

Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE): uma metodologia inovadora para microextração estática

José Manuel Florêncio Nogueira

*Departamento de Química e Bioquímica, Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências,
Universidade de Lisboa - UL, Campo Grande, Ed. C8, 1749-016, Lisboa, Portugal
e-mail: nogueira@fc.ul.pt*

Resumo

Nos últimos anos, a extração sortiva em barra de agitação (SBSE) tornou-se numa técnica analítica bem estabelecida no domínio do preparo de amostras, tendo sido propostas na literatura centenas de aplicações em diversas áreas científicas. Esta notável ferramenta analítica evidencia grande capacidade para microextração estática e excepcional desempenho para operar ao nível vestigial dos sub-traços, em particular na análise de sistemas complexos. A presente contribuição tem por objetivo rever o estado da arte da SBSE, assim como propor o potencial analítico desta inovadora técnica, abordando os princípios fundamentais e fornecer *know-how* aos principiantes.

Palavras-chave

Preparo de amostras; métodos baseados em sorção; microextração estática; SBSE; PDMS; análise vestigial.

Stir Bar Sortive Extraction (SBSE): a novel methodology for static microextraction

Abstract

In the last years, stir bar sorptive extraction (SBSE) became a well-established analytical technique for sample preparation, in which hundreds of applications in almost all scientific areas have been proposed in the literature. This remarkable analytical tool shows great capacity for static microextraction and outstanding performance to operate at the ultra-trace level, in particular for the analysis of complex systems. The present contribution aims to review the state-of-the-art of SBSE, as well as proposing the analytical potential of this novel approach, by explaining the main principles and providing technical know-how for the beginners.

Keywords

Sample preparation; sorption-based methods; static microextraction; SBSE; PDMS; trace analysis.

1 Introdução

Na atualidade, as técnicas de preparação ou preparo de amostras têm-se direcionado para a simplificação, miniaturização, fácil manipulação dos dispositivos analíticos, grande redução dos solventes orgânicos tóxicos, assim como requerimentos de pequena quantidade de volume de amostra em linha com os princípios da química analítica verde. Para análise vestigial em particular, os métodos baseados em sorção têm demonstrado ser a melhor opção possibilitando a microextração direta, principalmente de compostos voláteis e semi-voláteis de quase todo o tipo de matrizes. Por outro lado, as abordagens isentas em solventes têm demonstrado grande capacidade para ganhos de seletividade e sensibilidade antes da aplicação de técnicas cromatográficas e hifenadas^[1]. Algumas das metodologias mais comuns e bem estabelecidas recorrem a modos de amostragem ativos, exaustivos ou dinâmicos no qual, para além de outras possibilidades, a extração em fase goma (*gum phase extraction*, GPE), armadilha em tubo aberto (*open tubular trapping*, OTT), extração em fase sólida (*solid phase extraction*, SPE) e, mais recentemente, a microextração em sorvente empacotado (*microextraction by packed sorbent*, MEPS), têm sido das técnicas mais aplicadas^[2-4]. No entanto, os modos de amostragem passivos, não-exaustivos ou estáticos têm vindo a ganhar maior aceitação em todas as áreas científicas, uma vez serem pouco dispendiosos e de fácil manipulação com particular ênfase para a microextração em fase sólida (*solid phase microextraction*, SPME)^[5] e extração sortiva em barra de agitação (*stir bar sorptive extraction*, SBSE)^[6]. Estas técnicas de enriquecimento combinam simultaneamente a microextração e a concentração dos analitos, tendo a possibilidade de se recorrer aos modos de amostragem por imersão e por espaço de cabeça (*headspace*; HS) num único passo sim-

ples. Por outro lado, reduzem a manipulação, o tempo global requerido para o preparo da amostra e, são indicadas para serem combinadas com a grande sensibilidade da atual instrumentação analítica. A Figura 1 reproduz um diagrama que resume os principais métodos baseados em sorção, vulgarmente usados para análise vestigial de compostos voláteis e semi-voláteis de matrizes gasosas, líquidas e até sólidas. A SBSE em particular, foi introduzida como técnica inovadora para preparo de amostras baseada nos mesmos princípios que a SPME, no qual tem sido aplicada com sucesso na monitorização de compostos orgânicos prioritários ao nível dos sub-traços em diversas matrizes, uma vez exibir grande sensibilidade. Um bom indicador das vantagens objetivas comparativamente com outras técnicas baseadas em sorção, é o número de publicações relacionadas com SBSE que aumentaram significativamente nos últimos anos, alcançando diversas centenas de artigos científicos. Por outro lado, muitas destas publicações são de âmbito de revisão cobrindo uma alargada gama de conceitos associados aos fundamentos, método de desenvolvimento e aplicações^[2,7-9]. A presente contribuição tem assim por objetivo efetuar uma retrospectiva ao estado da arte da SBSE e realçar o respectivo potencial como técnica de microextração estática para análise química^[10].

