

PREPARO DE AMOSTRAS

Extração sortiva em barra de agitação (SBSE): Fundamentos teóricos e fases seletivas

Maria Eugênia C. Queiroz

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
14040-901 – Ribeirão Preto (SP)
Brasil.
mariaeqn@ffclrp.usp.br

Resumo

A extração sortiva em barra de agitação (SBSE) integra a extração e concentração do soluto em etapa única e em um dispositivo extrator reutilizável, o qual pode ser introduzido no cromatógrafo a gás, reduzindo a perda do soluto e o tempo da análise. A eficiência da SBSE está relacionada ao coeficiente de partição do soluto entre as fases presentes no sistema analítico, ao caráter hidrofóbico do soluto (logaritmo do coeficiente de partição octanol-água), ao volume da amostra e às dimensões da barra. O polímero PDMS (apolar) é a única fase SBSE disponível no comércio. Neste artigo são descritos os fundamentos teóricos, o processo SBSE, a dessorção térmica e em fase líquida, assim como o desenvolvimento e aplicações das novas barras SBSE *lab-made*, com fases extratoras mais seletivas para compostos polares (fases de PDMS/ β -ciclodextrina, poliuretana, PDMS/material adsorvente), com adsorvente de acesso restrito que permitiu a extração dos solutos (C18, octadecilsilano) e exclusão das macromoléculas (superfície hidrofílica biocompatível, diol) e fases mistas (PDMS/material adsorvente e PDMS/polipirrol) que apresentaram extrações baseadas nos processos de adsorção e absorção, favorecendo a sensibilidade analítica do método.

Palavras-chave

Extração sortiva em barra de agitação, SBSE processo, dessorção térmica, dessorção líquida, fases seletivas.

Abstract

Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) is a sample preparation technique that integrates the sample extraction and solute concentration in one step, employing a re-utilizable probe. After all, the stir bar containing the concentrated solute(s) is introduced in a chromatograph, decreasing solute losses and analysis time. The SBSE efficiency is related to the partition coefficient of the solute between the phases, the hydrophobic character of the solute (logarithm of the octanol-water partition coefficient), the sample volume, and the stir bar dimensions. PDMS (non-polar) is the only SBSE phase available in the market. In this article, we describe the fundamental theory, the SBSE process, thermal desorption, liquid desorption, as well as the development and application of new lab-made SBSE bars. These bars are coated with phases that are more selective for polar compounds (such as PDMS/

Keywords

Stir bar sorptive extraction, SBSE process, thermal desorption, liquid desorption, selective phases.

β -cyclodextrine, poliurethane, PDMS/adsorbent material); restrict access medium (RAM) material containing both octadecilsiloxane (C-18) and macromolecules showing exclusion behavior (hydrophilic biocompatible surface, diol); and mixed phases (PDMS/adsorbent and PDMS/polypyrrole) where the extraction is based on adsorption and absorption process, favoring the sensibility and selectivity enhancement of the analytical method.

1. Introdução

Em razão da complexidade da maioria das amostras, estas não podem ser introduzidas em sistemas cromatográficos no estado bruto, pois apresentam interferentes que podem coeluir com os solutos, durante a separação cromatográfica, ou adsorverem de forma irreversível junto à coluna analítica, modificando a retenção dos solutos e diminuindo o tempo de vida da coluna analítica.

O preparo da amostra tem sido uma etapa importante, requerida no desenvolvimento de métodos cromatográficos, para aumentar a seletividade e sensibilidade analítica do método cromatográfico, através da remoção dos interferentes da amostra e concentração dos solutos, quase sempre presentes em níveis de traços.

A química analítica moderna tem sido direcionada para a simplificação através da hifenação de técnicas, miniaturização dos sistemas analíticos, minimização do consumo de solvente orgânico e do volume da amostra. Neste contexto, podemos destacar as técnicas de microextração, as quais não utilizam solvente orgânico. Essas técnicas integram a extração e concentração do soluto em única etapa e permitem a introdução do soluto extraído no sistema cromatográfico, utilizando o mesmo dispositivo empregado na extração, reduzindo a perda do soluto e o tempo da análise.

A microextração é definida como técnica de preparo de amostra, em que o volume da fase extratora é bem menor quando comparado ao volume da amostra, apenas uma pequena fração do soluto presente na amostra é extraída. A extração é baseada no processo de partição (solubilidade) do soluto entre a fase aquosa (amostra) e a fase extratora. A extração não é um processo exaustivo, ou seja, quando o equilíbrio de partição do soluto entre as fases é atingido, o aumento no tempo de extração não resulta no aumento da massa de soluto extraída. Quanto

maior o coeficiente de partição do soluto, semelhança entre as propriedades físico-químicas do soluto com a fase extratora, maior será a quantidade de soluto extraído¹.

