, J. W.; “Effect of membrane fouling on chiral separation”. *J. Memb. Sci.*, **593** (June 2019): 1, 2020.

TIWARI, M. P.; & PRASAD, A.; “Molecularly imprinted polymer based enantioselective sensing devices: A review”. *Anal. Chim. Acta*, **853** (1): 1, 2015.

TURIEL, M. G.; GARRIDO-GONZÁLEZ, J. J.; SIMÓN, L.; SANZ, F.; LITHGOW, A. M.; MORÁN, J. R.; FUENTES DE ARRIBA, Á. L.; & ALCÁZAR, V.; “Highly Enantioselective Extraction of Phenylglycine by a Chiral Macrocyclic Receptor Based on Supramolecular Interactions”. *Org. Lett.*, **22** (3): 867, 2020.

ULBRICHT, M.; “Membrane separations using molecularly imprinted polymers”. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, **804** (1): 113, 2004.

UNNIKRISHNAN, L.; NAYAK, S. K.; MOHANTY, S.; & SARKHEL, G.; “Polyethersulfone membranes: The effect of sulfonation on the properties”. *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, **49** (14): 1419, 2010.

VALE, R. DA S.; “Estudo do método de obtenção de membranas assimétricas

de polietersulfona contendo complexos de polieletrólitos”. [s.l.] Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2020.

VEDOVELLO, P.; COSTA, J. A. S.; FERNANDES, C.; TIRITAN, M. E.; & PARANHOS, C. M.; “Evaluation of chiral separation by Pirkle-type chiral selector based mixed matrix membranes”. *Sep. Purif. Technol.*, **289**: 120722, maio 2022.

VEDOVELLO, P.; PARANHOS, C.; FERNANDES, C.; & ELIZABETH TIRITAN, M.; “Chiral polymeric membranes: Recent applications and trends”. *Sep. Purif. Technol.*, **280** (September 2021): 119800, 2022.

VELU, S.; MURUGANANDAM, L.; & ARTHANAREESWARAN, G.; “Preparation and performance studies on polyethersulfone ultrafiltration membranes modified with gelatin for treatment of tannery and distillery wastewater”. *Brazilian J. Chem. Eng.*, **32** (1): 179, 2015.

VERMEERSCH, L. A. F.; “Desenvolvimento de membranas assimétricas de polieterimida e estudo comparativo pós modificação bioinspirada”. [s.l.] Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2021.

VOICU, S. I.; “Pharmaceutical Applications of Polymeric Membranes”. *Handb. Polym. Pharm. Technol.*, **2**: 173, 2015.

WENG, X.; BAEZ, J. E.; KHITERER, M.; HOE, M. Y.; BAO, Z.; & SHEA, K. J.; “Chiral Polymers of Intrinsic Microporosity: Selective Membrane Permeation of Enantiomers”. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **54** (38): 11214, 2015.

WEST, C.; “Recent trends in chiral supercritical fluid chromatography”. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **120** (9): 115648, nov. 2019.

WU, D.; CAI, P.; ZHAO, X.; & PAN, Y.; “Enantioselective precipitate of

amines, amino alcohols, and amino acids via schiff base reaction in the presence of chiral ionic liquid”. *Org. Lett.*, **19** (19): 5018, 2017.

WU, D.; PAN, F.; TAN, W.; GAO, L.; TAO, Y.; & KONG, Y.; “Recent progress of enantioseparation under scale production (2014–2019)”. *J. Sep. Sci.*, **43** (1): 337, 2020.

WU, S.; “Calculation of interfacial tension in polymer systems”. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, **34** (1): 19, 2007.

WU, X.; DONG, F.; XU, J.; LIU, X.; WU, XIAOHU; & ZHENG, Y.; “Enantioselective separation and dissipation of pydiflumetofen enantiomers in grape and soil by supercritical fluid chromatography–tandem mass spectrometry”. *J. Sep. Sci.*, (February): 1, 2020.

XIANG, J.; HUA, X.; DONG, X.; CHENG, P.; ZHANG, L.; DU, W.; & TANG, N.; “Effect of nonsolvent additives on PES ultrafiltration membrane pore structure”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **136** (15): 1, 2019.

XIAO, Y.; & CHUNG, T. S.; “Functionalization of cellulose dialysis membranes for chiral separation using beta-cyclodextrin immobilization”. *J. Memb. Sci.*, **290** (1–2): 78, 2007.

XIE, R.; CHU, L. Y.; & DENG, J. G.; “Membranes and membrane processes for chiral resolution”. *Chem. Soc. Rev.*, **37** (6): 1243, 2008.

XIE, S. M.; CHEN, X. X.; ZHANG, J. H.; & YUAN, L. M.; “Gas chromatographic separation of enantiomers on novel chiral stationary phases”. *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **124**: 115808, 2020.

XIONG, W. W.; WANG, W. F.; ZHAO, L.; SONG, Q.; & YUAN, L. M.; “Chiral separation of (R,S)-2-phenyl-1-propanol through glutaraldehyde-

crosslinked chitosan membranes”. *J. Memb. Sci.*, **328** (1–2): 268, 2009.

XU, H.; DU, Y.; FENG, Z.; SUN, X.; & LIU, J.; “Synthesis of a chiral ionic liquid, cholinium-clindamycin phosphate, as sole chiral selector in capillary electrophoresis”. *J. Chromatogr. A*, **1615**: 460721, 2020.

XU, X.; WANG, H.; LU, S.; GUO, Z.; RAO, S.; XIU, R.; & XIANG, Y.; “A novel phosphoric acid doped poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) blend membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells”. *J. Power Sources*, **286**: 458, 2015.

YAN, J.; XIANG, B.; WANG, D.; TANG, S.; TENG, M.; YAN, S.; ZHOU, Z.; & ZHU, W.; “Different Toxic Effects of Racemate, Enantiomers, and Metabolite of Malathion on HepG2 Cells Using High-Performance Liquid Chromatography-Quadrupole-Time-of-Flight-Based Metabolomics”. *J. Agric. Food Chem.*, **67** (7): 1784, 2019.

YANG, X. J.; LIVINGSTON, A. G.; FREITAS, L.; PHARMACEUTICALS, S. B.; MILLS, O. P.; & TN, K.; “Experimental observations of nanofiltration with organic solvents”. *J. Memb. Sci.*, **190**: 45, 2001.

YANG, Z.; CHEN, G.; WENG, H.; SHEN, W.; HUANG, Z.; & LIN, M.; “Efficient and selective separation of U(VI) and Th(IV) from rare earths using functionalized hierarchically mesoporous silica”. *J. Mater. Sci.*, **53** (5): 3398, 2018.

YOSHIKAWA, M.; IZUMI, J.; KITAO, T.; KOYA, S.; & SAKAMOTO, S.; “Molecularly imprinted polymeric membranes for optical resolution”. *J. Memb. Sci.*, **108**: 171, 1995.

YOSHIKAWA, M.; MURAKOSHI, K.; KOGITA, T.; HANAOKA, K.; GUIVER, M. D.; & ROBERTSON, G. P.; “Chiral separation membranes from

modified polysulfone having myrtenal-derived terpenoid side groups”. *Eur. Polym. J.*, **42** (10): 2532, 2006.

YUAN, L. M.; MA, W.; XU, M.; ZHAO, H.-L. Z.; LI, Y.-Y.; WANG, R.-L.; DUAN, A.-H.; AI, P. A.; & CHEN, X.-X.; “Optical resolution and mechanism using enantioselective cellulose , sodium alginate and hydroxypropyl- β -cyclodextrin membranes”. *Chirality*, **29** (January): 315, 2017.

YUAN, Y.; & LEE, T. R.; Contact Angle and Wetting Properties. *In: Springer Ser. Surf. Sci.* [s.l: s.n.]. v. 51p. 3–34.

ZANG, Y.; AOKI, T.; TERAGUCHI, M.; KANEKO, T.; MA, L.; JIA, H.; & MIAO, F.; “Synthesis of Well-Defined Chiral Oligopinanylsiloxane Graft Copoly(phenylacetylene)s Using the Macromonomer Method and Their Enantioselective Permeability”. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2** (2): 853, 2020.

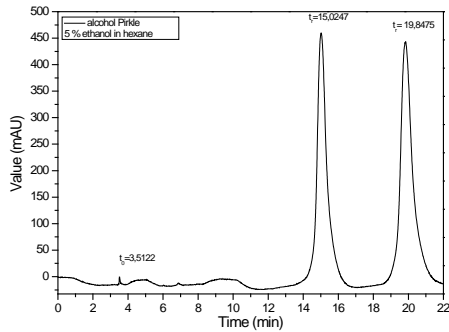
ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A.; & ZINADINI, S.; “Self-cleaning properties of L-Histidine doped TiO₂-CdS/PES nanocomposite membrane: Fabrication, characterization and performance”. *Sep. Purif. Technol.*, **240**: 116591, 2020.

ZETTLEMOYER, A. .; “The surface tension of pure liquid compounds”. *J. Colloid Interface Sci.*, **46** (1): 182, 1974.

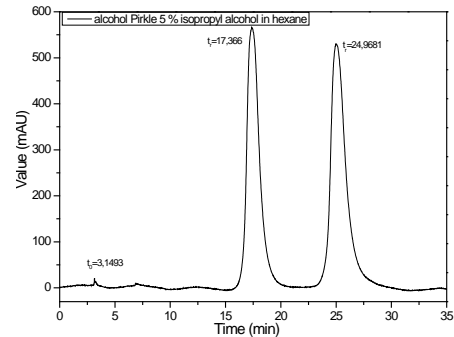
ZHANG, M. H.; & V.M., M.; “High performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing materials”. *ACI Mater. J.*, **93** (6): 629, 1996.

Apêndice I

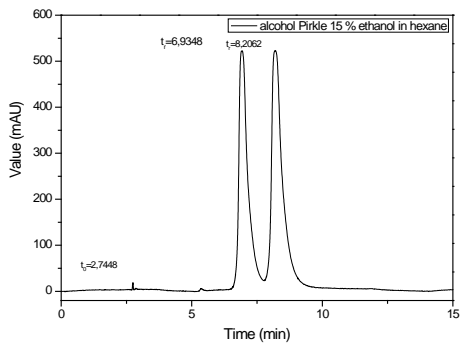
Cromatogramas das separações dos enantiômeros (*R*)- Álcool de Pirkle e (*S*)- Álcool de Pirkle, com diferentes modos de separação.



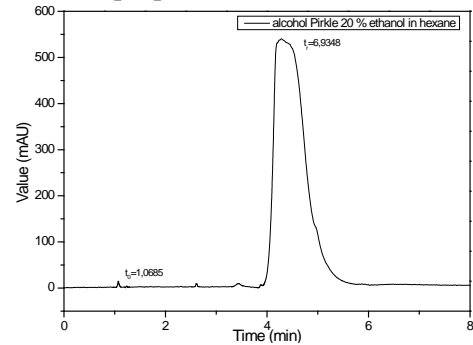
(a) Etanol : Hexano (5:95)



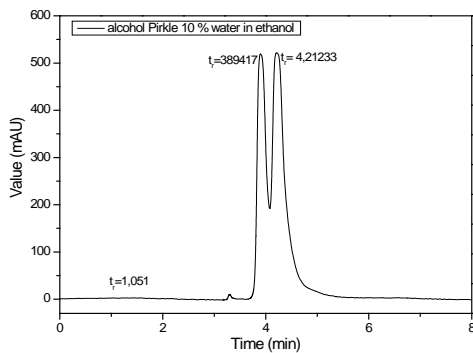
(b) Isopropanol : Hexano (5:95)



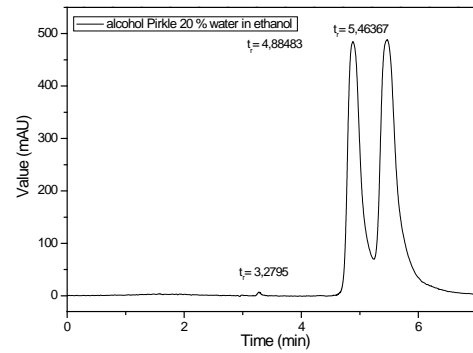
(c) Etanol : Hexano (15:85)



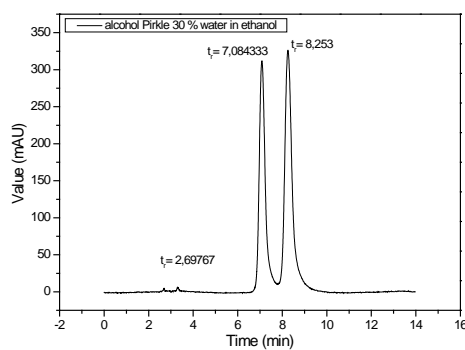
(d) Etanol : Hexano (20:80)



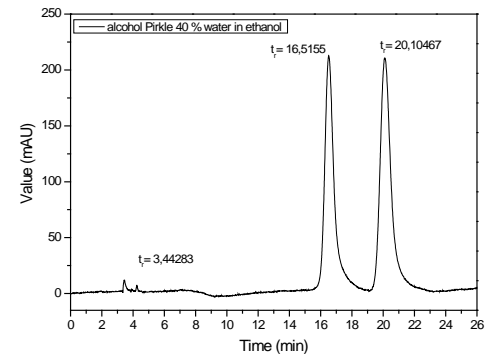
(e) Água : Etanol (10:90)



