



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

# **FIBRAS PARA SPME (MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA) RECOBERTAS COM NOVOS ORMOSILS SOL-GEL**

**Dissertação de Mestrado**

**Autor: André Francisco Pivato Biajoli**

**Orientador: Prof. Dr. Fabio Augusto**

**fevereiro de 2008**

**Campinas – SP – Brasil**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP**

B47f Biajoli, André Francisco Pivato  
Fibras para SPME (Microextração em Fase Sólida)  
recobertas com novos ormosils sol-gel / André Francisco  
Pivato Biajoli. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Fabio Augusto.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. SPME. 2. Sol-gel. 3. Cromatografia, I. Augusto,  
Fabio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Química. III. Título.

**Título em inglês:** SPME (Solid Phase Microextraction) fibers coated with new sol-gel ormosils

**Palavras-chaves em inglês:** SPME, Sol-gel, Chromatography

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Analítica

**Banca examinadora:** Fabio Augusto (orientador), Isabel Cristina Sales Fontes Jardim (IQ-UNICAMP), Eduardo Carasek da Rocha (DQ-UFSC)

**Data de defesa:** 20/02/2008

## RESUMO

**TITULO:** FIBRAS PARA SPME (MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA) RECOBERTAS COM NOVOS ORMOSILS SOL-GEL.

**AUTOR:** André Francisco Pivato Biajoli

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Fabio Augusto

Este trabalho descreve a obtenção de fibras para microextração em fase sólida a partir do processo sol-gel utilizando-se 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) como precursor/modificador orgânico e polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH) como modificador orgânico. O material preparado foi caracterizado física e quimicamente através de espectroscopia de absorção no infravermelho e análise termogravimétrica. As fibras recobertas com este material foram avaliadas morfológicamente através de microscopia eletrônica de varredura e caracterizadas analiticamente através do estudo de seus perfis de extração e de dessorção, além de terem sido comparadas com fibras comerciais. Como resultados, verificou-se que os recobrimentos produzidos podem ser utilizados em temperaturas de até 300 °C e que estes apresentam uma morfologia irregular, aspecto favorável para dispositivos de SPME. O perfil de extração mostrou que a fibra possui tempos de equilíbrio rápidos para hidrocarbonetos aromáticos (da ordem de 5 min); o perfil de dessorção mostrou que, após 5 s de injeção, os mesmos analitos são completamente removidos do recobrimento. Comparada com fibras comerciais de poliacrilato (PA - polar) e PDMS (apolar), a fibra sol-gel apresentou melhores propriedades sortivas tanto no tocante a compostos polares (ácidos carboxílicos e álcoois) quanto a compostos de media polaridade (ésteres). A fibra sol-gel foi aplicada com sucesso em determinações quantitativas de clorofenóis em madeiras e águas.

## ABSTRACT

**TITLE:** SPME (SOLID PHASE MICROEXTRACTION) FIBERS COATED WITH NEW SOL-GEL ORMOSILS

This work describes the preparation of Solid Phase Microextraction Fibers through the sol-gel process using 3-aminopropyltrimethoxysilane as precursor/organic modifier and polydimethylsiloxane (PDMS) as organic modifier. The chemical and physical properties of the material obtained were studied through infrared absorption spectroscopy and thermogravimetric analysis. The morphology of the fibers obtained were evaluated by scanning electron microscopy; their analytical properties were studied through extraction and desorption profiles and also through comparison with commercial SPME fibers. As results, it was observed that the coatings prepared presented an irregular, rugged surface, desirable characteristics for SPME devices, and may be used up to 300 °C with no thermal decomposition. The extraction profile showed that the fiber allows fast equilibration times (in the order of 5 min) and fast desorption kinetics, with 5 s being needed for complete removal of extracted compounds from the fiber coating. Compared to commercial polyacrylate (PA, polar) and PDMS (apolar) fibers, the sol-gel fiber presented enhanced sorptive properties for polar compounds (carboxylic acids and alcohols) as well as for intermediate polarity ones (esters). The sol-gel fiber was successfully applied to quantitative determination of chlorophenols in wood and water.