2 Estado da arte da SBSE

2.1 Considerações gerais

Comercialmente registada com a marca Twister®, a técnica de SBSE pertence aos sorbentes baseados em silicone uma vez usar polidimetilsiloxano (PDMS) como fase polimérica. Conforme reproduzido na Figura 2a, os dispositivos analíticos de SBSE são constituídos por barras de agitação magnética incorporadas dentro

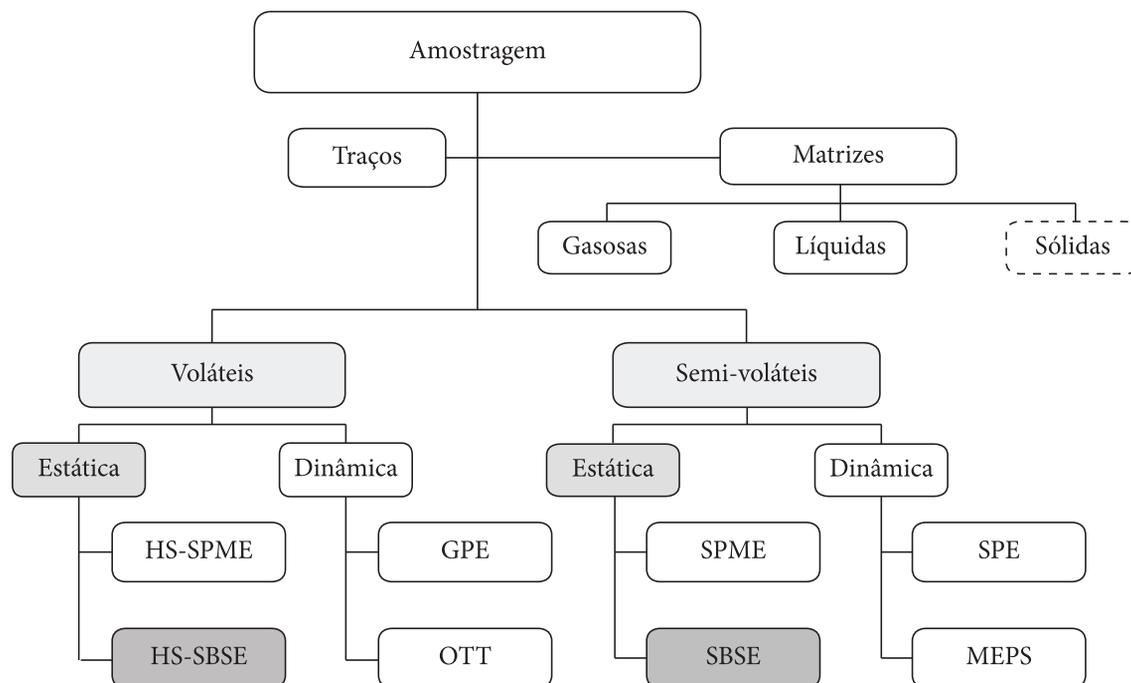


Figura 1 Diagrama resumido os métodos de microextração baseados em sorção mais frequentemente usados para análise vestigial de compostos voláteis e semi-voláteis em diversos tipos de matrizes^[10].

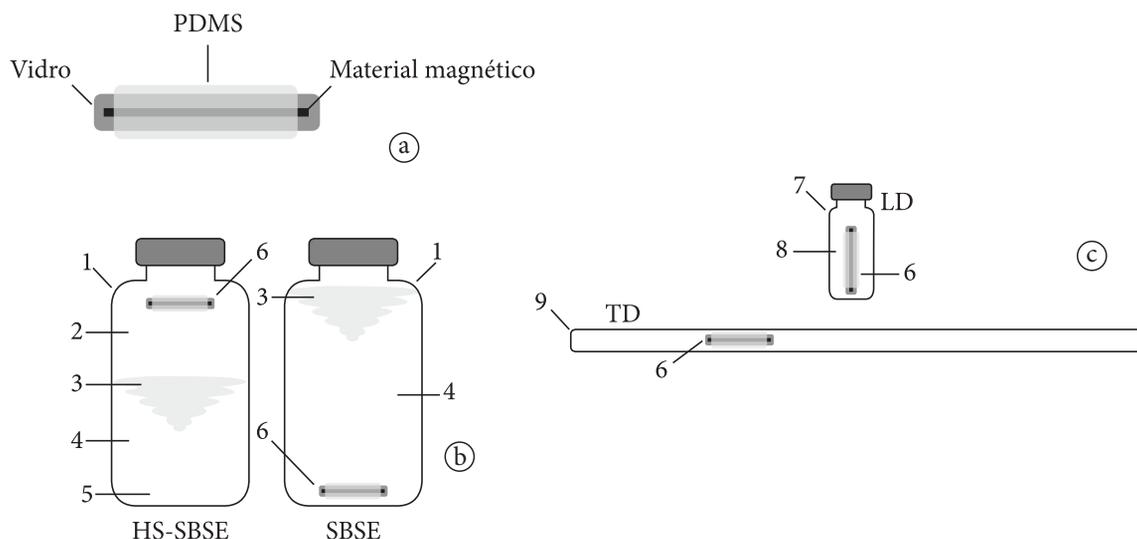


Figura 2 Representação esquemática exemplificando a barra de agitação (a) e os modos de operação relativos à extração (b) e retroextração (c) usados pela técnica de SBSE^[10]. 1 - Frasco de amostragem; 2 - HS; 3 - Vortex; 4 - Amostra; 5 - Barra de agitação magnética em Teflon; 6 - Barra de agitação de SBSE; 7 - Vial; 8 - Solvente para LD; 9 - Tubo de vidro para TD.