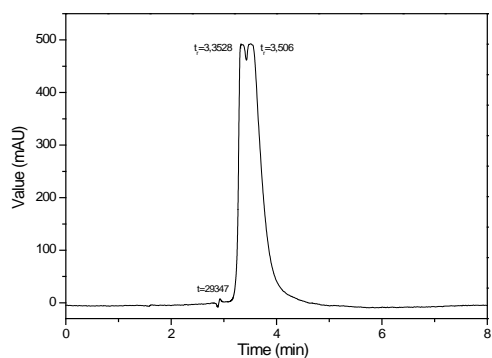
(f) Água : Etanol (20:80)



(g) Água : Etanol (30:70)



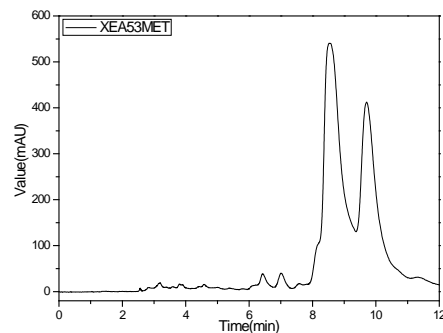
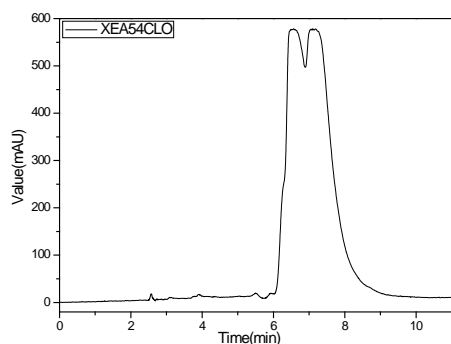
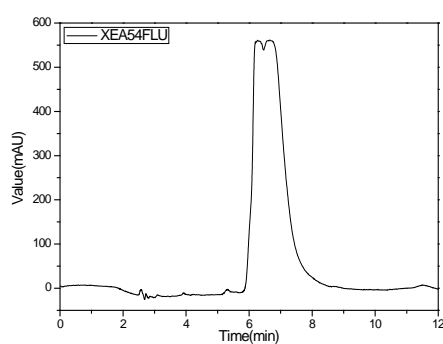
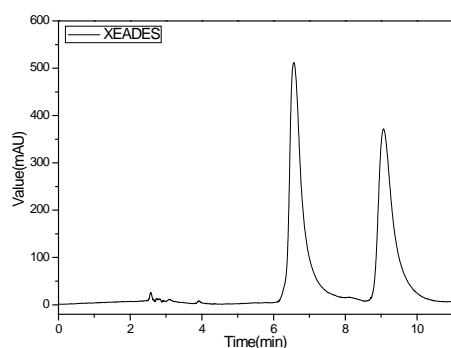
(h) Água : Etanol (40:60)



(i) Etanol (100 %)

FIGURA A1 – Cromatogramas das separações dos enantiômeros (*R*)- Álcool de Pirkle e (*S*)- Álcool de Pirkle, com diferentes modos de separação (a – i). Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies.

Cromatogramas do derivado xantônicos quirais no modo de separação fase normal.



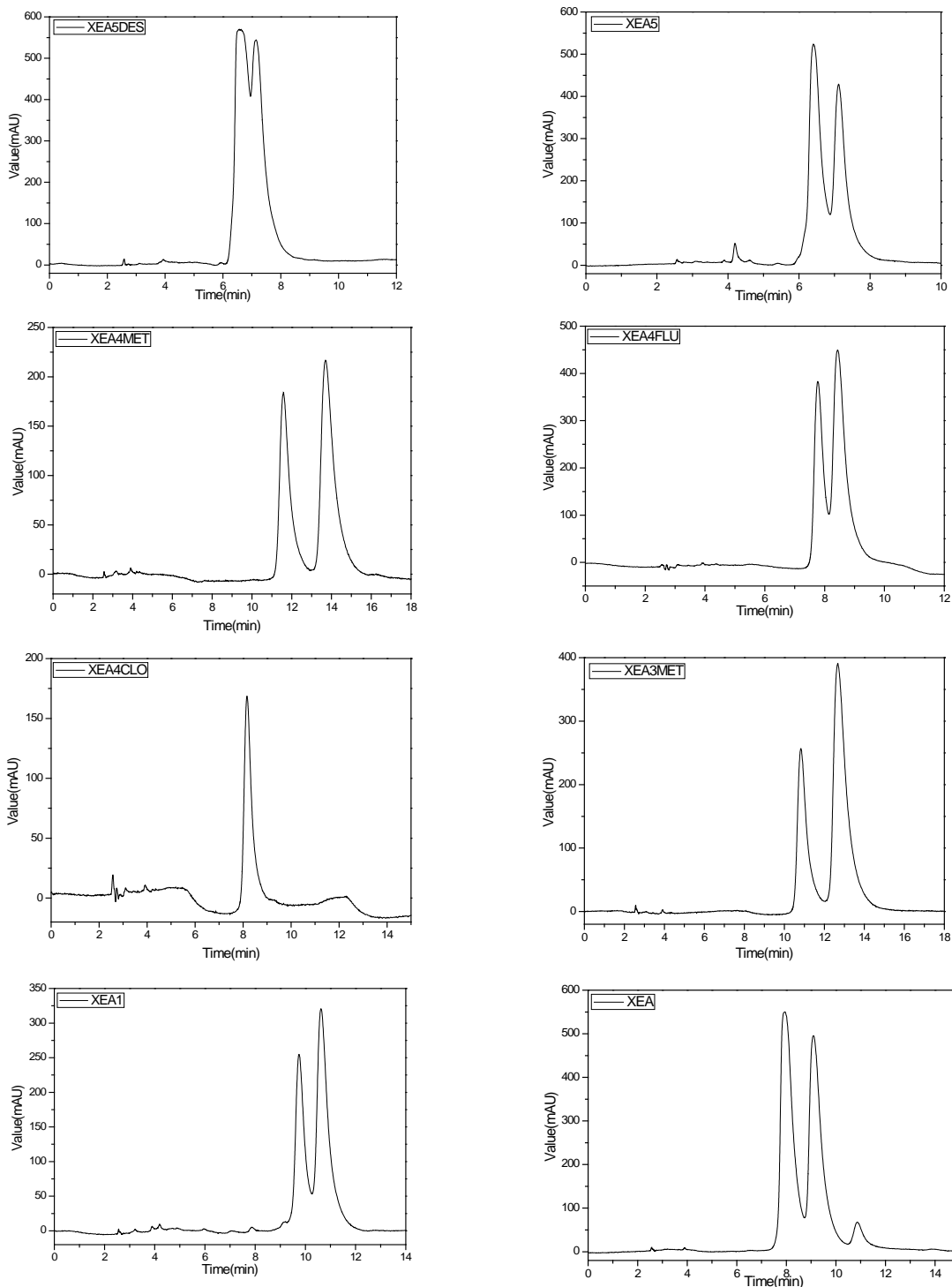
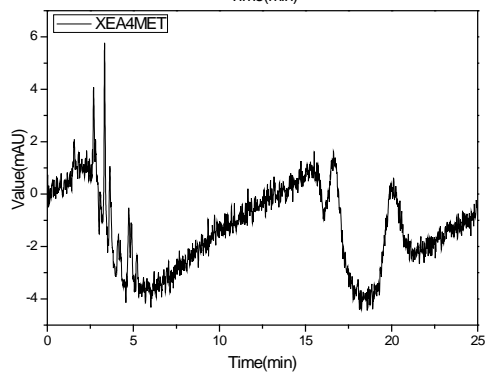
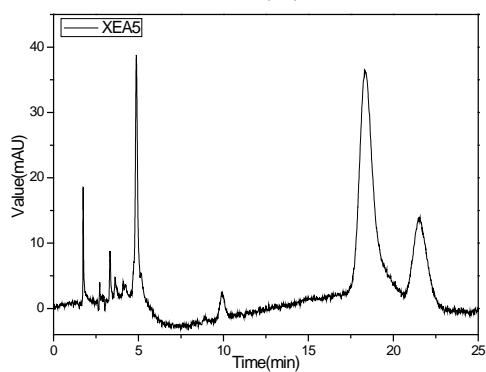
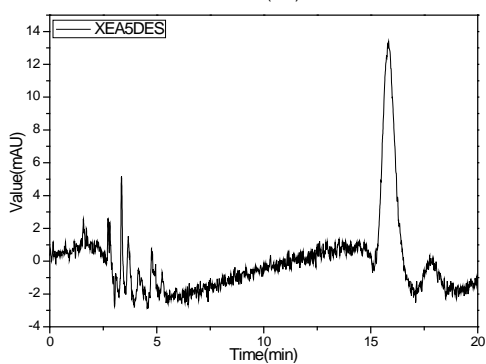
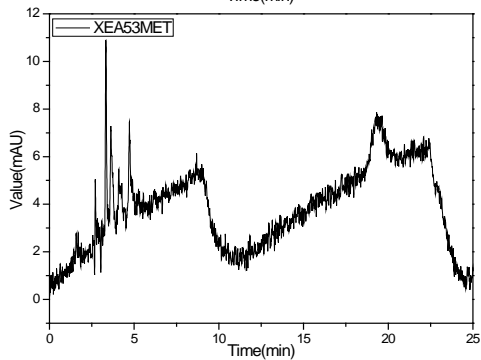
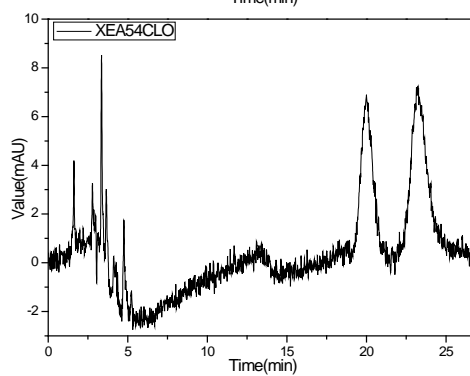
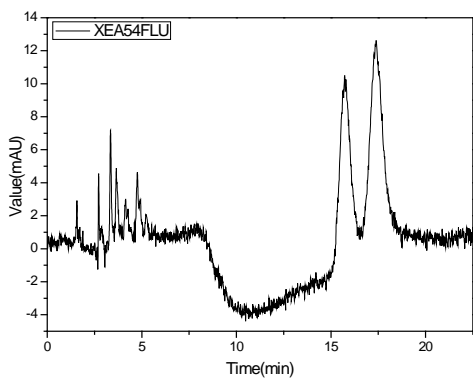
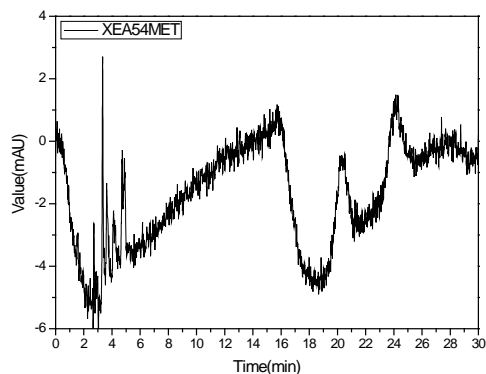
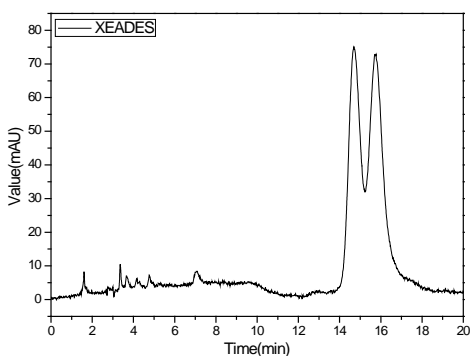


FIGURA A2 – Cromatogramas das separações do conjunto de Xantonas testadas no modo de separação fase normal, utilizando a fase móvel Hexano: Etanol (50:50 v/v). Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 µm tamanho de partícula) da Regis Technologies.

Cromatogramas obtidos para os compostos xantônicos no modo de separação fase reversa.