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Prof. Fabio, por me receber e orientar quando me encontrava ainda na graduação;
- A todo o pessoal de suporte do IQ pela ajuda;
- A todos os meus amigos(as). Como, felizmente, vocês são muitos(as), furtar-me-ei de nomeá-los(las) aqui para que não haja o risco de esquecer alguém. Vocês sabem quem são;
- Aos meus pais e minha irmã, em cuja companhia sempre encontro conforto e companheirismo.

*And in the end the love you take is equal to the love you make*  
(Lennon / McCartney)

## **CURRICULUM VITAE**

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

Bacharel em Comunicação Social (Jornalismo) – Pontifícia Universidade Católica de Campinas, PUCCAMP, Campinas, SP, 2001

Bacharel em Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP, 2006

### **INICIAÇÃO CIENTÍFICA**

Materiais para extração em fase sólida baseados em polidimetilsiloxano. IQ- Unicamp, 2004-2005.

### **TRABALHOS CIENTÍFICOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS**

- BIAJOLI, A.F.P. e AUGUSTO, F. Aminopropiltrimetoxissilano como novo precursor sol-gel no preparo de fibras para microextração em fase sólida. In: 30<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP.
- BIAJOLI, A.F.P. e AUGUSTO, F. Aminopropyltrimethoxysilane as a new sol-gel precursor for solid-phase microextraction fibers. In: 29<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Gas Chromatography, 2006, Riva Del Garda, Itália.
- BIAJOLI, A.F.P.; PILAU, E.J.; SILVA, A.B.M; PEDROSO, M.P. e AUGUSTO, F. Blends of sol-gel organically modified silica and silicon elastomer for stir bar sorptive extraction (SBSE) devices. In: Ninth International Symposium on Advances in Extraction Technologies, 2007, Alesund, Noruega.
- PEDROSO, M.P.; SILVA, A.B.M; AUGUSTO, F; BIAJOLI, A.F.P. e PILAU, E.J. Identificação dos Voláteis de Abacaxi (*Ananas comosus*) fresco e

desidratado por HS-SPME convencional e dinâmico. In: 30ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP.

## **PUBLICAÇÕES**

### *Capítulo de livro*

- BIAJOLI, A.F.P.; SILVA, R.G.C.; AUGUSTO, F.; FIDELIS, C.H.V.; OLIVEIRA, A.M. Chapter V: Extraction and pre-concentration techniques for chromatographic analysis. In: Marco Aurélio Zezzi Arruda (Org.). Trends in Sample Preparation: Nova Science Publishers, 2006, p.137

### *Artigo Científico*

- BIAJOLI, A.F.P. e AUGUSTO, F. Preparation and characterization of solid phase microextraction fibers coated with sol-gel aminopropylsilica modified with aminopropyltrimethoxysilane, *aceito*, Analytical Letters.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIACÕES,	xii
LISTA DE FIGURAS,	xiii
LISTA DE TABELAS,	xvii
1. Introdução,	1
2. Objetivos,	4
3. Revisão Bibliográfica,	5.
3.1 Técnicas de Preparo de Amostra,	5
3.2 Microextração em Fase Sólida,	8
3.2.1 Princípios de Operação de SPME,	10
3.2.2 Mecanismos de Extração em SPME,	13
3.2.3 Aspectos que Influenciam a Eficiência de Extração,	14
a) Força iônica,	14
b) pH da amostra,	15
c) Agitação da amostra,	16
d) Temperatura de extração,	17
e) Tipo de recobrimento,	18
4. O Processo Sol-Gel,	23
5. Fibras Obtidas via Processo Sol-Gel,	26
6. SPME acoplada a Espectrometria de Massas ( <i>Fiber Introduction Mass Spectrometry</i> , FIMS),	29
7. Parte Experimental,	31
7.1 Reagentes e Padrões,	31
7.2 Materiais,	31
7.3 Instrumental,	32
7.4 Métodos,	32
7.4.1 Preparo das Fibras Sol-Gel APTMS/PDMS,	32
7.4.2 Caracterização Analítica das Fibras Sol-Gel APTMS/PDMS,	34
7.4.2.1 Cinéticas de Extração e Dessorção,	34