2. SBSE: Fundamentos Teóricos²⁻⁴

A extração sortiva em barra de agitação (SBSE), introduzida em 1999 por Baltussen *et al.*², baseia-se no equilíbrio de partição do soluto nas distintas fases presentes no sistema analítico. No processo SBSE é utilizada uma barra de agitação magnética (pequeno tubo magnético encapsulado com vidro, 10 a 20 mm de comprimento) revestida com 25-125 μ L (0,3-1,0 mm espessura) de polidimetilsiloxano (PDMS), Figura 1. Para evitar a decomposição da fase polimérica em contato direto com o tubo metálico, este é encapsulado com vidro. As extremidades da barra não são revestidas com o polímero.

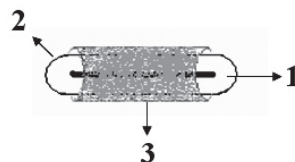


Figura 1. Barra SBSE. 1: tubo magnético, 2: revestimento de vidro, 3: fase PDMS.

O PDMS foi selecionado como fase extratora para SBSE, em razão de características específicas, tais como boa estabilidade térmica, os fragmentos de massas da degradação do polímero são característicos do silicone, os quais podem ser facilmente discernidos com o uso de detector de massas, o mecanismo de extração dos solutos é baseado na absorção (processo de partição), ou seja, os solutos são solubilizados na fase polimérica. A força de retenção, no processo de absorção, é mais fraca, quando comparada à observada no processo de adsorção, o que permite rápida dessorção térmica dos solutos em temperaturas medianas, minimizando a perda de

solutos termolábeis. O equilíbrio de partição ou capacidade de retenção de um determinado soluto em PDMS não é influenciado pela presença de outros solutos, ou interferentes da matriz. Os solutos apresentam diferentes equilíbrios de partição (constante de partição) com a fase PDMS, não ocorrem competição ou deslocamento dos solutos (que apresentam menor constante de partição) da fase extratora, o que resulta em métodos analíticos com ampla faixa de linearidade. Nas fases absorventes, a degradação de solutos instáveis é menor ou ausente.

A SBSE é controlada pelo coeficiente de partição dos solutos entre as fases, PDMS e aquosa. O coeficiente de partição tem sido correlacionado com o coeficiente de distribuição octanol/água ($K_{o/w}$). Embora não totalmente correto, o $K_{o/w}$ tem sido utilizado para estimar a eficiência do processo SBSE para um determinado soluto.

O coeficiente de partição do soluto entre as fases PDMS e amostra aquosa ($K_{PDMS/w}$) é determinado através da razão entre a concentração do soluto na fase de PDMS (C_{PDMS}) e a concentração do soluto na amostra aquosa (C_w), após atingir o equilíbrio de partição. Essa razão corresponde ao produto do quociente entre as massas do soluto na fase PDMS (m_{PDMS}) e na fase aquosa (m_w) e β , onde β é igual à razão entre o volume da amostra e volume da fase extratora ($\beta = V_w / V_{PDMS}$). Essas correlações são ilustradas na equação 1.

$$\begin{aligned} K_{o/w} &\approx K_{PDMS/w} = \frac{C_{PDMS}}{C_w} = \\ &= \frac{m_{PDMS}}{m_w} \cdot \frac{V_w}{V_{PDMS}} = \frac{m_{PDMS}}{m_w} \cdot \beta \end{aligned} \quad (\text{eq.1})$$

A taxa de recuperação do processo SBSE é expressa através da razão entre a quantidade de soluto extraído (m_{PDMS}) pela fase PDMS e a quantidade de soluto inicial na amostra ($m_o = m_{PDMS} + m_w$) que corresponde às correlações entre $K_{PDMS/w}$ e β , como ilustra a equação 2.

$$\frac{m_{PDMS}}{m_w} = \frac{\frac{K_{PDMS/w}}{\beta}}{1 + \left(\frac{K_{PDMS/w}}{\beta}\right)} \quad (\text{eq.2})$$

Segundo a equação 2, as taxas de recuperação do soluto nas extrações (SBSE) estão relacionadas diretamente aos valores de $K_{PDMS/w}$ e β , ou seja, quanto maior o volume de PDMS (menor o valor β), maior será a quantidade de soluto extraído. Uma vez que o valor de $K_{PDMS/w}$ é similar ao valor de $K_{o/w}$ (Equação 1), $\frac{K_{PDMS/w}}{\beta}$

pode ser representado por $\frac{K_{o/w}}{\beta}$.