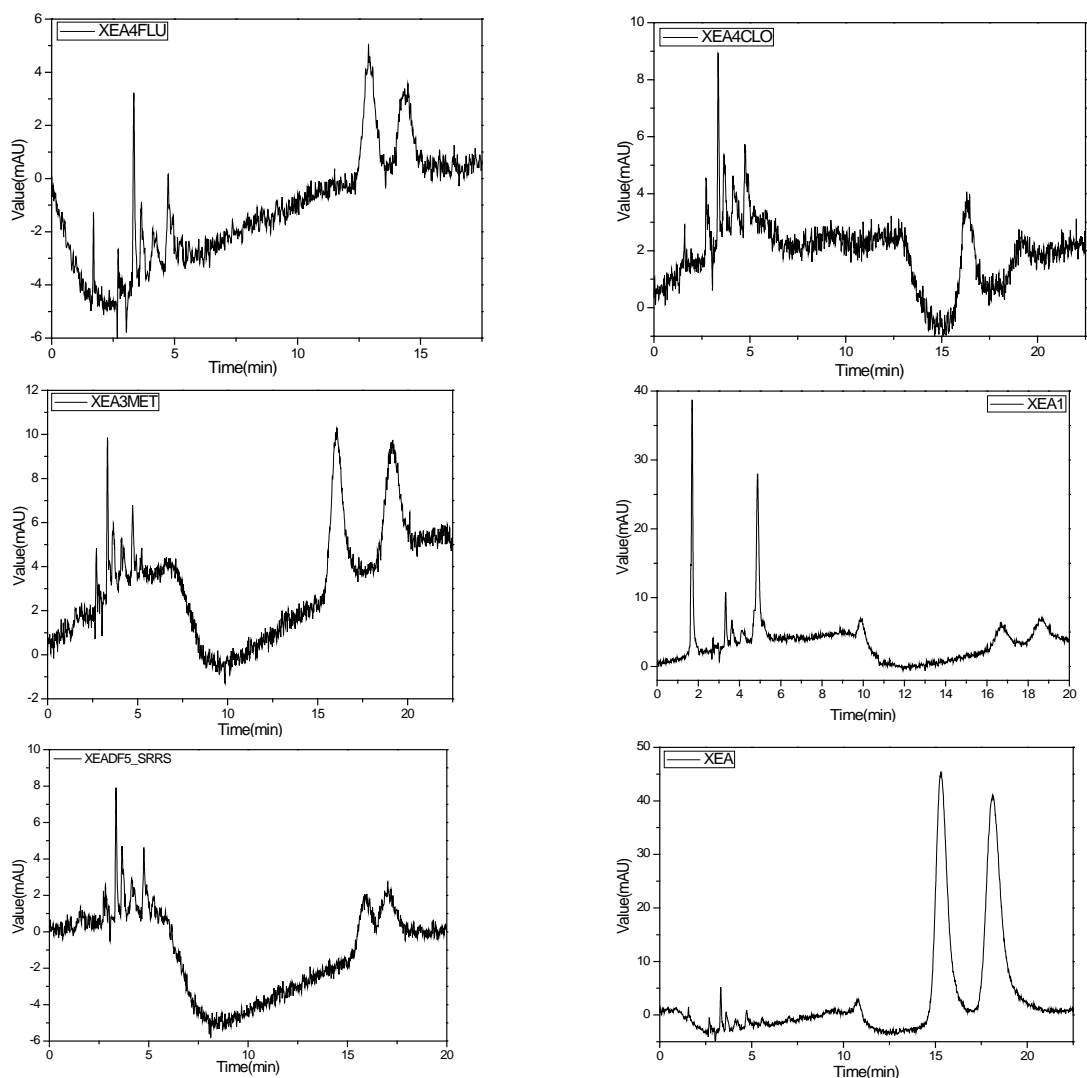
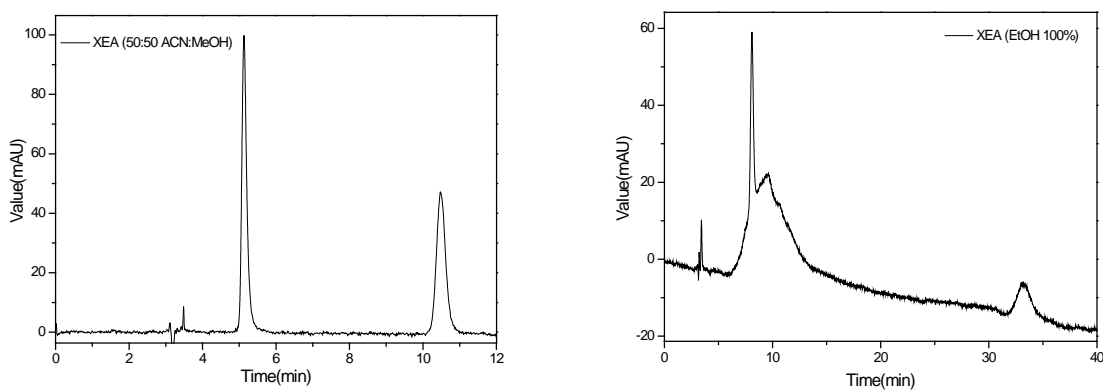


FIGURA A3 – Cromatogramas das separações do conjunto de Xantonas testadas no modo de separação fase reversa, utilizando a fase móvel Etanol: Água (70:30 v/v). Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies.



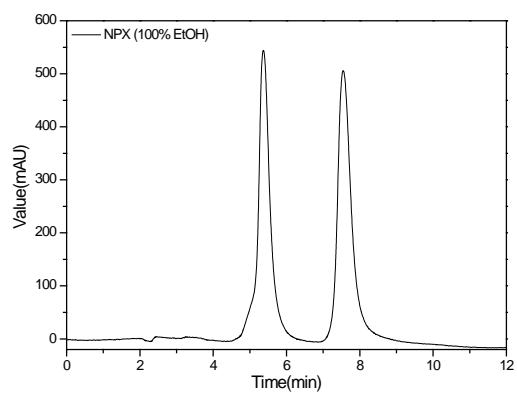
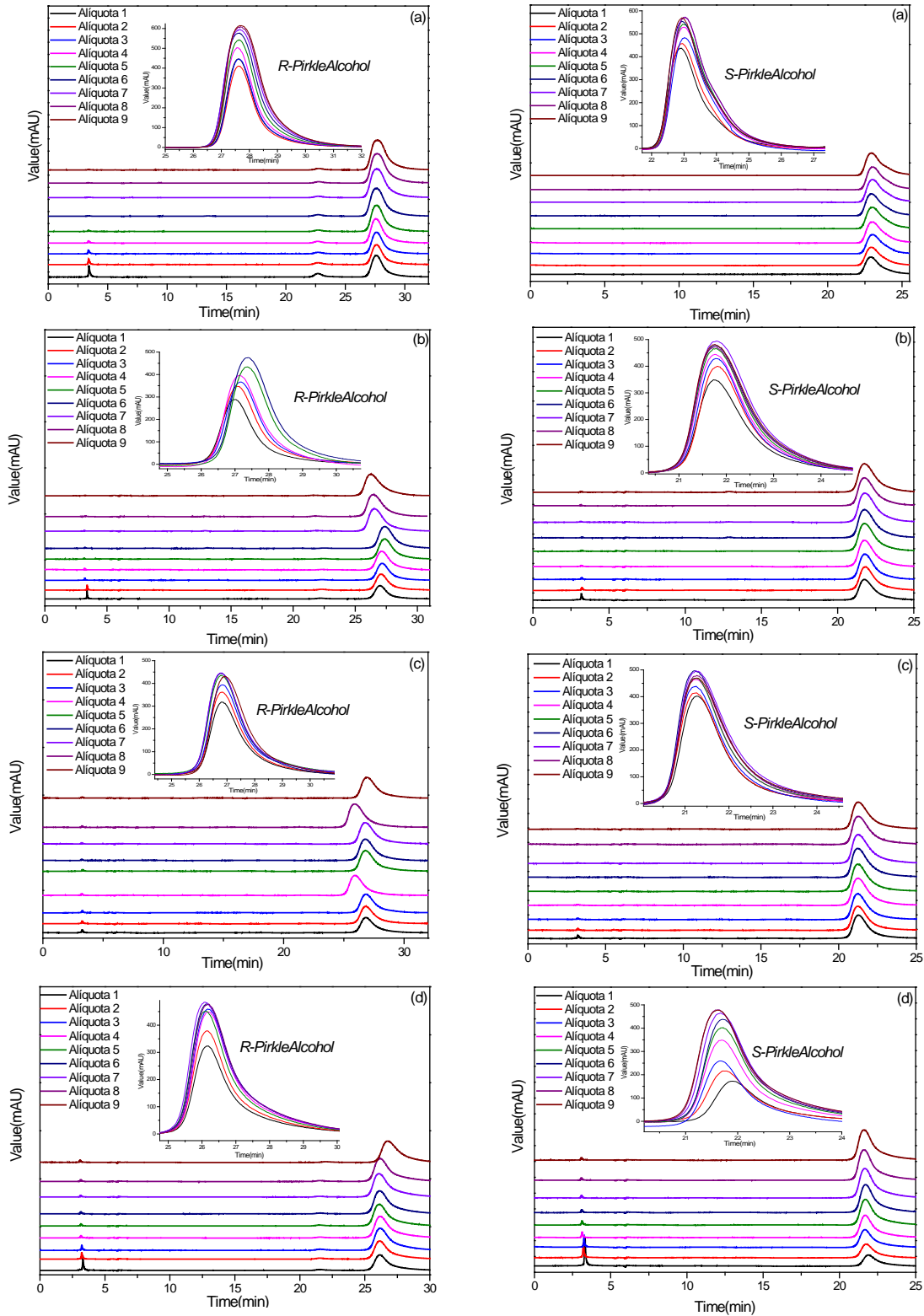


FIGURA A4 – Cromatogramas das separações da xantona XEA e do NPX testados em diferentes modos de separação. Coluna (*S,S*)- Whelk-O[®]1 da Regis Technologies; fluxo 1mL.min⁻¹.

Apêndice II



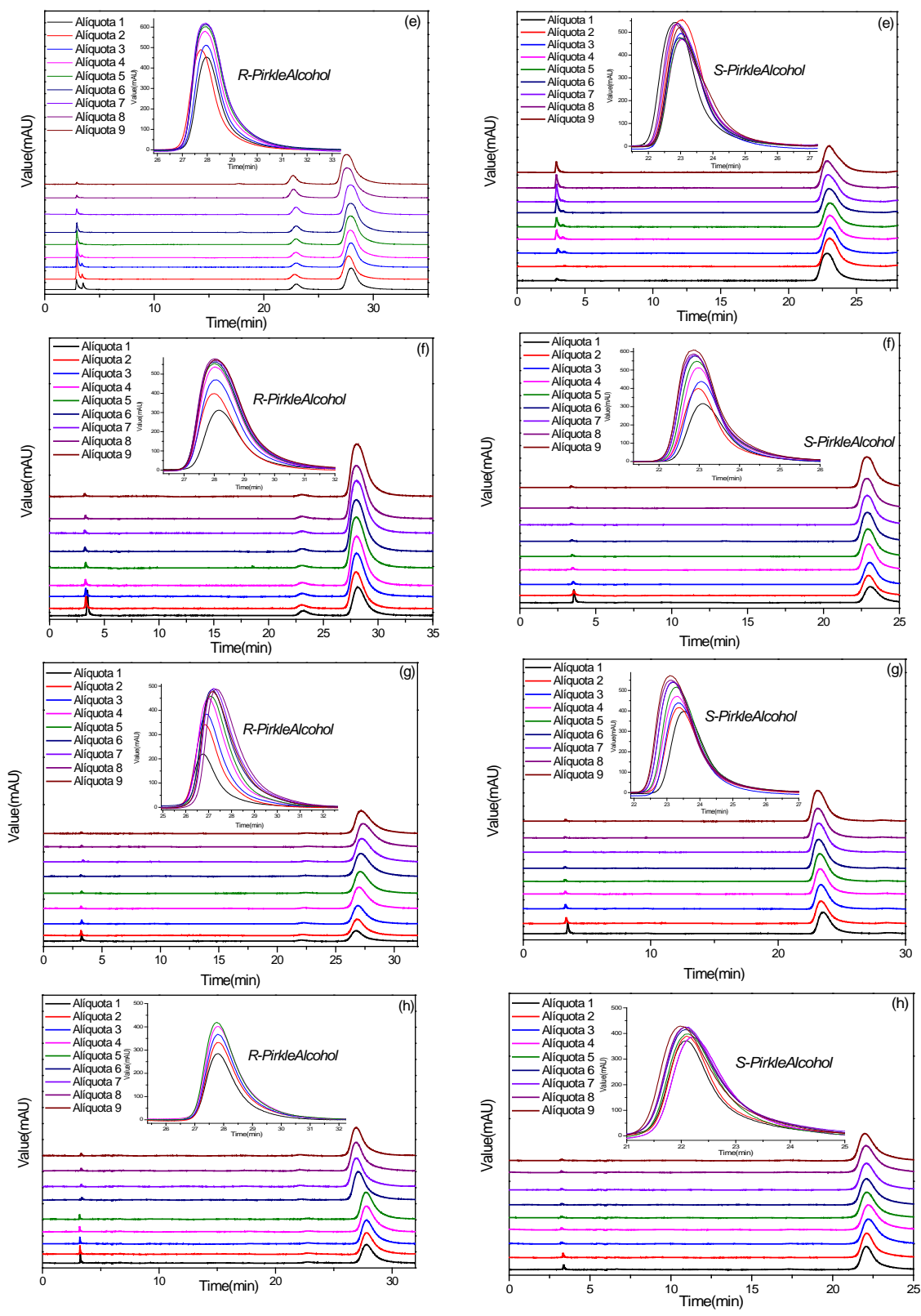
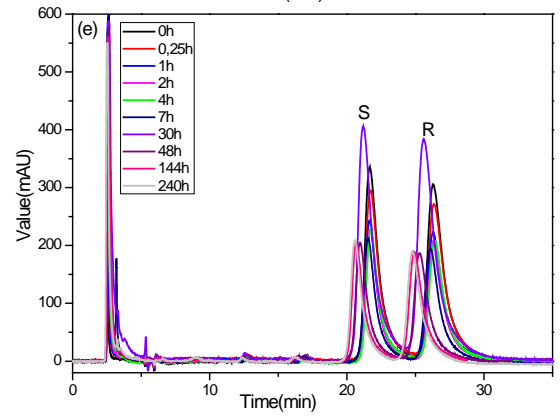
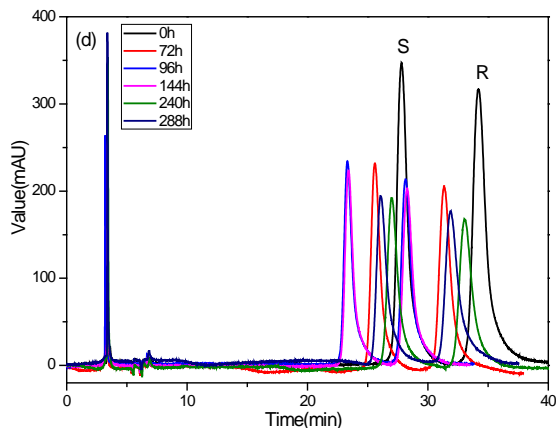
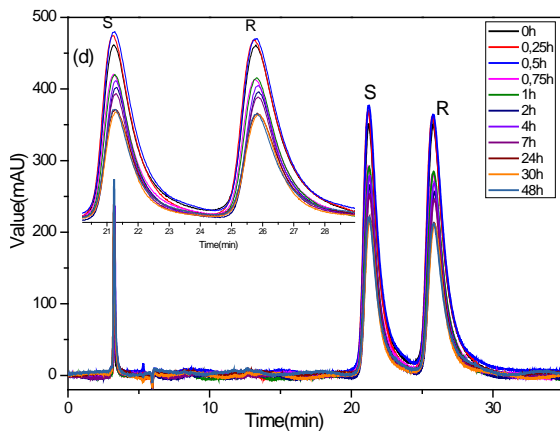
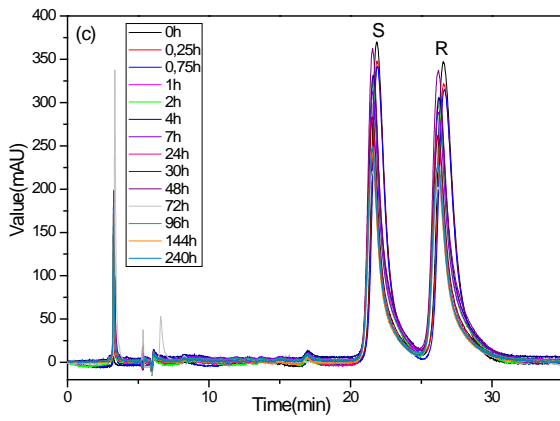
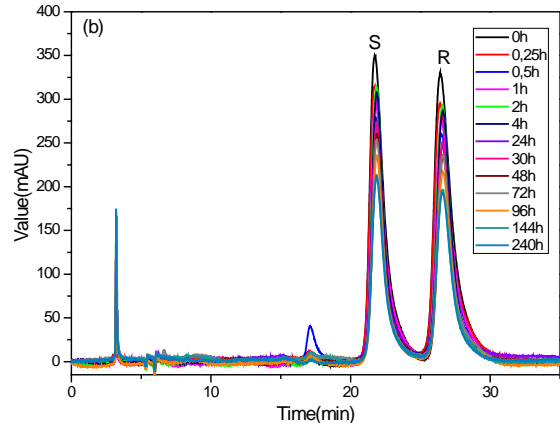
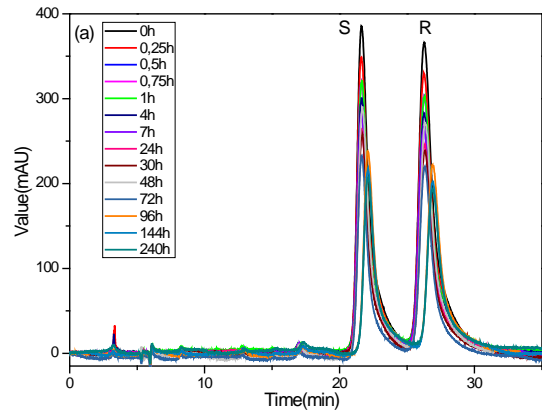