7.4.2.2	Comparação da Fibra Sol-Gel APTMS/PDMS com Fibras Comerciais de SPME,	34
7.4.2.3	Avaliação do Processo de Capeamento ( <i>end-capping</i> ) das Fibras Produzidas,	35
7.4.2.4	Aplicação da Fibra Sol-Gel APTMS/PDMS na Análise de Contaminantes em Madeira e Água,	36
8.	Resultados e Discussão,	38
8.1	Caracterização Química e Morfológica dos Recobrimentos,	38
8.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura,	38
8.1.2	Comportamento Térmico,	39
8.1.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho,	42
8.2	Preparo das Fibras Sol-Gel APTMS/PDMS,	43
8.3	Caracterização Analítica das Fibras Sol-Gel APTMS/PDMS,	45
8.3.1	Cinéticas de Extração e Dessorção,	45
8.3.2	Comparação da Fibra Sol-Gel APTMS/PDMS com Fibras Comerciais de SPME,	48
8.3.3	Avaliação do Processo de Capeamento das Fibras Produzidas,	50
8.3.4	Aplicação da Fibra Sol-Gel APTMS/PDMS na Análise de Contaminantes em Madeira e Água,	53
9.	Conclusões,	58
10.	Referências,	60

## LISTA DE ABREVIACOES

- SPME = Solid-Phase Microextraction, Microextração em Fase Sólida
- PDMS = Polidimetilsiloxano
- PA = Poliacrilato
- DVB = Divinilbenzeno
- LLE = Liquid-liquid Extraction, Extração Líquido-Líquido
- MALDI = Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, Ionização/Dessorção de Matriz Assistida por Laser
- SPE = Solid Phase Extraction, Extração em Fase Sólida
- LPME = Liquid Phase Microextraction, Microextração em Fase Líquida
- PEG = Poli(etilenoglicol)
- TR = Templated Resin
- SPME-GC = SPME-Gas Chromatography, Microextração em Fase Sólida acoplada a Cromatografia Gasosa
- PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- MTMS = Metiltrimetoxissilano
- BTEX = Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e o-Xileno
- FIMS = Fiber Extraction Mass Spectrometry, SPME acoplada a Espectrometria de Massas
- APTMS = Aminopropiltrimetoxissilano
- TMMS = Trimetilmetoxissilano
- TFA = Trifluoroacetic Acid, . cido Trifluoroacético
- 43CP = 4-cloro 3-metilfenol
- 2CP = 2-clorofenol
- 246CP = 2,4,6-triclorofenol
- PCP = Pentaclorofenol
- As<sub>10</sub> = Fator de Assimetria a 10% da altura do pico
- w<sub>h</sub> = largura do pico na base

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Operação de SPME: (a) extração dos analitos pela fibra; (b) exposição da fibra ao injetor aquecido de um cromatografo a gás para dessorcao térmica, 8

**Figura 2.** Representação de um *holder* (aplicador) para SPME, com a fibra retraída (acima) e exposta (desenho inferior), 9

**Figura 3.** Modos de operação de SPME: extração direta (esquerda) e extração pelo *headspace* (direita), 10

**Figura 4.** Extração de terpenóis com uma fibra de PDMS-DVB. Adaptada de [6], 12

**Figura 5.** Exemplo de competição entre analitos e os sítios adsortivos de uma fibra de PDMS-DVB. Adaptada de [7], 14

**Figura 6.** Efeito da adição de um eletrólito forte ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à amostra. Adaptada de [9], 15

**Figura 7.** Efeito do pH sobre a extração de compostos ácidos. Notar que, em pH básico, a extração cai drasticamente porque os ácidos encontram-se desprotonados. Adaptada de [10], 16

**Figura 8.** Perfis de extração para  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de benzeno em água com (A) agitação magnética a 2500 rpm, (B) 1800 rpm, (C) 400 rpm e (D) sem agitação. Adaptada de [11], 17

**Figura 9.** Superfície de resposta para extração de clorofórmio (a) e bromofórmio (b) em função da força iônica e da temperatura da amostra. Adaptada de [12], 18