de tubos de vidro selados e revestidos no exterior com uma camisa contendo entre 24 e 126 μL em PDMS. Esta fase polimérica caracteriza-se por apresentar propriedades apolares que promovem

interações hidrofóbicas com os analitos alvo, no qual o mecanismo de retenção ocorre principalmente através de forças de “Van-der-Waals”, embora ligações de hidrogénio também possam

ter lugar. Por outro lado, este polímero apresenta propriedades muito interessantes de difusão e termoestabilidade permitindo operar numa gama alargada de temperaturas. Por este motivo, a SBSE foi inicialmente proposta para ser associada com dessorção térmica (TD), seguida de análise por cromatografia em fase gasosa (GC), e operar como técnica de microextração analítica isenta em solventes orgânicos (*solventless*). O volume substancial envolvido de PDMS, comparativamente às fibras de SPME (até 0,5 μL para espessuras de filme de 100 μm), promove uma razão de fase menor entre a fase polimérica e o volume da amostra, favorecendo o aumento da capacidade, podendo nesta circunstância serem alcançadas recuperações quantitativas por SBSE, em particular para solutos apolares. Esta abordagem torna possível incrementar a sensibilidade num fator compreendido entre 50 e 250 vezes, comparativamente com a SPME, conseguindo diminuir muitas vezes os limites de deteção para níveis de sub-traços (partes-por-trilião). Do ponto de vista teórico, em SBSE^[2,6], o coeficiente

de partição de um analito entre a fase de PDMS da barra de agitação e a amostra de água (W), apresenta um comportamento similar à distribuição descrita pelos coeficientes de partição octanol-água ($K_{\text{PDMS/W}} \approx K_{\text{O/W}}$) durante o equilíbrio estático. Assim, o $K_{\text{O/W}}$ e a razão de fase ($\beta = V_{\text{W}}/V_{\text{PDMS}}$, sendo V_{W} o volume de amostra de água e V_{PDMS} o volume em PDMS) são parâmetros importantes para estimar a eficiência de recuperação com recurso à seguinte expressão: $\text{recuperação} = (K_{\text{O/W}}/\beta)/(1 + K_{\text{O/W}}/\beta) \times 100\%$. Por exemplo, se 50 mL de amostra contendo um dado soluto (*ex.* $\log K_{\text{O/W}} = 4$) é analisada por SBSE, usando uma barra de agitação com 50 μL em PDMS, *i.e.* $\beta = 1.000$, será expectável uma recuperação teórica média de 90,9%. Nesta perspectiva, quanto maior for o grau de hidrofobicidade dos analitos alvo, maior rendimento de extração será previsto por SBSE(PDMS). A Figura 3 reproduz a tipologia da curva de eficiência teórica em função do $\log K_{\text{O/W}}$, onde se pode observar que quanto mais polar for o composto menor é a correspondente recuperação.

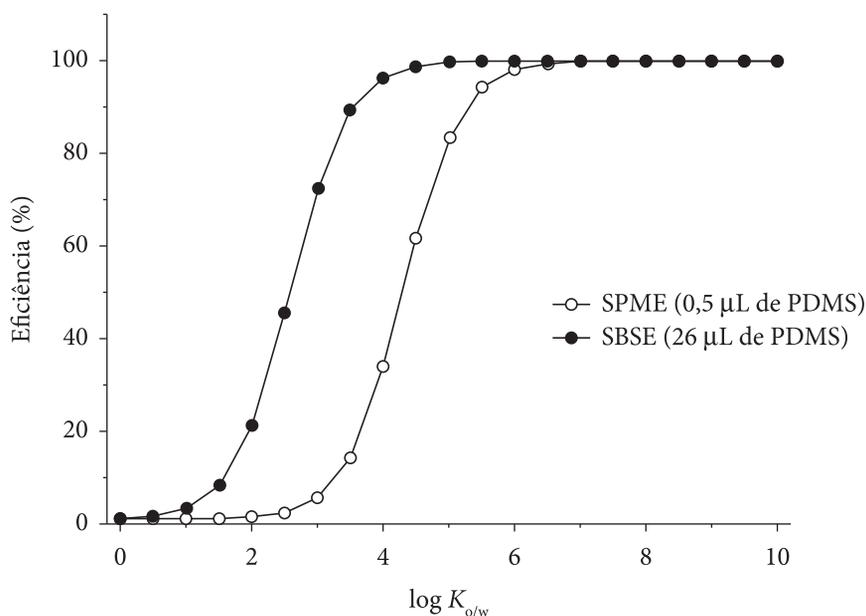


Figura 3 Comparação da eficiência teórica por SPME (0,5 μL de PDMS) e SBSE (26 μL de PDMS) em função do $\log K_{\text{O/W}}$ em idênticas condições experimentais.

Verifica-se igualmente que em condições experimentais idênticas, a SBSE (26 μL de PDMS) apresenta maior capacidade que a SPME (0,5 μL de PDMS), em virtude da primeira usar maior conteúdo polimérico, sendo por esse motivo mais eficaz.