FIGURA A5 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas em determinados intervalos de tempo durante as filtrações dos enantiômeros (*R*)-Álcool de Pirkle e (*S*)- Álcool de Pirkle. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Etanol: Água

(60:40). (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%.

Apêndice III



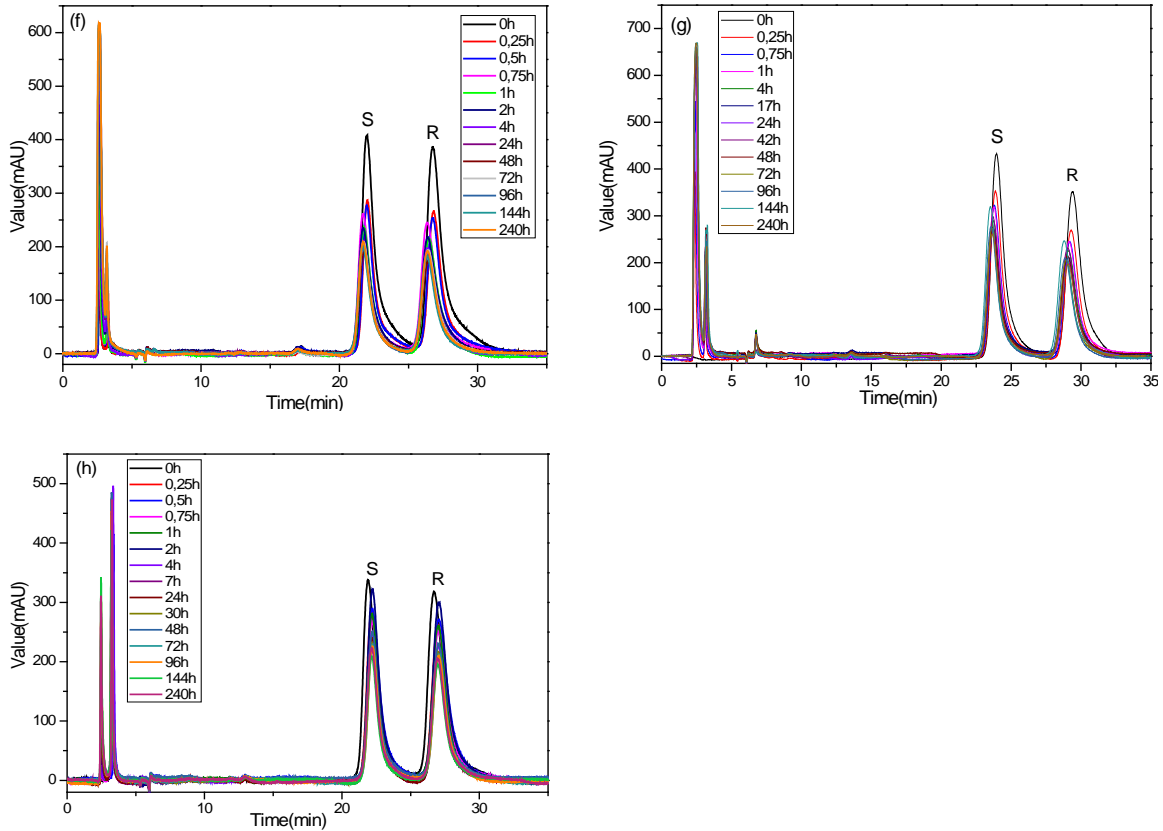


FIGURA A6 – Cromatogramas obtidos por HPLC das alíquotas retiradas durante o ensaio de sorção dos enantiômeros (*R*)- Álcool de Pirkle e (*S*)- Álcool de Pirkle nas membranas: (a) PES puro (b) PES 1% (c) PES 2,5 % (d) PES 5% (e) SPES puro (f) SPES 1% (g) SPES 2,5% (h) SPES 5%. Coluna L-Phenylglycine (25 cm, 4,6 mm d.i., 5 μ m tamanho de partícula) da Regis Technologies; Fase móvel Etanol: Água (60:40).

Apêndice IV

Determinação das curvas de Calibração e Validação do Método Cromatográfico

Foram confeccionadas sete soluções-padrão com diferentes concentrações dos enantiômeros (*R*)-Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle, assim como a mistura racêmica. As concentrações e os valores obtidos para as áreas estão apresentados na Tabela A1. Na Figura A7 estão apresentados os gráficos para as curvas de calibração utilizadas nos ensaios de filtração dos enantiômeros (*R*)-Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle. A curva de calibração direta foi obtida através do gráfico da concentração dos enantiômeros (*R*)-Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle versus a área dos respectivos sinais. O valor do coeficiente de correlação linear (r^2) foi de 0,99228 e 0,99542 respectivamente.

TABELA A1 – Concentrações das soluções-padrão e os valores obtidos para as áreas.

Concentração Alcool de Pirkle ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Área (<i>S</i>)-Alcool de Pirkle	Área (<i>R</i>)-Alcool de Pirkle
5	58,4029 \pm 3,2787	62,1832 \pm 2,5522
10	99,8813 \pm 2,0057	91,9798 \pm 2,2904
25	272,8938 \pm 3,4242	280,2226 \pm 13,1469
50	458,0524 \pm 5,3343	489,4612 \pm 11,4548
75	638,8788 \pm 1,6015	678,6323 \pm 3,6683
100	793,2272 \pm 11,8258	846,4826 \pm 6,5263
125	896,0601 \pm 5,8863	978,0533 \pm 7,4914

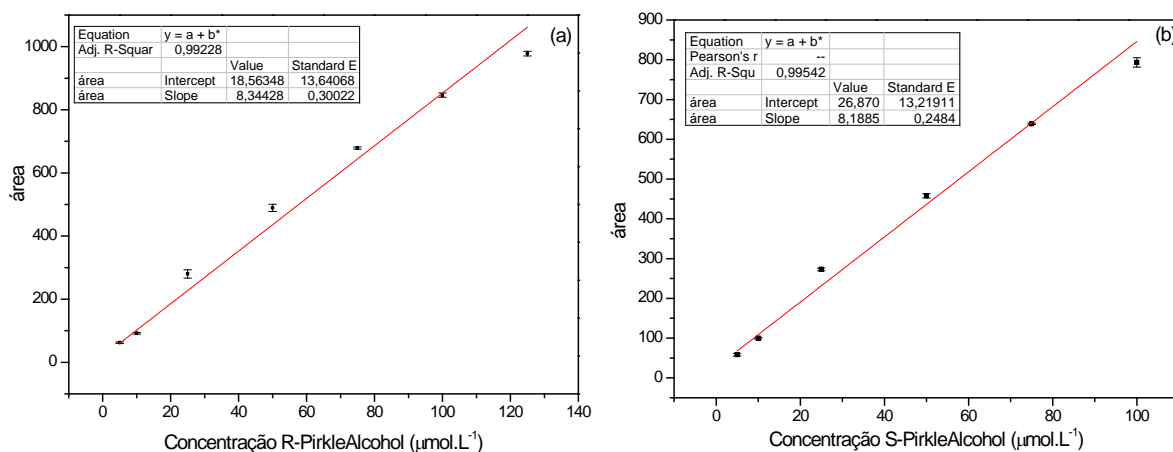


FIGURA A7 – Curva de calibração dos enantiômeros R-Álcool de Pirkle (a) e S-Álcool de Pirkle (b).

A Figura A8 apresenta o gráfico para as curva de calibração utilizada no ensaio de sorção dos enantiômeros (*R,S*)- Álcool de Pirkle. As concentrações e os valores obtidos para as áreas estão apresentados na Tabela A2. O valor do coeficiente de correlação linear (r^2) foi de 0,99795 para o enantiômero (*R*)-Álcool de Pirkle e de 0,99196 para o enantiômero (*S*)-Álcool de Pirkle.

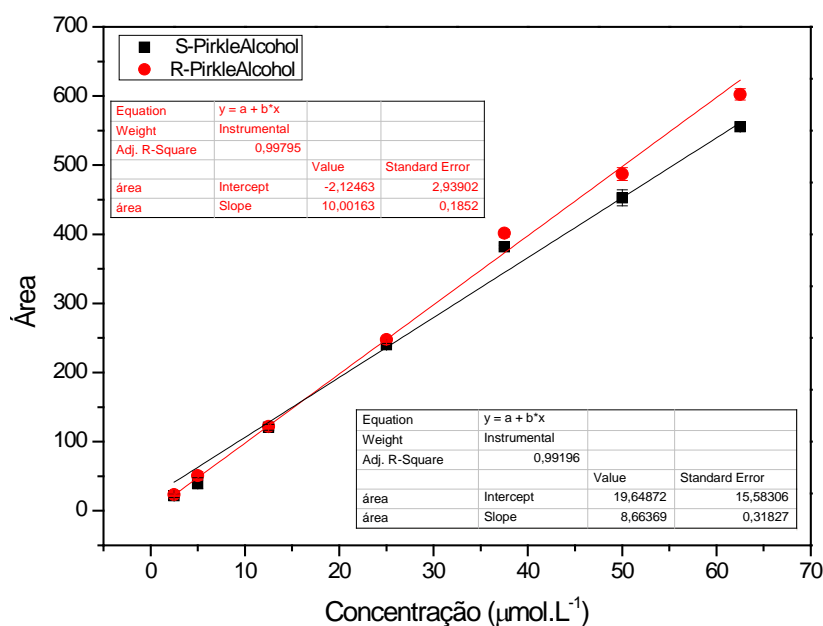


FIGURA A8 – Curva de calibração da mistura racêmica dos enantiômeros (*R,S*)-Álcool de Pirkle.

TABELA A2 – Concentrações das soluções-padrão e os valores obtidos para as áreas.