**Figura 10.** Cromatogramas de compostos voláteis extraídos de liquor de cupuaçu. Adaptada de [13], 20

**Figura 11.** Reações envolvidas no processo sol-gel. Esta figura é apenas uma idealização; todas as reações mostradas podem ocorrer simultaneamente, 23

**Figura 12.** Ancoramento químico entre um *ormosil* e uma superfície de sílica, 25

**Figura 13.** Ilustração da exposição de uma fibra de SPME aos filamentos de um espectrômetro de massas, 30

**Figura 14.** Estrutura química dos reagentes utilizados no processo sol-gel. APTMS: aminopropiltrimetoxissilano; MTMS: metiltrimetoxissilano; TMMS: trimetilmetoxissilano; TFA: ácido trifluoroacético; PDMS-OH: polidimetilsiloxano hidroxiterminado, 33

**Figura 15.** Imagens de microscopia eletrônica da fibra APTMS. Esquerda: fibra recoberta, 600×; direita: fibra nua, 800×, 38

**Figura 16.** Imagem de microscopia eletrônica da fibra APTMS. Ampliação de 10.000×, 39

**Figura 17.** Curvas de TGA (linhas contínuas) e suas derivadas (pontilhadas) dos *ormosils* APTMS/PDMS e APTMS, 41

**Figura 18.** Espectro de absorção no infravermelho do *ormosil* APTMS, 42

**Figura 19.** Parte superior: branco da fibra sol-gel APTMS/PDMS. Parte inferior: Cromatograma de GC-FID típico obtido com a fibra sol-gel APTMS/PDMS em extração de BTEX. Coluna cromatográfica: HP-50 (50 % dimetilsiloxano e 50% difenilsiloxano; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm); gás de arraste: He (1 mL min<sup>-1</sup>). Programação do forno: 2 min a 40°C (2 min); aquecimento a 7°C min<sup>-1</sup> → 110°C. Injetor: 260°C; detector: 290°C (FID). B = benzeno; T = tolueno; E = etilbenzeno e X = o-xileno, 46

**Figura 20.** Perfil de extração da fibra sol-gel APTMS, 47

**Figura 21.** Perfil de dessorção da fibra sol-gel APTMS, 47

**Figura 22.** Cromatogramas obtidos na análise do *headspace* de uma cerveja pilsen por GC-MS usando-se três tipos diferentes de fibra para SPME. Analitos: (1) acetato de etila; (2) ácido acético; (3) 3-metil 1-butanol; (4) acetato de 3-metil butila; (5) ácido enântico (C<sub>7</sub>); (6) caproato de etila.; (7) ácido caprílico; (8) caprilato de etila; (9) álcool feniletílico. Coluna cromatográfica: HP-50 (50 % dimetilsiloxano e 50% difenilsiloxano; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm); gás de arraste: He (1 mL min<sup>-1</sup>); forno: 2 min a 40 °C (2 min); aquecimento a 10 °C min<sup>-1</sup> → 140 °C; aquecimento a 7 °C min<sup>-1</sup> → 250 °C. Detecção por espectrometria de massas, 49

**Figura 23.** Cromatogramas expandidos da figura 22, 50

**Figura 24.** Comparação de cromatogramas obtidos com uma fibra capeada (cromatograma inferior) e não-capeada. (1): 2-octanona; (2): 1-octanol. Programação do forno: 60 °C; aquecimento a 15 °C min<sup>-1</sup> → 150 °C; temperatura do injetor: 220 °C; temperatura do detector (FID), 300 °C. Gás de arraste: He (1 mL min<sup>-1</sup>); coluna cromatográfica: HP-5 (95 % dimetilsiloxano e 5% difenilsiloxano; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), 51

**Figura 25:** Perfil de extração dos clorofenóis (solução aquosa de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ; pH 1), 53

**Figura 26:** Análise SPME-FIMS (SIM; íon de  $m/z$  128 do 2CP). **A:** branco da fibra; **B:** análise de água pura; **C:** ponto da curva analítica ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ); **D:** recuperação de uma amostra de água dopada com  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de clorofenóis; **E:** análise da amostra de madeira, 54