Segundo Baltussen *et al.*², para processo SBSE que apresenta $\frac{K_{o/w}}{\beta} = 1$, a recuperação do

soluto será de 50%, e em valores de $\frac{K_{o/w}}{\beta}$

superiores a 5, a extração é considerada quantitativa. O valor de β , ou seja, a razão entre os volumes da amostra e da fase PDMS, deverá ser otimizado para cada aplicação, na qual o tempo da extração também deverá ser considerado. O aumento do volume da amostra e de PDMS resultará em maior tempo de extração para atingir o equilíbrio de partição. David e Sandra³ descrevem que para solutos apolares ($\log K_{o/w} > 3$), o aumento da quantidade de soluto extraído é proporcional ao aumento do volume da amostra.

3. Processo SBSE²⁻⁷

A barra SBSE requer condicionamento anterior às extrações: 300°C por 4 horas para as determinações por dessorção térmica e cromatografia gasosa (TD-GC), ou em solvente orgânico em determinações por dessorção líquida e cromatografia líquida (LD-LC).

Para extrações SBSE, a barra de agitação magnética revestida com PDMS tem sido inserida diretamente na amostra (DI) ou no *headspace* do frasco e agitada até atingir o equilíbrio de partição dos solutos entre a amostra e fase PDMS. Nas extrações DI, o frasco extrator (com tampa rosca) tem sido colocado sobre o agitador magnético e a amostra agitada cerca de 30 a 240 minutos, dependendo do volume de amostra. Após o processo de extração, a barra de PDMS é retirada do frasco, com o auxílio de uma pinça ou de uma haste metálica, enxaguada

levemente com água pura e cuidadosamente seca com um lenço de papel macio, para remoção de possíveis moléculas de água, açúcares, proteínas ou outros componentes da amostra não voláteis. Para extrações no *headspace* de compostos voláteis de amostras sólidas ou líquidas, a barra SBSE tem sido colocada no *headspace* do frasco com auxílio de um suporte especial.

As barras SBSE, dependendo da complexidade da amostra e cuidados do analista, têm sido reutilizadas de 20 a 100 vezes.

Os solutos voláteis e semi-voláteis têm sido termicamente dessorvidos no injetor de um cromatógrafo a gás, resultando em uma técnica simples e de alta sensibilidade analítica. Para a dessorção térmica, a barra SBSE é transferida para um tubo capilar de vidro (4 mm d.i. e 187 mm comprimento) Figura 2, o qual é inserido no sistema de dessorção térmica SBSE, ou injetor especial do cromatógrafo gasoso.

O sistema de dessorção térmica consiste de dois injetores (vaporizadores) (TSD-2) em série com temperatura programada (PTV), no primeiro injetor, os solutos da barra SBSE são termicamente dessorvidos (exemplo: 40°C – 50°C/min – 250°C), já no segundo injetor (CIS-4, PTV) ocorre a reconcentração criogênica dos solutos dessorvidos termicamente. Durante a rápida dessorção térmica (vazão superior 100 mL/min), o módulo CIS-4 é mantido a temperaturas negativas (abaixo de -150°C) com nitrogênio líquido. Para análises de solutos muito voláteis, o *liner* do injetor CIS-4 tem sido empacotado com material adsorvente (geralmente, Tenax TA), para eficiente reconcentração dos solutos. Após completar o programa de dessorção térmica, a temperatura do

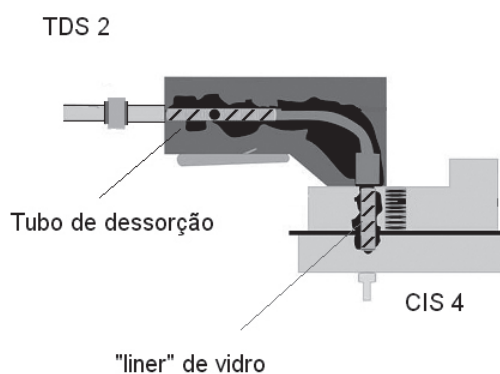


Figura 2. Sistema de dessorção térmica SBSE.