2.2 Esquemas analíticos

O princípio de operação em qualquer esquema analítico que envolva SBSE consiste em dois passos fundamentais, nomeadamente, a extração ou enriquecimento dos analitos do seio da amostra para o PDMS e posteriormente, a retroextração ou dessorção dos mesmos da fase polimérica para o sistema cromatográfico^[6,11]. Durante o processo de extração, as barras de agitação podem ser colocadas em contato com os solutos recorrendo aos modos de amostragem por imersão ou por espaço de cabeça (*headspace*; HS), conforme é exemplificado na Figura 2b, sendo a última mais indicada para a análise de compostos voláteis. No modo HS-SBSE, a amostragem é efetuada suspendendo a barra de agitação no topo do frasco, ficando o polímero em contato estático com a fase vapor proveniente da matriz líquida ou sólida. Esta abordagem apresenta a vantagem de preservar o polímero de PDMS de possíveis contaminações com interferentes involáteis, aumentando igualmente o tempo de vida da barra de agitação. O passo de extração é geralmente levado a cabo sob condições de equilíbrio no sentido de se obter máxima eficiência, sendo sempre obrigatório o controle de diversos parâmetros experimentais. Muito frequentemente, são efetuados ensaios sistematizados no sentido de se otimizar as variáveis mais importantes e que influenciam ou condicionam o processo de extração, nomeadamente, o tempo de equilíbrio e a velocidade de agitação, mas também o ajustamento do pH, a polaridade e até a força iónica da matriz^[2,6,11,12]. Outros parâ-

metros como o volume da amostra ou de PDMS, fator de diluição, etc., são igualmente muito importantes em particular para alcançar sensibilidade adequada em análise vestigial. Algumas destas variáveis afetam a cinética de extração (*ex.* tempo de equilíbrio e velocidade de agitação), bem como, a interação entre os analitos e a fase de PDMS (*ex.* pH, polaridade e força iónica da amostra). O desenvolvimento de qualquer método que envolva SBSE, deve iniciar o processo de otimização efetuando ensaios em matrizes de água ultra-pura fortificada com os compostos alvo ou modelo que pretendemos estudar, no sentido de avaliar a eficiência analítica. Numa primeira abordagem, o tempo de equilíbrio depende da velocidade das interações entre os analitos e a fase de PDMS que garanta máxima sensibilidade e precisão conveniente. Assim, no sentido de minimizar o tempo de análise, a sensibilidade e a precisão podem ser sacrificadas operando sob condições de não-equilíbrio igualmente com elevado desempenho. A velocidade de agitação é igualmente controlada, uma vez acelerar o processo de difusão e, nesta perspectiva, a microextração dos analitos, diminuindo a espessura da camada fronteira entre o PDMS e o seio da solução. No entanto, velocidades de agitação muito elevadas, para além de terem muito pouco ao quase nenhum efeito no processo de microextração, podem causar danos físicos à fase polimérica, devido ao eventual desgaste mecânico com o fundo do frasco de amostragem. Conforme discutido anteriormente, a totalidade dos solutos extraídos pela fase de PDMS depende de β , *i.e.* volumes de amostra superiores decrescem a eficiência de extração, apesar da resposta instrumental poder aumentar devido ao maior conteúdo em massa dos analitos envolvidos. Por outro lado, o volume em PDMS influencia igualmente o rendimento de recuperação em particular dos compostos mais polares.

Em geral, o pH da matriz é uma variável muito importante durante a operação por SBSE, principalmente para analitos que contenham características de dissociação, *i.e.* propriedades ácidas ou básicas, uma vez a não dissociação ser sempre requerida para que ocorra interação com a fase de PDMS. Além disso, condições muito ácidas ($\text{pH} < 2$) ou básicas ($\text{pH} > 9$) não são recomendadas, no sentido de evitar a degradação química do PDMS, prolongando o respectivo tempo de vida. Conforme é bem conhecido para compostos hidrofílicos ou polares ($\log K_{O/W} < 3$), a adição de um eletrólito favorece a migração dos solutos para a fase polimérica, fenómeno designado por efeito *salting-out*. Assim, a adição de um sal aumenta a recuperação dos compostos mais polares, uma vez este efeito ser baseado na diminuição da solubilidade dos compostos, forçando-os a migrarem para a fase de PDMS e consequentemente, a melhorar o rendimento de extração. No entanto, se após a adição do sal for observada uma resposta menor, este fenómeno poderá ser explicado através do *oil-effect*, que favorece a migração dos analitos para a superfície da matriz e por conseguinte, diminui a cinética de extração da fase de PDMS. Refira-se ainda que adição de sal é muito eficaz para o enriquecimento de compostos voláteis, em particular quando é adotado o modo de amostragem por HS. Álcoois (*ex.* metanol) têm sido igualmente usados como modificadores da polaridade da matriz durante o processo de SBSE, no sentido de minimizar a adsorção dos analitos às paredes de vidro dos frascos de amostragem, principalmente dos solutos apolares ou mais hidrofóbicos ($\log K_{O/W} \geq 3$), fenómeno conhecido por *wall-effect*. Contudo, a adição de modificadores deve de ser cautelosa uma vez aumentar a solubilidade dos solutos na matriz da amostra, podendo minimizar desta forma a eficiência de extração, especialmente dos compostos mais polares. A tempe-