**Figura 27.** Gráficos de resíduos das curvas analíticas dos clorofenóis. Os números acima dos pontos correspondem às concentrações dos padrões em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 56

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Recobrimentos comercialmente disponíveis para SPME, 19

**Tabela 2.** Bandas de absorção no IV observadas para o *ormosil* APTMS/PDMS, 43

**Tabela 3.** Características dos picos de 2-octanona e 1-octanol obtidos com fibra não-capeada e capeada, 52

**Tabela 4:** Curvas analíticas obtidas na análise de clorofenóis por SPME-FIMS. Faixa linear: 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 55

**Tabela 5:** Determinação de clorofenóis em madeiras de dormentes de estrada de ferro ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), 57

## 1. Introdução

Em um processo analítico, o preparo de amostra é uma das etapas mais importantes, fazendo-se necessário para a eliminação de interferentes, *clean-up* (limpeza) da amostra e pré-concentração de analitos, tornando a amostra compatível com o sistema analítico a ser empregado e possibilitando a obtenção de menores limites de detecção. Com o alto nível de automação e capacidade de processamento de dados atualmente disponíveis a um analista, o preparo de amostra tornou-se a etapa de maior demanda de tempo em um processo analítico, sendo, não raro, uma das maiores fontes de erros de uma determinação quantitativa.

A Microextração em Fase Sólida (SPME, *Solid Phase Microextraction*) é uma técnica que facilita em muito o preparo de amostras, podendo ser utilizada tanto no laboratório quanto no local de coleta das mesmas. Ela resume em um só passo extração, limpeza e pré-concentração, possibilitando grande economia de tempo. Seu princípio operacional baseia-se na sorção das espécies de interesse por um filme de material sorvente depositado sobre uma fibra de sílica fundida. A extração dos analitos dá-se pela afinidade dos mesmos pelo material sorvente; a quantidade extraída das espécies de interesse é função da constante de equilíbrio entre o recobrimento e o analito. Assim, a SPME é uma *técnica de equilíbrio*, ou seja, em condições ideais de extração, haverá um equilíbrio entre a amostra e o filme sorvente; a partir daí, a massa de analitos extraída pela fibra não mais aumentará. Fatores que influenciam as condições em que se dá este equilíbrio são temperatura de extração, pH e força iônica da amostra, velocidade de agitação da amostra, além das dimensões do filme de material sorvente (espessura e comprimento) e da natureza do material sorvente. Uma escolha apropriada do sorvente possibilita extrações seletivas; as dimensões do filme influenciarão o tempo requerido para a extração e a sensibilidade da mesma.

As fases sorventes de fibras de SPME comerciais consistem em materiais poliméricos puros como polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA) ou blendas poliméricas imobilizadas no substrato de sílica fundida como PDMS-divinilbenzeno (PDMS/DVB), Carboxen-PDMS e outros. No entanto, as fibras comerciais de SPME têm algumas limitações, como:

- muitas delas não podem ser diretamente expostas a solventes orgânicos, limitando severamente seu acoplamento à cromatografia líquida de alta eficiência e outras técnicas;
- a seletividade dos recobrimentos comerciais disponíveis é limitada, dificultando a análise de amostras complexas, e
- dependendo da aplicação, a vida média das fibras comerciais pode ser reduzida, encarecendo excessivamente seu uso em rotina analítica (cada fibra comercial custa cerca de R\$ 420,00).

Os aspectos citados acima tornam interessante a busca por novos recobrimentos que superem estas restrições. Diversas abordagens podem ser empregadas para o preparo de materiais sorventes em geral. Dentre elas, uma possibilidade é a chamada rota sol-gel, que consiste na hidrólise de um alcóxissilano (ou de um alcóxido metálico) na presença de outros compostos hidroxilados. A simples variação da natureza e concentração destes compostos hidroxilados e de condições de fácil controle, como temperatura e tempo de reação, podem produzir fases com propriedades sortivas diferenciadas e, não raro, de melhor desempenho quando comparadas às fibras comerciais. Assim, a química sol-gel tem sido amplamente utilizada para a síntese de novos materiais

sorventes, especialmente no recobrimento de fibras para SPME, e todas as limitações apresentadas pelas fibras comerciais têm sido, através deste método, contornadas.