CIS-4 é aumentada rapidamente a altos valores (exemplo: 10°C/s até 250°C). Os solutos são transferidos do TSD-2 para CIS-4, geralmente no modo de injeção *splitless*, para a coluna analítica, Figura 2.

Para as análises SBSE/LC de compostos termolábeis ou de alta massa molar, o processo de dessorção SBSE tem sido realizado através da inserção da barra SBSE em um micro tubo contendo alguns µL de fase líquida, fase móvel ou solvente orgânico, com agitação magnética ou em banho de ultra-som, com ou sem controle da temperatura. Poucas referências bibliográficas descrevem a técnica SBSE/LC, empregando o processo de dessorção em fase líquida.

As reações de derivatização pré-extração, *in situ*, ou durante o processo de dessorção térmica, com a introdução do reagente derivatizante no tubo capilar de vidro tem ampliado as áreas de aplicações da técnica SBSE/TD-GC, para a análise de compostos polares. Para os processos de derivatização *in situ*, os ácidos e aminas têm sido derivatizados com cloroformiato de etila e os grupos hidroxil (fenóis) acilados com anidrido acético³. O reagente de sililação, *N, O*-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida, em razão de sua alta volatilidade, tem sido utilizado nos processos de derivatização no tubo capilar durante a dessorção térmica. Para aumentar a estabilidade da reação, lã de quartz tem sido adicionada ao tubo de dessorção térmica⁴, Figura 3.

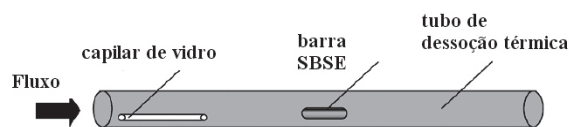


Figura 3. Esquema do processo de derivatização no capilar, durante a dessorção térmica.

Segundo normas internacionais de validação analítica, os métodos cromatográficos SBSE/TD-GC e SBSE/LD-LC descritos na literatura para determinações de solutos (apolares, polares, voláteis ou não voláteis) em amostras, na sua maioria complexas, apresentaram sensibilidade analítica adequada para aplicações em diferentes áreas: ambiental, farmacêutica, forense, alimentos e clínico²⁻⁷.

4. Fases Seletivas

O polímero PDMS (apolar) é a única fase SBSE disponível no comércio. Recentemente, várias barras SBSE *lab-made* com fases extratoras seletivas, mais polares, biocompatíveis ou com fases mistas, em que são observados diferentes mecanismos de extração, têm sido desenvolvidas.

Lambert *et al.*⁸ revestiram uma barra de vidro, contendo magneto, com a fase de acesso restrito, a qual possui uma superfície hidrofílica biocompatível (diol) na parte externa e hidrofóbica (octadecilsilano) no interior dos poros da partícula do sorvente. As macromoléculas, tais como as proteínas do plasma, não penetraram nos poros (barreira física) e foram excluídas rapidamente, enquanto as moléculas pequenas entraram nos poros e foram retidas, através do processo de partição. A dessorção dos solutos foi realizada com agitação da barra SBSE em solução acetoneitrila/água (3:1, v/v).

A barra absorvente biocompatível (C18-diol) permitiu realizar mais de 50 extrações diretas de cafeína e metabólitos em amostras de plasma, sem perda significativa na eficiência da extração⁸. O método SBSE/LD-LC apresentou limite de detecção de 25 ng/mL para a determinação de cafeína em amostras de plasma de rato⁸. Os cromatogramas SBSE (C18-diol)/LC, quando comparados com os obtidos após análises PPT/LC (precipitação de proteínas com acetoneitrila), apresentaram picos iniciais dos compostos endógenos do plasma com menor sinal analítico.

A barra sortiva de PDMS hidroxilado entrecruzado em cadeia sol-gel foi utilizada para análises SBSE/TD-GC de n-alcanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e pesticidas organofosforados em amostras aquosas. A barra desenvolvida apresentou boa estabilidade térmica e adequação para as análises SBSE-GC de compostos polares e apolares, com limites de detecção em níveis de ng/mL⁹.

O processo sol-gel iniciou-se com a hidrólise do sol-gel precursor, seguido

pela policondensação do produto hidrolizado. Durante esta etapa, o PDMS hidroxilado (PDMS-OH) foi parcialmente ligado à cadeia, em razão da alta massa molecular (≥ 40.000). A maior parte de PDMS-OH foi fisicamente incorporado e emaranhado na cadeia polimérica sol-gel. O polímero sol-gel foi ligado aos grupos silanóis na superfície da barra de vidro, Figura 4A. A superfície da cadeia polimérica foi desativada com poli(metilhidrosiloxane), (PMHS), para capeamento dos grupos silanóis residuais, Figura 4B⁹.