ratura é outro parâmetro chave durante qualquer processo analítico envolvendo SBSE, em particular para os solutos mais voláteis, permitindo que o equilíbrio de extração seja alcançado mais rapidamente. Na generalidade, a SBSE opera à temperatura ambiente especialmente quando o modo de amostragem ocorre por imersão, tendo um efeito significativo na pressão de vapor dos solutos envolvidos no modo por HS. Após cada ensaio relativo ao passo de extração, as barras de agitação são removidas, lavadas com água destilada para limpeza de potenciais interferentes (*ex.* sais, açúcares, proteínas ou outros constituintes não desejáveis da amostra), evitando-se a contaminação com compostos involáteis, secas em papel absorvente para remover eventuais resíduos de água e submetidas para o processo de retroextração com recurso aos modos TD ou dessorção líquida (LD), conforme reproduzido na Figura 2c. Apesar da TD ser o modo de retroextração mais direto, é limitado aos compostos voláteis e semi-voláteis, sendo a LD mais abrangente e, fundamentalmente, indicada para solutos termoestáveis desde semi-voláteis a involáteis. A abordagem por TD exige um tubo de vidro apropriado (Figura 2c) e uma unidade dedicada para a operação de aquecimento (até $350\text{ }^{\circ}\text{C}$), sendo somente compatível com análise por GC. Em oposição, a LD pode ser combinada com qualquer tipo de sistema de separação incluindo GC, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)^[13] ou mesmo eletroforese capilar (CE)^[14], recorrendo a condições instrumentais convenientes. A SBSE em combinação com CE tem demonstrado igualmente vantagens, uma vez este sistema oferecer a elevada resolução requerida na análise de matrizes complexas com grande redução do volume da amostra, consumo de solventes e reagentes. Durante a TD, há que considerar diversos parâmetros instrumentais que influenciam o processo de retroextração,

nomeadamente, a temperatura de dessorção, fluxo de purga do *inlet* e a temperatura do injetor de GC, sendo obrigatório o recurso a um vaporizador com temperatura programada para se evitar o alargamento das bandas. Por outro lado, o tipo de solvente (*ex.* metanol, acetoneitrilo, misturas, etc.), tempo de imersão e número de dessorções são variáveis importantes durante a LD. Este procedimento exige imersão completa da barra de agitação dentro de *vials* ou *inserts* em vidro (Figura 2c), sob tratamento ultra-sónico, no sentido de melhorar a eficiência de retroextração. Do ponto de vista conceptual, a TD é uma abordagem em linha (*on-line*), uma vez tornar possível a introdução total da amostra diretamente no sistema de GC, promovendo elevada sensibilidade e possibilitando a automação com recurso a amostradores automáticos em análise de rotina. A LD é uma abordagem fora de linha (*off-line*); apesar de muito simples e pouco onerosa, requer muitas vezes um passo de concentração e/ou troca de solvente, mais compatível com a instrumentação em causa, sendo recomendável injeções de grande volume para ganho de sensibilidade durante análise por GC. Além disso, LD oferece outras possibilidades interessantes durante o processo de optimização, principalmente, a oportunidade de reanálise. Durante o desenvolvimento do método de SBSE, ensaios sistemáticos costumam ser implementados, usando estratégias de optimização univariante ou multivariante, no sentido de encontrar os melhores parâmetros experimentais que afetam os sistemas analíticos. Desenhos de experiências têm sido igualmente propostos tornando possível a identificação das interações conjuntas entre diferentes variáveis, quer nos passos de extração quer de retroextração por SBSE^[15]. Após o processo de optimização, toma lugar o procedimento de validação, onde parâmetros como os limiares analíticos, gama linear dinâmica, exatidão e pre-

cisão do método desenvolvido devem de ser estimados. Para análise vestigial em particular, a validação deve ainda de demonstrar reprodutibilidade em conformidade com os requerimentos da Diretiva 98/83/EC para a determinação de compostos orgânicos^[16]. Em resumo, qualquer esquema analítico que envolva SBSE requer que a ordem de desenvolvimento do método comece por se otimizar o sistema instrumental, *i.e.* as condições de deteção e separação, seguido do passo de retroextração e finalmente, os parâmetros críticos da extração. Após validação, a aplicação a matrizes reais deve igualmente ser testada, no sentido de demonstrar todas as vantagens analíticas como alternativa fiável, relativamente a outras metodologias convencionais, sobretudo se estão envolvidas matrizes complexas. Uma das características mais interessantes da SBSE reside nas barras de agitação poderem ser usadas centenas de vezes sem mostrar degradação física do revestimento em PDMS. A única condição prática a ser implementada é que antes de serem reutilizadas, as barras de agitação devam de ser limpas com solventes adequados (*ex.* acetoneitrilo) ou com recurso a tratamento por TD. Outra vantagem, comparativamente com outras abordagens de enriquecimento (*ex.* técnicas dinâmicas), reside no fato da SBSE possibilitar que a operação de microextração possa ter lugar durante a noite, em particular se forem necessários tempos de equilíbrio mais prolongados para alcançar as condições ideais, sem nenhum requisito especial.