## 2. Objetivos

- Preparar, através do processo sol-gel, recobrimentos para SPME baseados em 3-aminopropiltrimetoxissilano;
- Avaliar, por cromatografia gasosa, o comportamento analítico das fibras obtidas através da extração de hidrocarbonetos aromáticos e ácidos carboxílicos/ésteres correspondentes;
- Avaliar, por espectroscopia de absorção no infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura, as características químicas, físicas e morfológicas das fibras obtidas;
- Aplicar as fibras obtidas na determinação de clorofenóis em água e dormentes de madeira de estradas de ferro, fazendo uso da técnica de SPME acoplada a Espectrometria de Massas (*Fiber Introduction Mass Spectrometry*, FIMS)

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Técnicas de Preparo de Amostra

Além da remoção de interferentes e *clean up*, o preparo de amostra tem o objetivo de adequar os níveis de concentração dos analitos presentes na amostra com a detectabilidade e a sensibilidade da instrumentação analítica a ser utilizada nas etapas de separação, detecção e quantificação.

Uma das técnicas mais tradicionais de preparo de amostra é a extração líquido-líquido (LLE, *Liquid-Liquid extraction*). Nesta técnica, usa-se um solvente orgânico imiscível com água como fase extratora; os analitos hidrofóbicos sofrerão partição entre a fase aquosa e a fase orgânica, sendo transferidos à fase orgânica de acordo com sua afinidade por esta última. Um exemplo da aplicação desta técnica é a extração de polipeptídeos seguida por análise espectrométrica de massas através de Ionização/Dessorção de Matriz Assistida por Laser (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization* – MALDI) [1]. Entretanto, a LLE apresenta algumas limitações, como a necessidade do uso de grandes quantidades de solventes orgânicos ultrapuros e freqüentemente tóxicos, formação de emulsões e pré-concentração limitada.

A extração em fase sólida (SPE, *Solid Phase Extraction*) pode ser aplicada na análise de analitos de baixa/média volatilidade. Na SPE, a fase extratora é empacotada em seringas de plástico (um cartucho de SPE) e a amostra é percolada pelo cartucho, com os analitos ficando retidos na fase sólida de acordo com suas afinidades por ela. Feita a extração, os analitos são dessorvidos por um solvente apropriado, que deve remover quantitativamente os compostos aprisionados pela fase extratora. O extrato pode então ser analisado por

cromatografia gasosa [2] ou cromatografia líquida de alta eficiência [3]. Em comparação com a SPME, a SPE pode, não raro, atingir menores limites de detecção, uma vez que se trata de uma técnica exaustiva (os analitos são quantitativamente removidos da matriz). Entretanto, extrações por SPE podem incorrer em perda de analitos voláteis, além de consumirem mais tempo se comparadas a uma extração por SPME.