A técnica sol-gel foi utilizada para preparar a fase de polidimetilsiloxano/ β -ciclodextrina (PDMS/ β -CD) para análises SBSE/LC. A barra SBSE revestida com PDMS/ β -CD apresentou superfície homogênea, boa estabilidade térmica, resistência mecânica na presença do solvente de dessorção e melhor seletividade para compostos polares, quando comparada com a barra PDMS. Os métodos SBSE- PDMS/ β -CD/LC padronizados apresentaram limites de quantificação em níveis de $\mu\text{g/L}$ (detector UV) nas determinações de estrogênios e ng/L nas determinações de bisfenóis (detector de fluorescência)¹⁰.

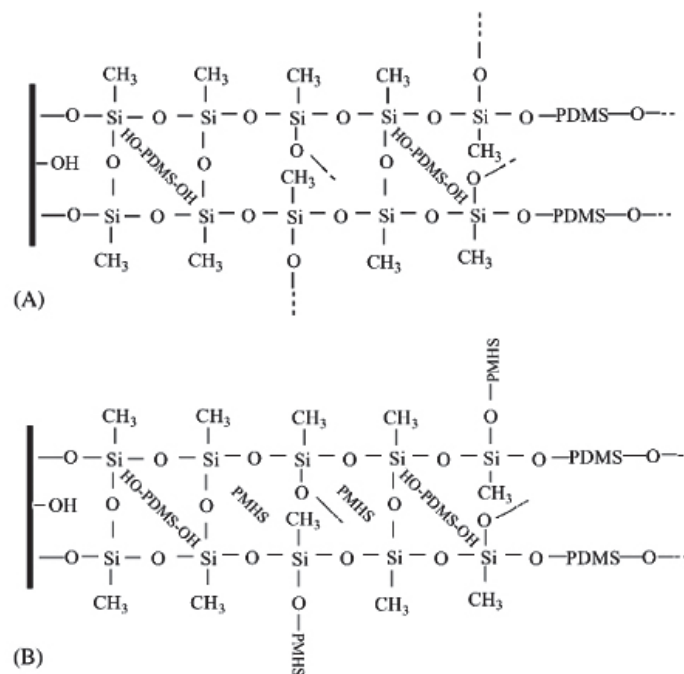


Figura 4. Processo sol-gel. A: O polímero sol-gel foi ligado aos grupos silanóis na superfície da barra de vidro. B: superfície da cadeia polimérica foi desativada com poli(metilhidrosiloxane),(PMHS).

A fase extratora de PDMS/poli(vinil álcool) foi desenvolvida (processo sol-gel) para análises SBSE com dessorção líquida e injeção de grande volume de amostra no GC com detector fotométrico de chama, para a determinação de cinco pesticidas organofosforados em amostras de mel. O método desenvolvido apresentou limites de quantificação de 0,013 a 0,081 µg/mL e precisão com coeficientes de variação de 5,3 a 14,2%¹¹.

Bicchi *et al.*^{12,13} desenvolveram barras SBSE com fases mistas, as quais consistem de pequenos tubos de PDMS com as extremidades fechadas com magnetos e interiores empacotados com diferentes materiais (ad)sorventes: Tenax GC, copolímero de bisfenol-PDMS, carbopack revestido com 5% de carbowax e β-ciclodextrina¹². Em geral, nas extrações sortivas no *headspace*, as barras SBSE mistas, quando comparadas à convencional de PDMS, apresentaram maiores taxas de recuperação para compostos voláteis e mais polares, em matrizes sólidas ou líquidas (café torrado, folhas secas de sálvia e amostra aquosa teste contendo compostos com diferentes solubilidades em água, acidez, polaridades). As extrações sortivas no *headspace* foram baseadas na capacidade de adsorção dos analitos no material adsorvente e na difusão destes através do PDMS¹³.

Nogueira *et al.*¹⁴ avaliaram a poliuretana pura ou como fase mista com adição de material adsorvente como fase extratora para SBSE, com dessorção líquida para análise por LC com o detector de arranjo de diodos ou injeção de grande volume por GC-MS na determinação de atrazine, 2,3,4,5-tetraclorofenol e fluorene em amostras aquosas em níveis de traços. A poliuretana com adição de material adsorvente não apresentou vantagens quando comparada com o polímero puro. Os autores destacaram a poliuretana como promissora fase para SBSE para a determinação de compostos mais polares em níveis de traços em amostras aquosas, outras vantagens são também descritas, tais como alta estabilidade térmica, alta resistência mecânica na presença de solventes orgânicos, polímero barato e fácil síntese.