2.3 Áreas de aplicação

A eficiência da SBSE pode ser substancialmente afetada pela complexidade das matrizes envolvidas, uma vez potenciais interferentes poderem influenciar o rendimento de recuperação. Assim, é sempre uma obrigação a aplicação de qualquer método de SBSE, optimizado e

validado, a matrizes reais, no sentido de se verificar o comportamento analítico, assim como, a ocorrência de interferentes capazes de causarem efeitos de matriz. Uma forma de minimizar potenciais efeitos de matriz poderá ser com recurso ao método da adição de padrão. Esta abordagem fornece o nível de exatidão requerido para análise vestigial numa grande variedade de sistemas, apesar de poder ser tedioso em análise de rotina, quando estão envolvidos um alargado número de amostras. Em geral, a grande maioria das aplicações por SBSE tem o propósito de substituir outras técnicas dedicadas para enriquecimento devido a: i) apresentar facilidade de manipulação como técnica de amostragem passiva para além de ser uma abordagem *solventless*; ii) maior facilidade na monitorização vestigial de compostos onde outras técnicas baseadas em sorção demonstrem limitações e; iii) poder ser usada como metodologia multiresíduo para monitorização simultânea de multiclases de solutos em diversos tipos de amostras reais. A grande maioria das aplicações por SBSE têm sido desenvolvidas tanto nos modos de amostragem por HS como imersão envolvendo análise vestigial de compostos prioritários, com origem quer natural quer antropogénica, em áreas com reconhecido impacto na sociedade, nomeadamente, ambiente, alimentar, aromas e fragrâncias, biomédica, forense, farmacêutica, etc. A literatura referencia bons exemplos de aplicação, nomeadamente na determinação de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis em amostras de ar^[17], poluentes orgânicos persistentes (*ex.* pesticidas) em matrizes de água^[12,18-20], contaminantes e compostos aromáticos em bebidas^[21-23], fruta e vegetais^[24,25], bem como de metabolitos (*ex.* hormonas sexuais, drogas, produtos farmacêuticos de higiene e cuidado pessoal) em amostras ambientais e biológicas, nomeadamente águas residuais, urina, saliva, etc.^[26,27]. Em resumo,

a SBSE(PDMS) é uma técnica de sorção muito eficiente indicada para análise vestigial de compostos alvo, com características hidrofóbicas até polaridade intermédia, fundamentalmente em matrizes aquosas.

3 Limitações e tendências futuras

Apesar dos recentes desenvolvimentos por SBSE(PDMS) terem provado características interessantes e inovadoras como técnica baseada em sorção, em muitos casos evidencia limitações na microextração de diversos tipos de solutos. Assim, se focarmos a nossa atenção no alargado grupo de compostos com características polares, *i.e.* $\log K_{O/W} < 3$, a técnica de SBSE(PDMS) tem demonstrado ineficácia devido às fracas interações hidrofóbicas que se estabelecem. Por esta razão, diversas estratégias têm sido propostas para ultrapassar esta limitação, que incluem ensaios multi-modo, procedimentos de derivatização, recurso a diferentes fases poliméricas e ainda, conceitos inovadores baseados em sorção^[10,11]. Quando estão envolvidas análises multiresíduo, surgem normalmente dificuldades uma vez estar-se em presença de famílias de compostos com propriedades físico-químicas diferenciadas. Nesta perspectiva, pode recorrer-se ao modo-dual, no qual são usadas simultaneamente duas ou mais barras de agitação por amostra ou analisadas diversas amostras contendo uma barra de agitação cada, para ganho global de sensibilidade aquando do passo conjunto de retroextração. Alternativamente, pode recorrer-se ao modo sequencial, modificando-se as condições experimentais da matriz da amostra (*ex.* pH) durante o mesmo ensaio, usando uma ou mais barras de agitação, no sentido de se criarem condições para recuperar separadamente classes de compostos diferenciados. Outra possibilidade reside em usar procedimentos para

derivatização dos compostos mais polares, recorrendo a agentes específicos de alquilação, acetilação, acilação e sililação, entre outros. Nesta abordagem, podem implementar-se diversos modos, nomeadamente por adição do agente na matriz da amostra (*in situ*), na barra de agitação (*on-stir bar*) ou após extração (*post-extraction*)^[15,28]. Apesar desta abordagem ser vulgarmente usada para muitos solutos, encontra-se limitada a agentes de derivatização específicos não sendo por isso mesmo abrangente. Uma outra forma de solucionar a limitação da SBSE(PDMS) para compostos polares reside na utilização de fases poliméricas mais adequadas e que apresentem maior afinidade sortiva. Neste contexto, têm sido propostas diversas fases mistas contendo PDMS e outros materiais, nomeadamente, carvão ativado, β -ciclodextrinas, divinilbenzeno, álcool polivinílico, polietileno glicol, etc., mas também fases individuais à base de polipirrol, poliacrilato e até poliuretano^[29]. No entanto, ape-

sar da limitação que evidencia para compostos polares, a SBSE(PDMS) continua a ser das técnicas mais implementadas, uma vez apresentar grande reprodutibilidade, robustez e abrangência, comparativamente com outros métodos de microextração analítica^[30]. Recentemente, foi proposta uma nova técnica para solucionar a limitação da SBSE(PDMS) na análise de compostos com características mais polares, designada por microextração adsortiva (A μ E), que tem demonstrado grande potencial e complementaridade relativamente à primeira. A abordagem desta nova técnica envolve o uso de dispositivos contendo nanomateriais, alternativos e com grande capacidade sortiva, que operam com recurso à tecnologia de amostragem por flutuação^[31]. A Figura 4 propõe um diagrama guia que resume a melhor estratégia analítica para aplicação da SBSE de acordo com as características de polaridade dos compostos alvo, o estado da arte e os sistemas instrumentais compatíveis^[10].