Concentração Alcool de Pirkle ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Área (S)-Alcool de Pirkle	Área (R)-Alcool de Pirkle
2,5	21,7731 \pm 2,6429	23,2779 \pm 1,1381
5	39,6071 \pm 8,0285	50,5577 \pm 5,9249
12,5	120,7661 \pm 4,0832	121,9078 \pm 1,0831
25	240,1685 \pm 1,9779	247,6310 \pm 1,5490
37,5	381,5477 \pm 2,3158	401,4185 \pm 5,3073
50	452,7268 \pm 11,4173	487,2507 \pm 9,3013
62,5	555,4706 \pm 1,1452	602,3927 \pm 8,1475

Na Figura A9 estão apresentados os gráficos para as curvas de calibração utilizadas nos ensaios de filtração dos enantiômeros (R)-XEADES e (S)-XEADES. A curva de calibração direta foi obtida através do gráfico da concentração dos enantiômeros (R)-XEADES e (S)-XEADES versus a área dos respectivos sinais (Tabela 3). O valor do coeficiente de correlação linear (r^2) foi de 0,99083 e 0,9957 respectivamente.

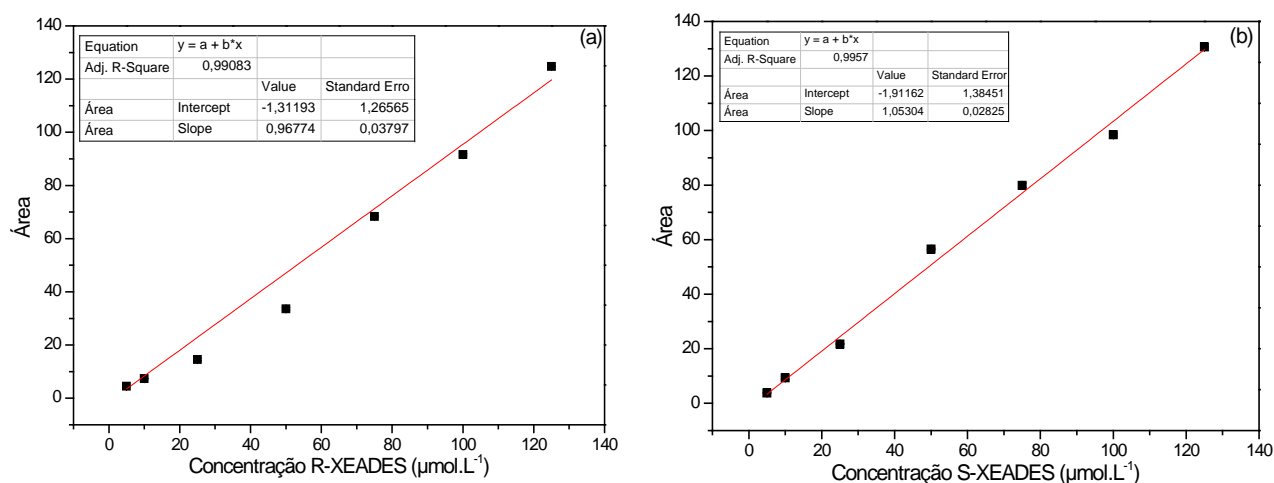


FIGURA A9 – Curva de calibração dos enantiômeros (R)-XEADES (a) e (S)-XEADES (b).

TABELA A3 – Concentrações das soluções-padrão e os valores obtidos para as áreas.

Concentração XEADES ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Área (S)-XEADES	Área (R)-XEADES
5	130,6001 \pm 0,2951	124,7296 \pm 0,2492
10	98,4087 \pm 0,4125	91,5791 \pm 0,4428
25	79,8601 \pm 0,7762	68,3441 \pm 0,2522
50	56,5435 \pm 0,3118	33,6275 \pm 0,4424
75	21,7412 \pm 0,1917	14,5751 \pm 0,3914
100	9,3198 \pm 0,5477	7,3970 \pm 0,0959
125	3,7622 \pm 0,1272	4,4724 \pm 0,0667

A Figura A10 apresenta o gráfico para as curva de calibração utilizada no ensaio de sorção dos enantiômeros (R,S)-XEADES. As concentrações e os valores obtidos para as áreas estão apresentados na Tabela A4. O valor do coeficiente de correlação linear (r^2) foi de 0,99252 para o enantiômero (R)-XEADES e de 0,99885 para o enantiômero (S)-XEADES.

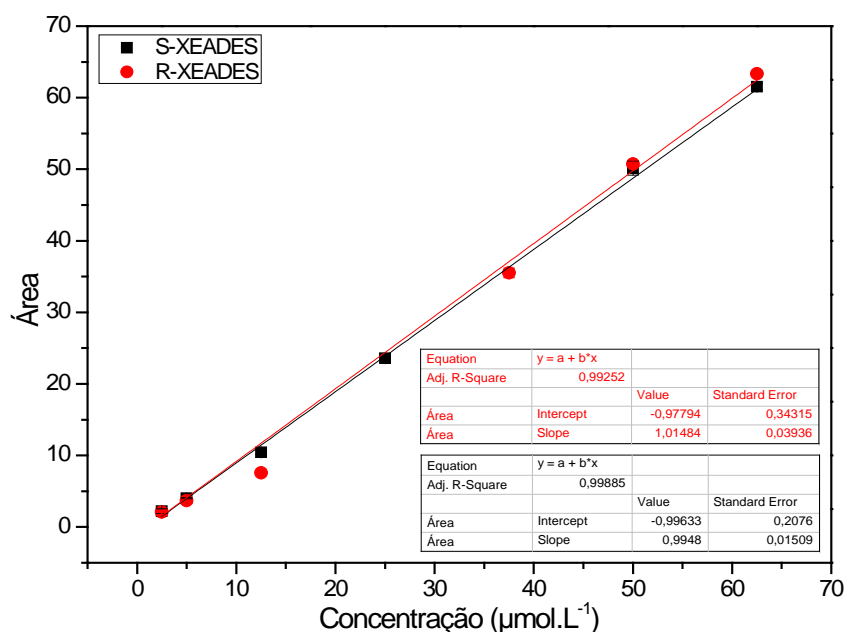


FIGURA A10 – Curva de calibração da mistura racêmica dos enantiômeros (R,S)-XEADES.

TABELA A4 – Concentrações das soluções-padrão e os valores obtidos para as áreas.

Concentração XEADES ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Área (S)-XEADES	Área (R)-XEADES
2,5	61,5187 \pm 0,4088	63,3425 \pm 0,1135
5	50,1460 \pm 0,9684	50,7148 \pm 0,2558
12,5	43,7534 \pm 0,2241	35,5048 \pm 0,6655
25	23,6020 \pm 0,2906	15,4449 \pm 0,2664
37,5	10,4206 \pm 0,2720	7,5585 \pm 0,1576
50	4,0177 \pm 0,0770	3,7053 \pm 0,0179
62,5	2,2256 \pm 0,3313	2,0624 \pm 0,0196

Na Figura A11 estão apresentados os gráficos para as curvas de calibração utilizadas nos ensaios de filtração dos enantiômeros (R)-XEA e (S)-XEA. A curva de calibração direta foi obtida através do gráfico da concentração dos enantiômeros (R)-XEA e (S)-XEA versus a área dos respectivos sinais (Tabela A5). O valor do coeficiente de correlação linear (r^2) foi de 0,99778 e 0,99476 respectivamente.

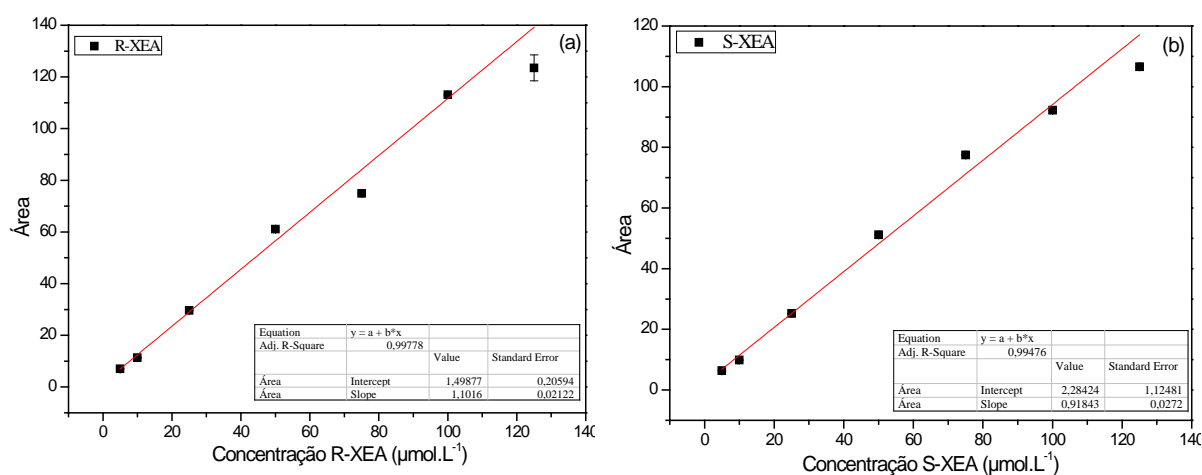


FIGURA A11 – Curva de calibração dos enantiômeros (R)-XEA (a) e (S)-XEA (b).

TABELA A5 – Concentrações das soluções-padrão e os valores obtidos para as áreas.

Concentração XEA ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Área (S)-XEA	Área (R)-XEA
5	$6,3347 \pm 0,0309$	$7,0124 \pm 0,0073$
10	$9,8670 \pm 0,1066$	$11,3273 \pm 0,1104$
25	$25,2259 \pm 0,0219$	$29,6362 \pm 0,1063$
50	$51,1752 \pm 0,0577$	$61,0830 \pm 0,5818$
75	$77,4371 \pm 0,0890$	$74,9468 \pm 0,1967$
100	$92,2077 \pm 0,0512$	$113,1189 \pm 0,0946$
125	$106,5526 \pm 0,2277$	$123,5150 \pm 5,0332$

A Figura A12 apresenta o gráfico para as curva de calibração utilizada no ensaio de sorção dos enantiômeros (R,S)-XEA. As concentrações e os valores obtidos para as áreas estão apresentados na Tabela A6. O valor do coeficiente de correlação linear (r^2) foi de 0,99657 para o enantiômero (R)-XEA e de 0,99681 para o enantiômero (S)-XEA.

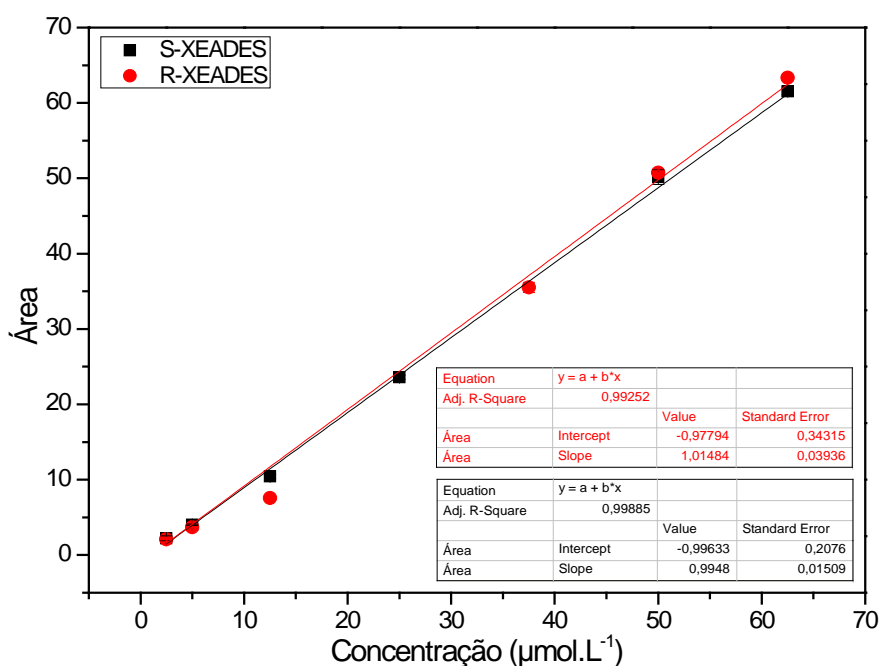


FIGURA A12 – Curva de calibração da mistura racêmica dos enantiômeros (R,S)-XEA.

TABELA A6 – Concentrações das soluções-padrão e os valores obtidos para as áreas.

Concentração XEA ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Área (S)-XEA	Área (R)-XEA
2,5	$2,9195 \pm 0,0066$	$3,0560 \pm 0,0358$
5	$5,5991 \pm 0,0077$	$6,0762 \pm 0,0080$
12,5	$13,1384 \pm 0,0154$	$15,0698 \pm 0,0196$
25	$22,9184 \pm 0,0099$	$26,7621 \pm 0,0175$
37,5	$38,0532 \pm 0,7322$	$51,4452 \pm 0,1079$
50	$48,5048 \pm 0,3145$	$55,3948 \pm 0,1381$
62,5	$61,3790 \pm 0,2227$	$64,3881 \pm 0,3698$

Na Figura A13 estão apresentados os gráficos para as curvas de calibração utilizadas nos ensaios de filtração dos enantiômeros (R)-NPX e (S)-NPX. A curva de calibração direta foi obtida através do gráfico da concentração dos enantiômeros (R)-NPX e (S)-NPX versus a área dos respectivos sinais (Tabela A7). O valor do coeficiente de correlação linear (r^2) foi de 0,99876 e 0,9946 respectivamente.