As poliuretanas geralmente são obtidas através da reação de poliálcool, poliéster ou poliéter, com isocianato aromático ou alifático, bifuncional ou polifuncional, na presença de

catalisador e surfactante. A natureza química da poliuretana, assim como sua funcionalidade, números de grupos ativos por molécula dos reagentes, podem ser estabelecidos de acordo com a aplicação, Figura 5.

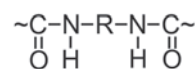
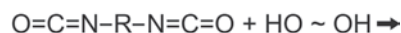


Figura 5. Síntese da poliuretana.

A fase polimérica de poliuretana foi também utilizada nas análises SBSE/LC com dessorção líquida e detecção no detector de arranjo de diodos para determinação de fármacos ácidos e reguladores de lipídios em amostras aquosas ambientais. O método padronizado apresentou limites de quantificação de 1,5 a 5,8 µg/L e precisão com coeficientes de variação menores que 15%¹⁵.

As barras SBSE revestidas com fase monolítica foram utilizadas em análises SBSE/LC de amostras de água do mar enriquecidas com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e amostras de urina enriquecidas com anabolizantes esteróides. O método padronizado com a fase monolítica apresentou limites de detecção de 1,8 a 6,6 pg/mL para os PAHs, e 62 a 212 pg/mL para anabolizantes, demonstrando que a fase monolítica é adequada para análises SBSE/LC de compostos polares e apolares^{16, 17}.

O material monolítico foi obtido através da copolimerização *in situ* de metacrilato de octilo e dimetacrilato de etileno na presença de solventes porogênicos (1-propanolol, 1, 4 butanodiol e água). A influência dos parâmetros da polimerização (diferentes concentrações dos monômeros e de pirogênio) e da espessura do material (1,0 -2,0 mm), na eficiência dos processos de adsorção e dessorção líquida, foi avaliada^{16,17}.

O material monolítico poli (vinil piridina-etileno dimetacrilato) foi sintetizado e utilizado como fase extratora nas análises SBSE/LC para determinação de fenóis em amostras de água com limites de quantificação de 3,2 a 8,5 µg/L¹⁸.

O polipirrol em razão da permeabilidade (estrutura porosa) e das interações intermoleculares do polímero com os solutos foi avaliado como fase para SBSE. A fase polimérica mista de PDMS e polipirrol (PPY) foi desenvolvida para análises SBSE/LD-LC-UV de antidepressivos em amostras de plasma. A robustez da barra PDMS/PPY foi confirmada, após a reutilização desta em mais de 40 extrações,

com perda mínima da eficiência. O método padronizado apresentou limites de quantificação de 20 ng mL⁻¹ a 50 ng mL⁻¹, adequados para análise de antidepressivos em amostras de plasma de pacientes idosos no intervalo terapêutico. As extrações foram baseadas nos processos de adsorção (PPY) e absorção (PDMS)¹⁹.

A Tabela 1 sumariza as aplicações da técnica SBSE com barras *lab-made*.

Tabela 1. Aplicações da técnica SBSE com barras *lab-made*.