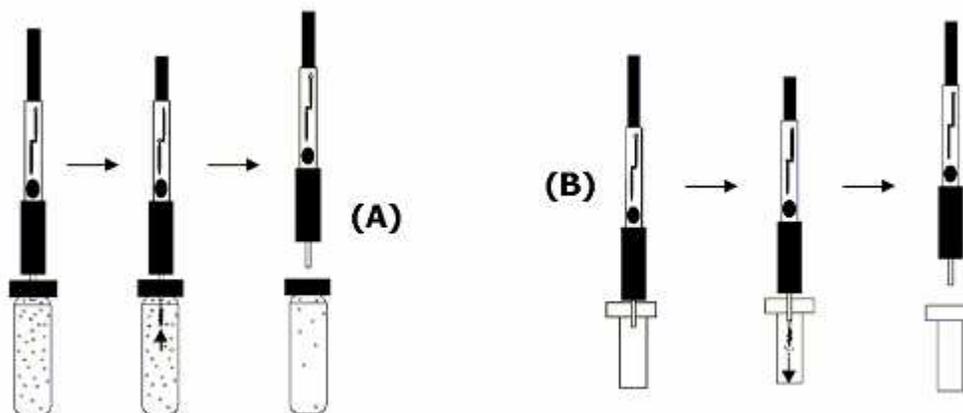
As técnicas de microextração foram criadas com o objetivo de contornar as desvantagens apresentadas pelas técnicas tradicionais, seguindo uma tendência de miniaturização dos métodos de amostragem: a Microextração em Fase Líquida (LPME, *Liquid Phase Microextraction*) foi introduzida por Jeannot *et al.* em 1996 [4]. Inicialmente, um dispositivo de LPME consistia em uma gota de solvente extrator imiscível com água suspensa na ponta da agulha de uma microsseringa de vidro. Com este dispositivo, as extrações podem ser feitas tanto por imersão direta quanto por exposição ao espaço confinante (*headspace*) do frasco que contém a amostra. Entretanto, há algumas desvantagens, como baixa resistência mecânica da gota em extrações diretas; em extrações pelo *headspace*, o solvente extrator pode se volatilizar. O uso de LPME dinâmica [5] supera estes problemas: nesta técnica, 1  $\mu$ L do solvente extrator é puxado com uma microsseringa de vidro, formando-se nas paredes internas desta um filme de fase extratora. Feito isso, a seringa é imersa na amostra, puxando-se 3  $\mu$ L da mesma e deixando-se a amostra em contato com o filme de solvente no interior da seringa por um determinado tempo (geralmente 2 s). A amostra é então retirada da seringa; este procedimento pode ser feito por repetidas vezes até que o filme extrator esteja enriquecido com os analitos de interesse. Outra maneira de se fazer uma extração por LPME é o uso de fibras porosas ocas [6]: neste processo, a fibra age como uma interface entre a amostra (a fase doadora) e o solvente orgânico (fase aceptora), evitando mistura das fases. A fibra, geralmente constituída de polipropileno, deve ser porosa, de modo que o solvente orgânico possa ser

imobilizado nas paredes da fibra para a transferência dos analitos para o interior desta. Quando o solvente imobilizado nas paredes da fibra e o solvente aprisionado no interior da mesma são iguais, tem-se uma LPME de duas fases. Entretanto, o solvente imobilizado na fibra pode ser diferente daquele aprisionado no seu interior, resultando em um sistema de três fases, uma alternativa bastante elegante para a extração de analitos com grupos ionizáveis. Assim, na extração de um analito básico, o pH da amostra é mantido em valores maiores que 7 para minimizar a solubilidade do mesmo na matriz aquosa. O solvente imobilizado na fibra irá transferir o analito em sua forma neutra para a fase aceptora no interior da fibra, que é mantida em pH ácido para a ionização do analito. Com isso, a solubilidade do analito no solvente orgânico imobilizado é minimizada, evitando sua volta à matriz.

Quando a fase extratora é constituída de um sólido, tem-se a chamada microextração em fase sólida, técnica que será discutida na seção seguinte.

### 3.2 Microextração em Fase Sólida

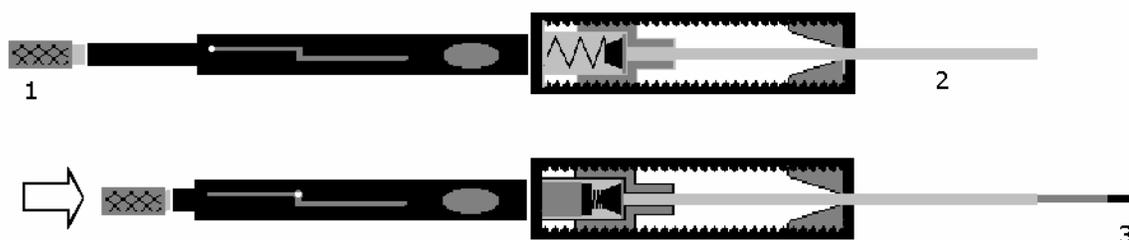
A Microextração em Fase Sólida foi desenvolvida por Arthur e Pawliszyn [6] como uma alternativa às técnicas convencionais de extração. Ao contrário da extração líquido-líquido, a SPME não necessita de grandes quantidades de solventes orgânicos normalmente tóxicos e, em comparação à extração em fase sólida, a SPME tem as vantagens de minimizar a perda de analitos voláteis e de exigir amostras pouco volumosas. Em SPME, uma fibra recoberta com a fase extratora é exposta à amostra (ou ao seu *headspace*), extraindo os compostos a se analisar (Figura 1). Decorrido o tempo de extração, a fibra é retirada do frasco que contém a amostra e inserida no injetor quente de um cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente desorvidos da fibra e carregados para a coluna cromatográfica.