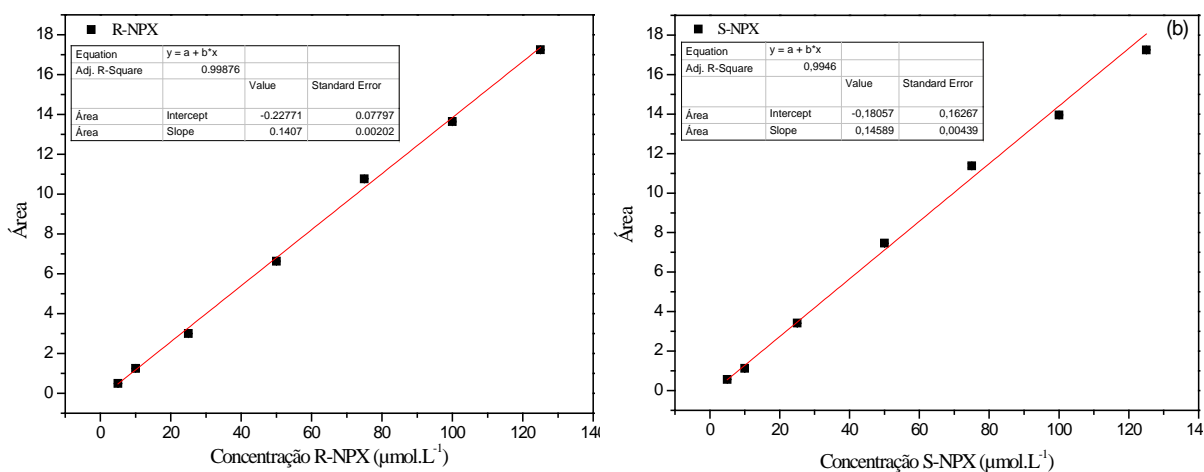


FIGURA A13 – Curva de calibração dos enantiômeros (R)-NPX (a) e (S)-NPX (b).

TABELA A7 – Concentrações das soluções-padrão e os valores obtidos para as áreas.

Concentração NPX ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Área (S)-NPX	Área (R)-NPX
5	0,5624 \pm 0,0072	0,4896 \pm 0,0044
10	1,1229 \pm 0,0051	1,2456 \pm 0,0126
25	3,4171 \pm 0,0050	3,0025 \pm 0,0119
50	7,4636 \pm 0,0055	6,6345 \pm 0,0226
75	11,3792 \pm 0,1080	10,7693 \pm 0,0148
100	13,9502 \pm 0,0355	13,6395 \pm 0,0248
125	17,2481 \pm 0,0152	17,2430 \pm 0,0157

A Figura A14 apresenta o gráfico para as curva de calibração utilizada no ensaio de sorção dos enantiômeros (R,S)-NPX. As concentrações e os valores obtidos para as áreas estão apresentados na Tabela A6. O valor do coeficiente de correlação linear (r^2) foi de 0,99958 para o enantiômero (R)-NPX e de 0,99901 para o enantiômero (S)-NPX.

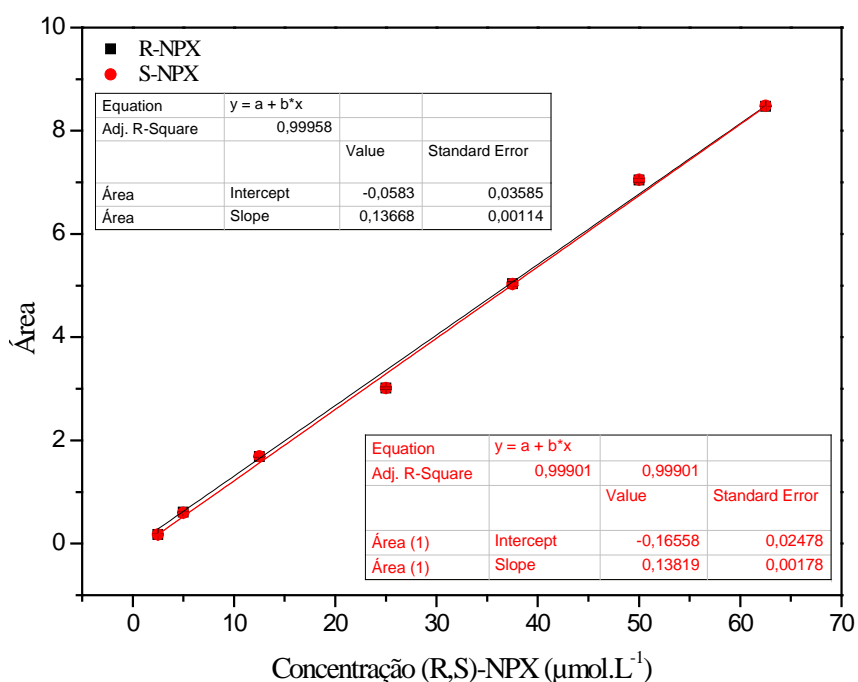


FIGURA A14 – Curva de calibração da mistura racêmica dos enantiômeros (R,S)-NPX.

TABELA A8 – Concentrações das soluções-padrão e os valores obtidos para as áreas.

Concentração NPX ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Área (S)-NPX	Área (R)-NPX
2,5	0,1724 \pm 0,0011	0,1777 \pm 0,0045
5	0,5946 \pm 0,0038	0,6047 \pm 0,0053
12,5	1,6917 \pm 0,0052	1,6839 \pm 0,0020
25	3,0114 \pm 0,0079	3,0134 \pm 0,0162
37,5	5,0259 \pm 0,0192	5,0363 \pm 0,0371
50	7,0491 \pm 0,0329	7,0420 \pm 0,0360
62,5	8,4826 \pm 0,0051	8,4740 \pm 0,0032

A validação da metodologia analítica foi realizada segundo parâmetros estabelecidos pela *International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH)* (CPMP/ICH/381/95, 1995) Avaliou-se linearidade, precisão e exatidão.

A linearidade do método foi determinada a partir de curvas analíticas apresentadas acima, apresentando cada uma 7 concentrações compreendidas entre 5 e 125 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dos enantiômeros Álcool de Pirkle, XEADES e XEA, ambos diluídos em etanol. A repetibilidade ou precisão foi avaliada a partir do cálculo de desvio padrão relativo (DPR):

$$\text{DPR} = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad \text{Eq.A1}$$

onde, DP é o desvio padrão e CMD, a concentração média determinada. A exatidão foi determinada através de valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica, conforme a equação A2.

$$\text{Exatidão} = \frac{CMD}{CT} \times 100 \quad \text{Eq.A2}$$

onde, CT é a concentração teórica.

Para determinação da precisão e exatidão foram injetadas três

amostras dos enantiômeros puros e da mistura racêmica de Álcool de Pirkle, XEADES e XEA nas concentrações de 18, 65 e 85 $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ em triplicata por três dias.

Na Tabela A9 estão apresentados os valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de Álcool de Pirkle determinados para avaliação da precisão do método utilizado nos ensaios de filtração dos enantiômeros (*R*)-Álcool de Pirkle e (*S*)-Álcool de Pirkle. A exatidão foi determinada através de valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica, como se pode observar na Tabela A10. Na Tabela A11 estão expressos os valores dos percentuais de recuperação.

TABELA A9 - Valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações dos enantiômeros (*S*)-Álcool de Pirkle e (*R*)-Álcool de Pirkle determinados para avaliação da precisão.

	CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dia 1 DPR(%)	Dia 2 DPR(%)	Dia 3 DPR(%)	Inter-dias DPR(%)
<i>(S)</i> -Álcool de Pirkle	18	0,4625	1,2674	0,6858	8,5365
	65	0,0483	0,1335	1,3313	4,1730
	85	0,5691	0,0475	0,0823	7,8565
<i>(R)</i> -Álcool de Pirkle	18	0,3395	0,4972	0,5022	3,7084
	65	0,2585	0,2031	0,6158	6,2415
	85	0,1212	0,1886	0,9161	3,4871

TABELA A10 - Valores de concentração de Álcool de Pirkle determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dia 1 [AP*] \pm DP ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dia 2 [AP*] \pm DP ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dia 3 [AP*] \pm DP ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Inter-dias [AP*] \pm DP ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
<i>(S)</i> -Álcool de Pirkle	18	20,54 \pm 0,09	19,58 \pm 0,25	17,35 \pm 0,06	19,16 \pm 1,64
	65	62,97 \pm 0,03	62,90 \pm 0,08	58,49 \pm 0,44	61,45 \pm 2,56
	85	78,79 \pm 0,45	82,36 \pm 0,04	70,53 \pm 0,31	77,23 \pm 6,07
<i>(R)</i> -Álcool de Pirkle	18	21,10 \pm 0,07	21,41 \pm 0,11	19,94 \pm 0,10	20,82 \pm 0,77
	65	67,78 \pm 0,18	68,78 \pm 0,14	61,21 \pm 0,38	65,92 \pm 4,11
	85	85,75 \pm 0,10	85,93 \pm 0,16	80,76 \pm 0,74	84,15 \pm 2,93

* concentração de Álcool de Pirkle experimental

TABELA A11 - Valores de porcentagem de recuperação dos enantiômeros (*S*)-Álcool de Pirkle e (*R*)-Álcool de Pirkle determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 % de Rec.	Dia 2 % de Rec.	Dia 3 % de Rec.	Inter-dias % de Rec.
<i>(S)</i> -Álcool de Pirkle	18	114,0912	108,8027	96,3920	106,4287
	65	96,8703	96,7649	89,9850	94,5401
	85	92,6900	96,8961	82,9784	90,8548
<i>(R)</i> -Álcool de Pirkle	18	117,1948	118,9445	110,7978	115,6457
	65	104,2792	105,8186	94,1660	101,4213
	85	100,8863	101,0984	95,0158	99,0002

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos de uma mesma amostra. Os valores de DPR determinados inter-dias foram todos abaixo do valor preconizado pela norma, que é de no máximo 10 %, portanto o método pode ser considerado preciso. A porcentagem de recuperação variou de 94,5 a 115%, estando dentro das especificações estabelecidas pela ICH.

Na Tabela A12 estão apresentados os valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de Álcool de Pirkle determinados para avaliação da precisão do método utilizado no ensaio de sorção dos enantiômeros (*R,S*)- Álcool de Pirkle. Na Tabela A13 apresenta os valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica. Na Tabela A14 estão expressos os valores dos percentuais de recuperação.

TABELA A12 - Valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de Álcool de Pirkle determinados para avaliação da precisão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 DPR(%)	Dia 2 DPR(%)	Dia 3 DPR(%)	Inter-dias DPR(%)
<i>(S)</i> -Álcool de Pirkle	9	3,6831	1,0786	0,9220	2,8877
	32,5	0,3443	0,1707	1,7490	2,1278
	42,5	0,0697	0,2356	0,5769	1,6659
<i>(R)</i> -Álcool de Pirkle	9	0,67477	0,53128	0,49341	4,31501
	32,5	0,45642	0,37571	0,40431	1,28689
	42,5	0,64129	0,75366	0,32041	0,90718

TABELA A13 - Valores de concentração de Álcool de Pirkle determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Inter-dias
		[AP*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	[AP*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	[AP*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	[AP*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
(S)-Álcool de Pirkle	9	7,26 \pm 0,27	7,55 \pm 0,08	7,57 \pm 0,05	7,46 \pm 0,17
	32,5	31,39 \pm 0,11	31,62 \pm 0,05	30,38 \pm 0,53	31,13 \pm 0,66
	42,5	42,19 \pm 0,03	42,17 \pm 0,10	40,97 \pm 0,24	41,78 \pm 0,70
(R)-Álcool de Pirkle	9	9,13 \pm 0,06	8,60 \pm 0,05	8,40 \pm 0,04	8,71 \pm 0,38
	32,5	30,57 \pm 0,14	31,36 \pm 0,12	31,03 \pm 0,13	30,99 \pm 0,40
	42,5	43,40 \pm 0,28	43,50 \pm 0,33	42,78 \pm 0,14	43,23 \pm 0,39

* concentração de Álcool de Pirkle experimental

TABELA A14 - Valores de porcentagem de recuperação dos enantiômeros (S)-Álcool de Pirkle e (R)-Álcool de Pirkle determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Inter-dias
		% de Rec.	% de Rec.	% de Rec.	% de Rec.
(S)-Álcool de Pirkle	9	80,6217	83,8352	84,0635	82,8402
	32,5	96,5813	97,3060	93,4697	95,7857
	42,5	99,2766	99,2179	96,4112	98,3019
(R)-Álcool de Pirkle	9	101,4321	95,6053	93,3354	96,7909
	32,5	94,0550	96,4992	95,4652	95,3398
	42,5	102,1093	102,3615	100,6523	101,7077

Os valores de DPR determinados inter-dias foram todos abaixo do valor preconizado pela norma, que é de no máximo 10 %, Portanto o método pode ser considerado preciso. A porcentagem de recuperação variou de 82,8 a 101%, estando dentro das especificações estabelecidas pela ICH.

Assim como para o Álcool de Pirkle, segue abaixo as tabelas contendo os valores de desvio padrão relativo (DPR) (Tabela A15) das concentrações de XEADES determinados para avaliação da precisão do método utilizado nos ensaios de filtração dos enantiômeros de XEADES; os valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica (Tabela A16) e os valores dos percentuais de recuperação (Tabela A17).