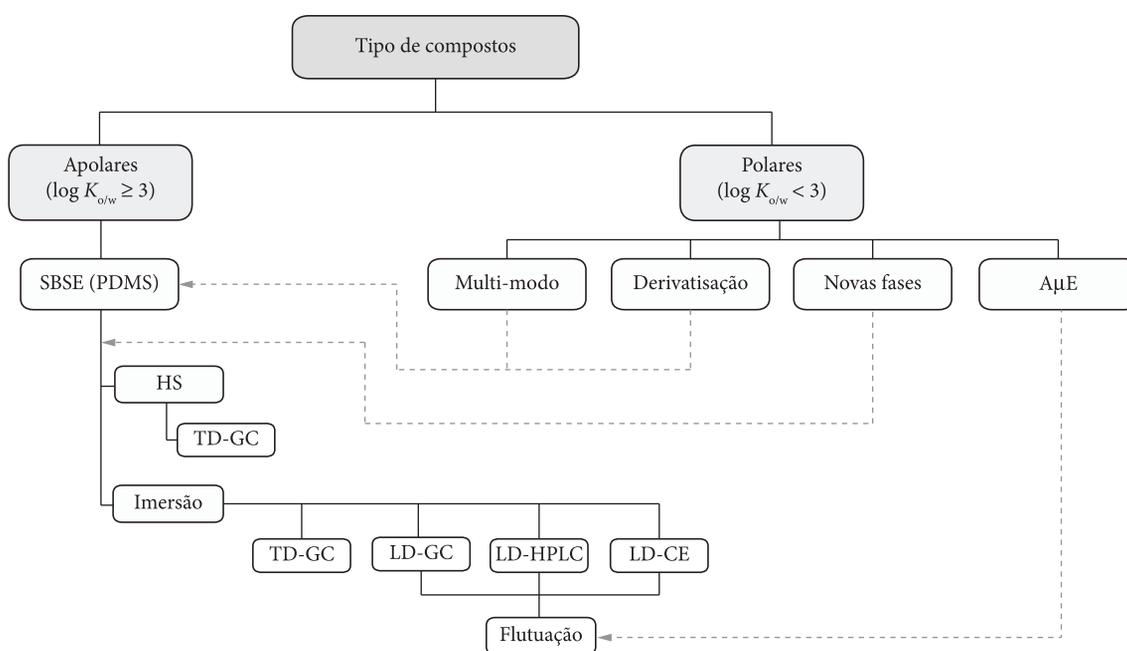


Figura 4 Diagrama guia que propõe a melhor estratégia analítica para aplicação da SBSE de acordo com as características de polaridade dos compostos alvo, o estado da arte e os sistemas instrumentais compatíveis^[10].

4 Conclusões

De entre os métodos baseados em sorção, a SBSE(PDMS) é, atualmente, uma das ferramentas analíticas mais bem estabelecidas, demonstrando grande capacidade de enriquecimento, notável desempenho, elevada sensibilidade e seletividade, fundamentalmente na análise vestigial de matrizes complexas. Esta técnica apresenta-se ainda como abordagem pouco dispendiosa, comparativamente com outras alternativas, de fácil implementação, exigindo pequeno volume de amostra e muito promissora na monitorização de compostos emergentes em diversas áreas científicas.

5 Agradecimentos

O autor agradece o suporte da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (PEst-OE/QUI/UI0100/2011).

Referências

- 1 Raynie DE. Modern Extraction Techniques. *Analytical Chemistry* 2010; 82(12):4911-4916. PMID:20481433. <http://dx.doi.org/10.1021/ac101223c>
- 2 Baltussen E, Cramers CA, Sandra PJF. Sorptive sample preparation - a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2002; 373(1-2):3-22. PMID:12012168. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-002-1266-2>
- 3 Liska I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis - historical development and overview. *Journal of Chromatography A* 2000; 885(1-2):3-16. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01144-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01144-9)
- 4 Abdel-Rehim M. Recent advances in microextraction by packed sorbent for bioanalysis. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217(16):2569-2580. PMID:19811788. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.09.053>
- 5 Arthur CL, Pawlizyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* 1990; 62(19):2145-2148. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00218a019>
- 6 Baltussen E, Sandra P, David F, Cramers CA. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *Journal of Microcolumn Separations* 1999; 11(10):737-747. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-667X\(1999\)11:10<737::AID-MCS7>3.0.CO;2-4](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1520-667X(1999)11:10<737::AID-MCS7>3.0.CO;2-4)
- 7 David F, Sandra P. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *Journal of Chromatography A* 2007; 1152(1-2):54-69. PMID:17239895. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.032>
- 8 Sánchez-Rojas F, Bosch-Ojeda C, Cano-Pavón JM. A Review of Stir Bar Sorptive Extraction. *Chromatographia* 2008; 69(Suppl. 1):S79-94. <http://dx.doi.org/10.1365/s10337-008-0687-2>
- 9 Lanças FM, Queiroz MEC, Grossi P, Olivares IRB. Recent developments and applications of stir bar sorptive extraction. *Journal of Separation Science* 2009; 32(5-6):813-824. PMID:19278005. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.200800669>
- 10 Nogueira JMF. Novel Sorption-Based Methodologies for Static Microextraction Analysis: A review on SBSE and related techniques. *Analytica Chimica Acta* 2012; 757:1-10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.10.033>
- 11 Prieto A, Basauri O, Rodil R, Usobiaga A, Fernández LA, Etxebarria N et al. Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217(16):2642-2666. PMID:20083248. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.051>
- 12 Serôdio P, Nogueira JMF. Multi-residue screening of endocrine disrupters chemicals in water samples by stir bar sorptive extraction-liquid desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry detection. *Analytica Chimica Acta* 2004; 517(1-2):21-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2004.04.045>
- 13 Popp P, Bauer C, Wennrich L. Application of stir bar sorptive extraction in combination with column liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Analytica Chimica Acta* 2001; 436(1):1-9. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)00895-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00895-9)
- 14 Rosário P, Nogueira JMF. Combining stir bar sorptive extraction and MEKC for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in environmental and biological matrices. *Electrophoresis* 2006; 27(23):4694-4702. PMID:17136717. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.200600210>
- 15 Serôdio P, Cabral MS, Nogueira JMF. Use of experimental design in the optimization of stir bar sorptive extraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental matrices. *Journal of Chromatography A* 2007; 1141(2):259-270. PMID:17196215. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.011>