Solutos	Amostras	Condições SBSE	Sistema analítico	Referências
n-alcanos, PHAs, pesticidas organofosforados	Aquosas	Fase: PDMS hidroxilado -30 µm 15 min	TD/GC-MS LOD: 0,7 - 7,4 ng/mL	Guan <i>et al.</i> 2004 ⁹
Compostos voláteis e polares	Café torrado, sálvia, whisky	Fase: PDMS/material adsorvente Café (50 mg) e sálvia (5 mg) HD, 1 h, 50°C Whisky (1mL + 9 mL água) DI, 1 h, 1000 rpm	TD/GC-MS	Bicchi <i>et al.</i> 2005 ^{12,13}
Cafeína e metabólitos	Plasma de rato	Fase: C18 – ADS Adição 10% metanol, 30 min, 1000 rpm Dessorção acetoneitrila/água 20 min, 1000 rpm	LC-DAD LOD: 25 ng/mL cafeína	Lambert <i>et al.</i> 2005 ⁸
PHAS e esteróides anabolizantes	PHAS – água de mar Anabolizantes - urina	Fase: Poli(ácido metacrilato de estearil éster-etileno dimetilacrilato) 2 h, 600 rpm Dessorção: 10 mL metanol, 2h	LC-DAD LOD: 1,8 - 6,6 pg/mL	Huang e Yuan <i>et al.</i> 2007 ¹⁶
Estrógenos e bisfenol	Água de rio e lago	Fase: PDMS-β-ciclodextrina Estrógenos NaCl, 45°C, 40 min, 1000 rpm Bisfenóis: 40 min Dessorção 100 µL de metanol	LC-UV LOD: 0,04 - 0,11 µg/L (estrógenos) (LC-fluorescência) LOD: 8 ng/mL Bisfenol	Li <i>et al.</i> 2007 ¹⁰
Fármacos Ácidos e Fármacos reguladores de lipídios	Ambientais (aquosas)	Fase: Poliuretana 60 min, 750 rpm, pH 2,0 Dessorção ACN, 15 min	LC-DAD LOQ: 1,5 - 5,8 µg/L	Nogueira <i>et al.</i> 2008 ¹⁵
Antidepressivos	Plasma de pacientes idosos	Fase: PPY/PDMS 40 min, pH 9,0, 40°C Dessorção Fase móvel, 15 min	LC-UV LOQ: 20 - 50 ng/mL	Queiroz <i>et al.</i> 2008 ¹⁹
Fenóis	Água de mar e rio	Fase: poli (vinil piridina-etileno dimetilacrilato) 2h, pH 8,0 Dessorção: 3 mL ACN, 2h	LC-DAD (LOQ 3,2 - 8,5 µg/L)	Huang <i>et al.</i> 2008 ¹⁸
Hormônios sexuais	Urina	Fase: Poli(ácido metacrilato de estearil éster-etileno dimetilacrilato) 1,5 h, pH 4,0, 600 rpm Dessorção 5 mL metanol, 1,5 h	LC-DAD LOQ: 0,2 - 1,2 ng/mL	Huang <i>et al.</i> 2008 ¹⁷
Pesticidas organofosforados	Mel	PDMS/poli(vinil álcool) 25% NaCl, 600 rpm, 15 min Dessorção: 50 µL ACN, 20 min	GC-FPD LOD: 0,013 - 0,081 µg/mL	Yu e Hu 2009 ¹¹

PHAs: hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, DI: introdução direta da amostra, HD: *headspace*, LC-DAD: cromatografia líquida com detector de arranjo de diodos, LC-UV: cromatografia líquida com detector ultravioleta, ACN: acetoneitrila, GC-FPD: cromatografia gasosa com detector fotométrico de chama, LOD: limite de detecção, LOQ: limite de quantificação, TD/GC-MS: dessorção térmica/cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas.

5. Conclusão

A SBSE, quando comparada aos métodos convencionais de extração, apresenta uma série de vantagens, tais como, não utiliza solvente orgânico, integra a extração e concentração do soluto em etapa única e em um dispositivo extrator reutilizável e permite a introdução deste dispositivo no sistema analítico (SBSE/TD-GC). Embora seja um processo não exaustivo, como a microextração em fase sólida (SPME), permite análises quantitativas ou seja, extrações com taxas de recuperação acima de 80%, para processos SBSE que apresentam $K_{o/w}/\beta$ superiores a 5.

A eficiência da SBSE está relacionada ao coeficiente de partição do soluto entre as fases presentes no sistema analítico, ao caráter hidrofóbico do soluto (logaritmo do coeficiente de partição octanol-água), ao volume da amostra, às dimensões da barra. O polímero PDMS (apolar) é a única fase SBSE disponível no comércio.

As reações de derivatização pré-extração, *in situ*, ou durante o processo de dessorção térmica, com a introdução do reagente derivatizante no tubo capilar de vidro têm ampliado as áreas de aplicações da técnica SBSE/TD-GC para a análise de compostos polares.

As várias barras *lab-made* desenvolvidas, quando comparadas à convencional de PDMS, apresentaram vantagens, tais como, maior seletividade para compostos polares (fases de PDMS/ β -ciclodextrina, poliuretana, PDMS/material adsorvente), extração fracionada, a fase adsorvente biocompatível (C-18, ADS) permitiu extração dos solutos (octadecilsilano) e exclusão das macromoléculas (superfície hidrofílica biocompatível, diol), diferentes mecanismos de extração, as fases mistas PDMS/material adsorvente e PPY/PDMS apresentaram extrações baseadas nos processos de adsorção e absorção, favorecendo a sensibilidade analítica do método.