TABELA A15 - Valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de XEADES determinados para avaliação da precisão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 DPR(%)	Dia 2 DPR(%)	Dia 3 DPR(%)	Inter-dias DPR(%)
(S)-XEADES	18	8,8565	1,0321	1,0673	3,7320
	65	0,4746	0,3533	0,0691	5,4679
	85	0,5868	0,3119	0,8877	9,7390
(R)-XEADES	18	2,20616	2,91194	1,45934	5,36033
	65	1,87273	1,59844	1,40279	2,34699
	85	0,73994	0,51839	0,37856	9,29922

TABELA A16 - Valores de concentração de XEADES determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 [XD*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 2 [XD*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 3 [XD*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Inter-dias [XD*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
(S)-XEADES	18	20,81 \pm 1,84	19,39 \pm 0,20	19,72 \pm 0,21	19,97 \pm 0,75
	65	74,14 \pm 0,35	67,61 \pm 0,24	74,71 \pm 0,05	72,15 \pm 3,95
	85	105,12 \pm 0,62	86,59 \pm 0,27	98,95 \pm 0,88	96,88 \pm 9,44
(R)-XEADES	18	17,81 \pm 0,39	16,02 \pm 0,47	17,19 \pm 0,25	17,01 \pm 0,91
	65	61,51 \pm 1,15	59,00 \pm 0,94	59,17 \pm 0,83	59,89 \pm 1,41
	85	101,12 \pm 0,75	85,49 \pm 0,44	87,52 \pm 0,33	91,38 \pm 8,50

* concentração de XEADES experimental

TABELA A17 - Valores de porcentagem de recuperação dos enantiômeros (S)-XEADES e (R)-XEADES determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 % de Rec.	Dia 2 % de Rec.	Dia 3 % de Rec.	Inter-dias % de Rec.
(S)-XEADES	18	115,6192	107,6989	109,5623	110,9601
	65	114,0602	104,0132	114,9369	111,0034
	85	123,6664	101,8669	116,4068	113,9800
(R)-XEADES	18	98,9675	88,9880	95,4771	94,4775
	65	94,6378	90,7627	91,0363	92,1456
	85	118,9616	100,5777	102,9631	107,5008

Os valores de DPR determinados inter-dias foram todos abaixo do valor preconizado pela norma, que é de no máximo 10 %, Portanto o método pode ser considerado preciso. A porcentagem de recuperação variou de 92 a 113%,

estando dentro das especificações estabelecidas pela ICH.

Na Tabela A18 estão apresentados os valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de XEADES determinados para avaliação da precisão do método utilizado no ensaio de sorção dos enantiômeros (*R,S*)-XEADES. Na Tabela A19 apresenta os valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica. Na Tabela A20 estão expressos os valores dos percentuais de recuperação.

TABELA A18- Valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de XEADES determinados para avaliação da precisão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 DPR(%)	Dia 2 DPR(%)	Dia 3 DPR(%)	Inter-dias DPR(%)
<i>(S)</i> -XEADES	9	0,8953	3,1439	2,2293	1,7240
	32,5	0,7729	2,1237	4,2617	4,7063
	42,5	1,4952	4,1841	3,6181	3,4685
<i>(R)</i> -XEADES	9	8,7635	7,7941	8,6414	4,3763
	32,5	3,7958	0,8484	2,2443	4,2294
	42,5	2,6586	1,9001	4,8105	8,4038

TABELA A19 - Valores de concentração de XEADES determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 [XD*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 2 [XD*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 3 [XD*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Inter-dias [XD*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
<i>(S)</i> -XEADES	9	10,95 \pm 0,10	10,66 \pm 0,63	10,61 \pm 0,24	10,74 \pm 0,18
	32,5	39,24 \pm 0,30	38,15 \pm 0,81	35,77 \pm 1,52	37,72 \pm 1,78
	42,5	48,92 \pm 0,73	49,10 \pm 2,05	46,13 \pm 1,67	48,05 \pm 1,67
<i>(R)</i> -XEADES	9	8,03 \pm 0,70	7,37 \pm 0,57	7,86 \pm 0,68	7,75 \pm 0,34
	32,5	32,38 \pm 1,15	30,03 \pm 0,25	30,22 \pm 0,64	30,88 \pm 1,31
	42,5	40,39 \pm 1,08	46,13 \pm 0,88	39,68 \pm 1,91	42,07 \pm 3,54

* concentração de XEADES experimental

TABELA A20 - Valores de porcentagem de recuperação dos enantiômeros (*S*)-XEADES e (*R*)-XEADES determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 % de Rec.	Dia 2 % de Rec.	Dia 3 % de Rec.	Inter-dias % de Rec.
<i>(S)</i> -XEADES	9	121,7182	118,4768	117,9011	119,3654
	32,5	120,7279	117,3738	110,0481	116,0499
	42,5	115,1156	115,5249	108,5374	113,0593
<i>(R)</i> -XEADES	9	89,1702	81,9174	87,3266	86,1380
	32,5	99,6405	92,4109	92,9854	95,0122
	42,5	95,0386	108,5360	93,3651	98,9799

Os valores de DPR determinados inter-dias foram todos abaixo do valor preconizado pela norma, que é de no máximo 10 %, Portanto o método pode ser considerado preciso. A porcentagem de recuperação variou de 86 a 119%, estando dentro das especificações estabelecidas pela ICH.

Segue abaixo as tabelas contendo os valores de desvio padrão relativo (DPR) (Tabela A21) das concentrações de XEA determinados para avaliação da precisão do método utilizado nos ensaios de filtração dos enantiômeros de XEA; os valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica (Tabela A22) e os valores dos percentuais de recuperação (Tabela A23).

TABELA A21 - Valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de XEA determinados para avaliação da precisão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 DPR(%)	Dia 2 DPR(%)	Dia 3 DPR(%)	Inter-dias DPR(%)
<i>(S)</i> -XEA	18	0,4625	1,2674	0,6858	8,5365
	65	0,0483	0,1335	1,3313	4,1730
	85	0,5691	0,0475	0,0823	7,8565
<i>(R)</i> -XEA	18	0,3395	0,4972	0,5022	3,7084
	65	0,2585	0,2031	0,6158	6,2415
	85	0,1212	0,1886	0,9161	3,4871

TABELA A22 - Valores de concentração de XEA determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 [XEA*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 2 [XEA*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 3 [XEA*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Inter-dias [XEA*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
(S)-XEA	18	16,56 \pm 0,09	15,59 \pm 0,25	16,02 \pm 0,06	16,05 \pm 0,49
	65	73,57 \pm 0,03	69,31 \pm 0,08	75,41 \pm 0,44	72,76 \pm 3,13
	85	82,81 \pm 0,45	80,64 \pm 0,04	82,84 \pm 0,31	82,10 \pm 1,26
(R)-XEA	18	20,96 \pm 0,21	20,70 \pm 0,12	20,90 \pm 0,22	20,85 \pm 0,66
	65	61,47 \pm 0,32	62,33 \pm 0,20	61,45 \pm 0,20	61,75 \pm 0,81
	85	80,80 \pm 0,40	80,56 \pm 0,38	97,61 \pm 0,38	86,32 \pm 11,32

* concentração de XEA experimental

TABELA A23 - Valores de porcentagem de recuperação dos enantiômeros (S)-XEA e (R)-XEA determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 % de Rec.	Dia 2 % de Rec.	Dia 3 % de Rec.	Inter-dias % de Rec.
(S)-XEA	18	91,9806	86,5883	88,9849	89,1846
	65	113,1920	106,6311	116,0136	111,9456
	85	97,4197	94,8712	97,4595	96,5835
(R)-XEA	18	116,4247	114,9777	116,1193	115,8406
	65	94,5714	95,8898	94,5369	94,9994
	85	95,0604	94,7815	114,8341	101,5587

Os valores de DPR determinados inter-dias foram todos abaixo do valor preconizado pela norma, que é de no máximo 10 %, Portanto o método pode ser considerado preciso. A porcentagem de recuperação variou de 89 a 117%, estando dentro das especificações estabelecidas pela ICH.

Na Tabela A24 estão apresentados os valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de XEA determinados para avaliação da precisão do método utilizado no ensaio de sorção dos enantiômeros (R,S)- XEA. Na Tabela A25 apresenta os valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica. Na Tabela A26 estão expressos os valores dos percentuais de recuperação.

TABELA A24- Valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de XEA determinados para avaliação da precisão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 DPR(%)	Dia 2 DPR(%)	Dia 3 DPR(%)	Inter-dias DPR(%)
(S)-XEA	9	3,6831	1,0786	0,9220	2,8877
	32,5	0,3443	0,1707	1,7490	2,1278
	42,5	0,0697	0,2356	0,5769	1,6659
(R)-XEA	9	0,67477	0,53128	0,49341	4,31501
	32,5	0,45642	0,37571	0,40431	1,28689
	42,5	0,64129	0,75366	0,32041	0,90718

TABELA A25 - Valores de concentração de XEA determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 [XEA*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 2 [XEA*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 3 [XEA*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Inter-dias [XEA*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
(S)-XEA	9	9,85 \pm 0,28	9,97 \pm 0,17	9,54 \pm 0,03	9,78 \pm 0,22
	32,5	35,21 \pm 0,18	35,17 \pm 0,11	35,58 \pm 0,30	35,32 \pm 0,22
	42,5	44,65 \pm 0,71	45,50 \pm 0,47	45,66 \pm 0,38	45,27 \pm 0,54
(R)-XEA	9	9,84 \pm 0,23	9,95 \pm 0,17	9,99 \pm 0,05	9,92 \pm 0,08
	32,5	33,67 \pm 0,05	34,10 \pm 0,36	33,79 \pm 0,03	33,85 \pm 0,22
	42,5	43,69 \pm 0,18	43,58 \pm 0,26	43,79 \pm 0,12	43,69 \pm 0,10

* concentração de XEA experimental

TABELA A26 - Valores de porcentagem de recuperação dos enantiômeros (S)-XEA e (R)-XEA determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 % de Rec.	Dia 2 % de Rec.	Dia 3 % de Rec.	Inter-dias % de Rec.
(S)-XEA	9	109,4457	110,7377	105,9612	108,7149
	32,5	108,3511	108,2052	109,4632	108,6732
	42,5	105,0621	107,0673	107,4390	106,5228
(R)-XEA	9	109,2906	110,5562	110,9669	110,2712
	32,5	103,6022	104,9151	103,9793	104,1655
	42,5	102,8099	102,5431	103,0325	102,7952

Os valores de DPR determinados inter-dias foram todos abaixo do valor preconizado pela norma, que é de no máximo 10 %, Portanto o método pode ser considerado preciso. A porcentagem de recuperação variou de 103 a 111%, estando dentro das especificações estabelecidas pela ICH.

Segue abaixo as tabelas contendo os valores de desvio padrão relativo (DPR) (Tabela A27) das concentrações de NPX determinados para avaliação da precisão do método utilizado nos ensaios de filtração dos enantiômeros de NPX; os valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica (Tabela A28) e os valores dos percentuais de recuperação (Tabela A29).

TABELA A27 - Valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de NPX determinados para avaliação da precisão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 DPR(%)	Dia 2 DPR(%)	Dia 3 DPR(%)	Inter-dias DPR(%)
(S)-NPX	18	0,4011	0,4089	0,9184	1,2430
	65	0,9576	0,0495	0,0381	7,4994
	85	0,1300	0,1372	0,0384	9,8909
(R)-NPX	18	1,3270	0,1759	0,2011	7,1999
	65	0,1719	0,1027	0,0204	6,1492
	85	0,2663	0,0317	0,0522	4,2578

TABELA A28 - Valores de concentração de NPX determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 [NPX*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 2 [NPX*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 3 [NPX*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Inter-dias [NPX*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
(S)-NPX	18	13,62 \pm 0,05	13,60 \pm 0,06	13,90 \pm 0,13	13,71 \pm 0,17
	65	52,97 \pm 0,51	59,85 \pm 0,03	52,45 \pm 0,02	55,09 \pm 4,13
	85	70,30 \pm 0,09	84,25 \pm 0,12	72,56 \pm 0,03	75,71 \pm 7,49
(R)-NPX	18	14,71 \pm 0,20	16,47 \pm 0,03	14,46 \pm 0,03	15,21 \pm 1,10
	65	55,89 \pm 0,10	61,34 \pm 0,06	54,74 \pm 0,01	57,32 \pm 3,52
	85	73,12 \pm 0,19	78,37 \pm 0,02	72,63 \pm 0,04	74,71 \pm 3,18

* concentração de NPX experimental

TABELA A29 - Valores de porcentagem de recuperação dos enantiômeros (*S*)-NPX e (*R*)-NPX determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 % de Rec.	Dia 2 % de Rec.	Dia 3 % de Rec.	Inter-dias % de Rec.
<i>(S)</i> -NPX	18	75,6418	75,5530	77,2349	76,1432
	65	81,4935	92,0835	80,6976	84,7582
	85	82,7094	99,1206	85,3641	89,0647
<i>(R)</i> -NPX	18	81,7122	91,5098	80,3566	84,5262
	65	85,9899	94,3675	84,2131	88,1902
	85	86,0285	92,2024	85,4510	87,8939

Os valores de DPR determinados inter-dias foram todos abaixo do valor preconizado pela norma, que é de no máximo 10 %, portanto o método pode ser considerado preciso. A porcentagem de recuperação variou de 75 a 99%.

Na Tabela A30 estão apresentados os valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de NPX determinados para avaliação da precisão do método utilizado no ensaio de sorção dos enantiômeros (*R,S*)- NPX. Na tabela A31 apresenta os valores de concentração determinados experimentalmente, comparados à concentração teórica. Na Tabela A32 estão expressos os valores dos percentuais de recuperação.