- 16 European Commission. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities* 1998; L330:32.
- 17 Woolfenden E. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air: Part 1: Sorbent-based air monitoring options. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217(16):2674-2684. PMID:20106481. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.042>
- 18 Seródio P, Nogueira JMF. Development of a stir-bar-sorptive extraction-liquid desorption-large-volume injection capillary gas chromatographic-mass spectrometric method for pyrethroid pesticides in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005; 382(4):1141-1151. PMID:15937663. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-005-3210-8>
- 19 Peñalver A, García V, Pocurull E, Borrull F, Marce RM. Stir bar sorptive extraction and large volume injection gas chromatography to determine a group of endocrine disrupters in water samples. *Journal of Chromatography A* 2003; 1007(1-2):1-9. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00933-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00933-6)
- 20 Lacorte S, Quintana J, Tauler R, Ventura F, Tovar-Sánchez A, Duarte, CM. Ultra-trace determination of Persistent Organic Pollutants in Arctic ice using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2009; 1216(49):8581-8589. PMID:19879587. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.029>
- 21 Alves RE, Nascimento AMD, Nogueira JMF. Characterization of the aroma profile of Madeira wine by sorptive extraction techniques. *Analytica Chimica Acta* 2005; 546(1):11-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.012>
- 22 Weldegergis BT, Tredoux AGJ, Crouch AM. Application of a Headspace Sorptive Extraction Method for the Analysis of Volatile Components in South African Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007; 55(21):8696-8702. PMID:17927151. <http://dx.doi.org/10.1021/jf071554p>
- 23 Barletta JY, Lima Gomes PCF, Santos-Neto AJ, Lanças FM. Development of a new stir bar sorptive extraction coating and its application for the determination of six pesticides in sugarcane juice. *Journal of Separation Science* 2011; 34(11):1317-1325. PMID:21548086. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201100096>
- 24 Pereira MB, Seródio P, Castro MJG, Nogueira JMF. Determination of organochlorine pesticides in vegetable matrices by stir bar sorptive extraction with liquid desorption and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry towards compliance with European Union directives. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217(1):119-126. PMID:19931087. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.076>
- 25 Madrera RR, Valles BS. Determination of Volatile Compounds in Apple Pomace by Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (SBSE-GC-MS). *Journal of Food Science* 2011; 76(9):C1326-C1334. PMID:22416695. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02406.x>
- 26 Soini HA, Bruce KE, Wiesler D, David F, Sandra P, Novotny M. Stir Bar Sorptive Extraction: A New Quantitative and Comprehensive Sampling Technique for Determination of Chemical Signal Profiles from Biological Media. *Journal of Chemical Ecology* 2005; 31(2):377-392. PMID:15856790. <http://dx.doi.org/10.1007/s10886-005-1347-8>
- 27 Chaves AR, Queiroz MEC. Extração sortiva em barra de agitação para análise de fármacos em fluidos biológicos. *Química Nova* 2008; 31(7):1814-1819. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000700037>
- 28 Neng NR, Cordeiro CAA, Freire AP, Nogueira JMF. Determination of glyoxal and methylglyoxal in environmental and biological matrices by stir bar sorptive extraction with *in-situ* derivatization. *Journal of Chromatography A* 2007; 1169(1-2):47-52. PMID:17888934. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.060>
- 29 Neng NR, Pinto ML, Pires J, Marcos PM, Nogueira JMF. Development, optimisation and application of polyurethane foams as new polymeric phases for stir bar sorptive extraction. *Journal of Chromatography A* 2007; 1171(1-2):8-14. PMID:17927992. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.033>
- 30 Lucena R. Extraction and stirring integrated techniques: examples and recent advances. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2012; 403(3):2213-2223. PMID:22354573. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-012-5826-9>
- 31 Neng NR, Silva ARM, Nogueira JMF. Adsorptive micro-extraction techniques - Novel analytical tools for trace levels of polar solutes in aqueous media. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217(47):7303-7310. PMID:20950811. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.09.048>

Recebido: 29/10/2012

Aceito: 07/11/2012