Referências Bibliográficas

1. H. Lord, J. Pawliszyn. Microextraction of drugs. *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 17–63.
2. E. Baltussen, P. Sandra, Frank D., C. Cramers. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. *J. Microcol. Sep.* 11 (1999) 737-747.
3. F. David, P. Sandra. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *J. Chromatogr. A*, 1152 (2007) 54–69.
4. M. Kawaguchi, R. Ito, K. Saito, H. Nakazawa. Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 40 (2006) 500–508.
5. E. Baltussen, F. David, P. Sandra, H. G. Janssen, C. A. Cramers. Sorption Tubes Packed with Polydimethylsiloxane: A New and Promising Technique for the Preconcentration of Volatiles and Semi-Volatiles from Air and Gaseous Samples. *J. High Resol. Chromatogr* 21 (1998) 332-340.
6. B. Tienpont, F. David, T. Benijts, Pat Sandra. Stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC/MS for profiling and target component analysis of pharmaceutical drugs in urine. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 32 (2003) 569-579.
7. B. Tienpont · F. David · K. Desmet · P. Sandra Stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC-MS applied to biological fluids. *Anal Bioanal Chem* 373 (2002) 46–55.
8. J.P. Lambert, W.M. Mullet, E. Kwong, D. Lubda. Stir bar sorptive extraction based on restricted access material for the direct extraction of caffeine and metabolites in biological fluids. *J. Chromatogr. A*, 1075 (2005) 43-49.
9. W. Liu, H. Wang, Y. Guan. Preparation of stir bars for sorptive extraction using sol-gel technology. *J. Chromatogr A* 1045 (2004) 15-22.
10. Y. Hu, Y. Zheng, F. Zhu, G. Li. Sol-gel coated polydimethylsiloxane/ β -cyclodextrin as novel stationary phase for stir bar sorptive extraction and its application to analysis of estrogens and bisphenol A. *J Chromatogr A*, 1148 (2007) 16–22.
11. C. Yu, B. Hu. Sol-gel polydimethylsiloxane/poly(vinylalcohol)-coated stir bar sorptive extraction of organophosphorus pesticides in honey and their determination by large volume injection GC. *J. Sep. Sci.* 32 (2009) *in press*.
12. C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto, P. Rubiolo, B. Sgorbini, F. David, P. Sandra. Dual-phase twisters: A

- new approach to headspace sorptive extraction and stir sorptive extraction. *J. Chromatogr A* 1094 (2005) 9-16.
13. C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto, B. Sgorbini, F. David, P. Sandra, P. Rubiolo. Influence of polydimethylsiloxane outer coating and packing material on analyte recovery in dual-phase headspace sorptive extraction *J. Chromatogr. A*, 1164 (2007) 33–39.
 14. N.R. Neng, M.L. Pinto, J. Pires, P.M. Marcos and J.M.F. Nogueira. Development, optimisation and application of polyurethane foams as new polymeric phases for stir bar sorptive extraction. *J Chromatogr A* 1171 (2007) 8-14.
 15. A. R. M. Silva, F. C. M. Portugal, J.M.F. Nogueira. Advances in stir bar sorptive extraction for the determination of acidic pharmaceuticals in environmental water matrices Comparison between polyurethane and polydimethylsiloxane polymeric phases *J Chromatogr A* 1209 (2008) 10-6.
 16. X. Huang, D. Yuan. Preparation of stir bars for sorptive extraction based on monolithic material. *J. Chromatogr A* 1154 (2007) 152-157.
 17. X. Huang, D. Yuan, B. Huang. Determination of steroid sex hormones in urine matrix by stir bar sorptive extraction based on monolithic material and liquid chromatography with diode array detection. *Talanta* 75 (2008) 172–177.
 18. X. Huang, N. Qiu, D. Yuan. Direct enrichment of phenols in lake and sea water by stir bar sorptive extraction based on poly (vinylpyridine-ethylene dimethacrylate)monolithic material and liquid chromatographic analysis. *J Chromatogr A*, 1194 (2008) 134–138.
 19. L. P. Melo, A.M. Nogueira, F. M. Lanças, M. E. C. Queiroz. Polydimethylsiloxane/polypyrrole stir bar sorptive extraction and liquid chromatography (SBSE/LC-UV) analysis of antidepressants in plasma samples. *Anal Chim Acta*, 633 (2009) 57-64.