TABELA A30 - Valores de desvio padrão relativo (DPR) das concentrações de NPX determinados para avaliação da precisão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 DPR(%)	Dia 2 DPR(%)	Dia 3 DPR(%)	Inter-dias DPR(%)
<i>(S)</i> -NPX	9	0,0890	2,2107	1,1154	0,8072
	32,5	0,0787	0,1659	0,1715	0,5447
	42,5	0,1136	0,7335	0,1267	0,6164
<i>(R)</i> -NPX	9	0,88681	0,68138	0,44467	3,19457
	32,5	0,20416	0,07467	0,12656	1,33391
	42,5	0,06233	0,51436	0,09298	0,70711

TABELA A31 - Valores de concentração de NPX determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 [NPX*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 2 [NPX*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 3 [NPX*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Inter-dias [NPX*] \pm DP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
(S)-NPX	9	8,60 \pm 0,01	8,72 \pm 0,19	9,10 \pm 0,10	8,81 \pm 0,26
	32,5	32,72 \pm 0,03	33,03 \pm 0,05	32,15 \pm 0,06	32,64 \pm 0,44
	42,5	37,39 \pm 0,04	37,79 \pm 0,28	42,54 \pm 0,05	39,24 \pm 2,86
(R)-NPX	9	8,23 \pm 0,07	7,79 \pm 0,05	8,49 \pm 0,04	8,17 \pm 0,36
	32,5	31,87 \pm 0,07	32,62 \pm 0,02	31,80 \pm 0,04	32,10 \pm 0,45
	42,5	37,73 \pm 0,02	37,27 \pm 0,19	42,25 \pm 0,04	39,08 \pm 2,75

* concentração de NPX experimental

TABELA 32 - Valores de porcentagem de recuperação dos enantiômeros (S)-NPX e (R)-NPX determinados para avaliação da exatidão.

	CT ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Dia 1 % de Rec.	Dia 2 % de Rec.	Dia 3 % de Rec.	Inter-dias % de Rec.
(S)-NPX	9	95,5914	96,9342	101,1313	97,8856
	32,5	100,6881	101,6411	98,9365	100,4219
	42,5	87,9848	88,9275	100,0937	92,3354
(R)-NPX	9	91,4735	86,5038	94,3296	90,7689
	32,5	98,0722	100,3557	97,8494	98,7591
	42,5	88,7724	87,6896	99,4147	91,9589

Os valores de DPR determinados inter-dias foram todos abaixo do valor preconizado pela norma, que é de no máximo 10 %, portanto o método pode ser considerado preciso. A porcentagem de recuperação variou de 86 a 101%, estando dentro das especificações estabelecidas pela ICH.

Apêndice V

Caracterizações dos materiais.

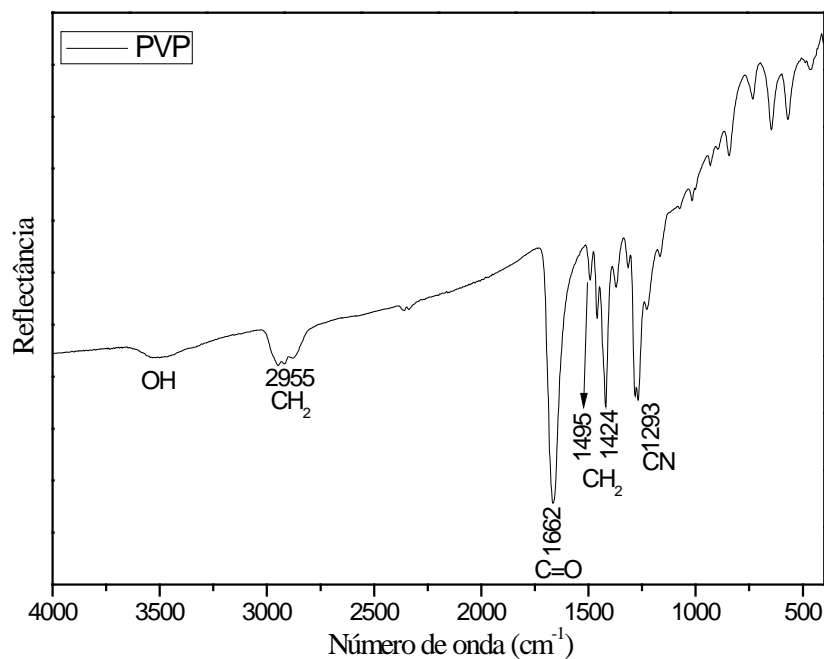


FIGURA A15 – Espectroscopia na região do infravermelho para o PVP.

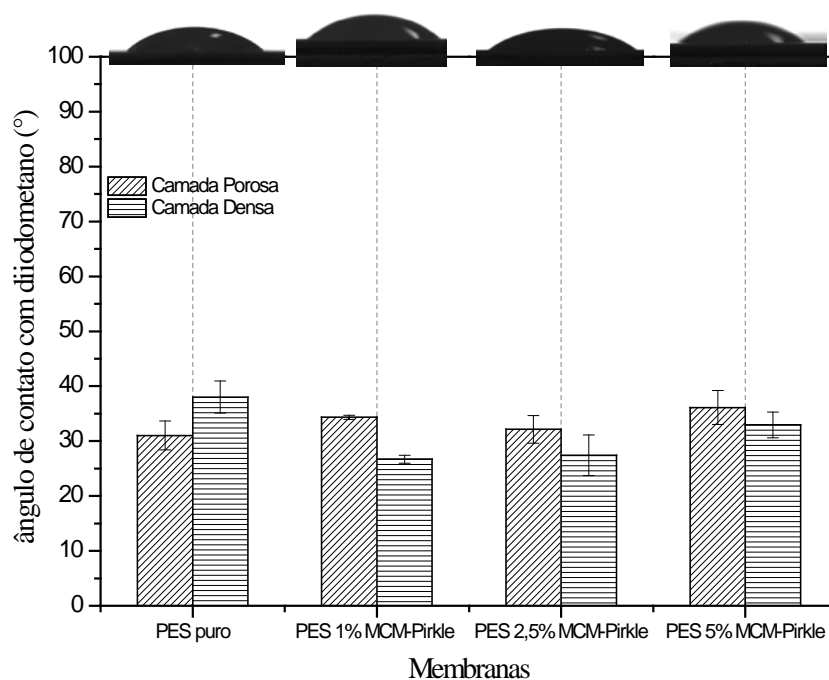


FIGURA A16 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato com diiodometano das Membranas contendo MCM-41-Pirkle.

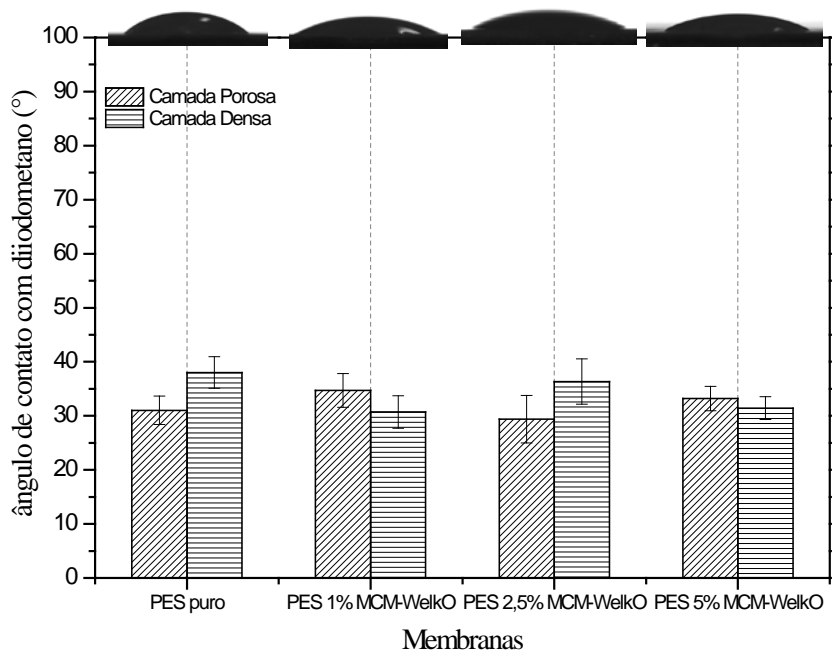


FIGURA A17 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato com diiodometano das Membranas contendo MCM-41-(S,S)Welk-O[®]1.

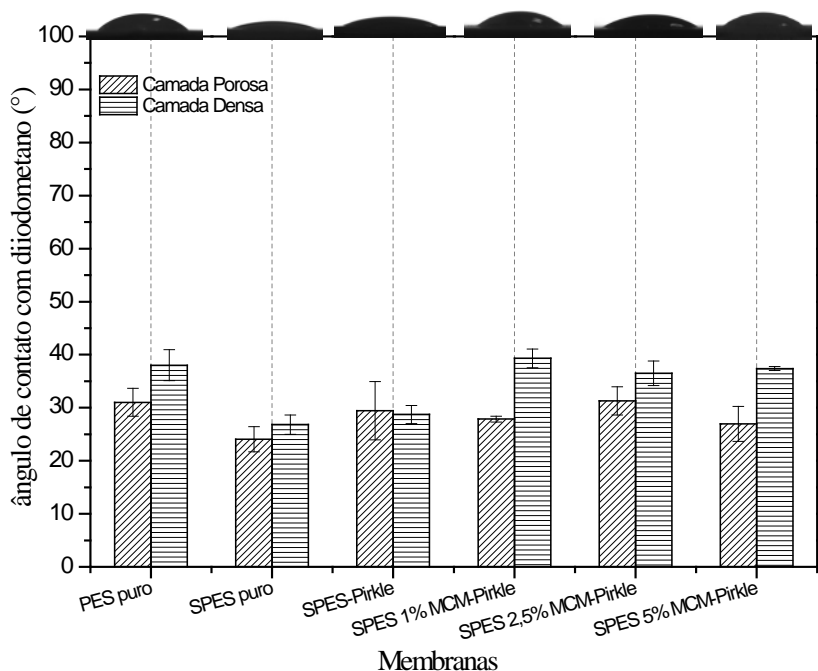


FIGURA A18 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato com diiodometano das Membranas sulfonadas contendo MCM-41-Pirkle e para a membrana SPES-Pirkle.

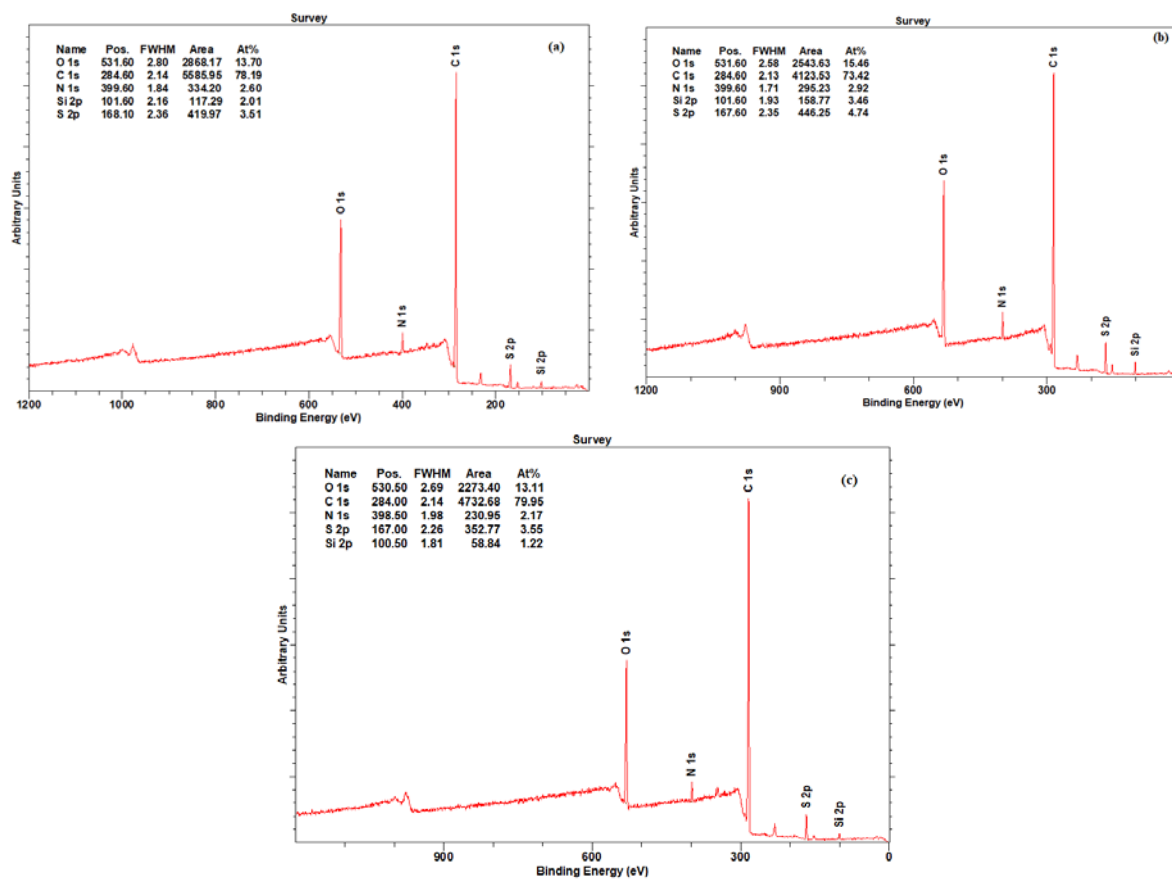


FIGURA A17 – Espectro de XPS para os níveis 1s do carbono, 1s do oxigênio, 1s do nitrogênio, 2p do enxofre, Si 2p para as amostras de (a) PES 5% MCM-41-Pirkle, (b) SPES 5 % MCM-41-Pirkle e (c) PES 5% MCM-41-(S,S)Whelk-O[®]1.