**Figura 1.** Operação de SPME: (A) extração dos analitos pela fibra; (B) exposição da fibra ao injetor aquecido de um cromatógrafo a gás para dessorção térmica.

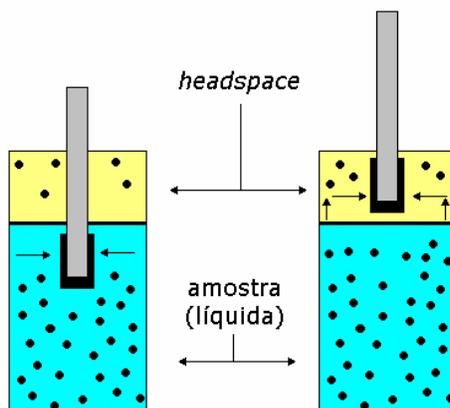
O dispositivo de SPME inicialmente montado por Pawliszyn [6] consistia de uma fibra de sílica fundida recoberta com uma camada de PDMS. Esta fibra era então conectada à haste de uma microsseringa de vidro convencional, com a

agulha da mesma atuando como proteção da fibra. Posteriormente, um *holder* (aplicador) foi desenvolvido, sendo desde então universalmente utilizado (Figura 2):



**Figura 2.** Representação de um *holder* (aplicador) para SPME, com a fibra retraída (acima) e exposta (desenho inferior).

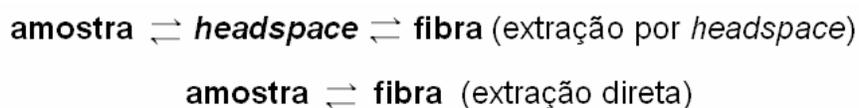
A parte superior da Figura 2 mostra a fibra recolhida no tubo hipodérmico (2). Para que se exponha a fibra, perfura-se, com este tubo, o septo de silicone do frasco contendo a amostra. Após isso, pressiona-se o êmbolo (1), de modo a se expor a fibra (3) para a extração. Há dois modos de se fazer uma extração via SPME: um deles é o modo de extração direta, onde a fibra extratora é mergulhada diretamente em uma amostra líquida. Este modo é indicado quando os analitos de interesse são pouco voláteis; a desvantagem é a possibilidade de sorção de interferentes e de compostos de alta massa molecular que possam causar efeito de memória e/ou encurtar a vida útil da fibra. Amostras muito ácidas ou básicas também podem prejudicar a fibra. O outro modo, conhecido como extração pelo *headspace*, consiste em expor a fibra somente ao ar confinado no frasco que contém a amostra. Neste modo, os analitos passam para a fase de vapor e são ali extraídos pela fibra. A extração por *headspace* é indicada para a análise de compostos de média a alta volatilidade, tendo a vantagem de poupar a fibra de exposição a possíveis interferentes e compostos prejudiciais à integridade da fase extratora.



**Figura 3.** Modos de operação de SPME: extração direta (esquerda) e extração pelo *headspace* (direita).

### 3.2.1 Princípios de operação de SPME

O princípio de operação da SPME é a distribuição do(s) analito(s) entre a fase extratora, o *headspace* (em extrações por este modo) e a amostra. Assim, uma extração por SPME é governada pelas constantes de equilíbrio abaixo:



Se, no início de uma extração, tem-se um volume  $V_a$  de amostra contendo um analito em uma concentração inicial  $C_0$ , a massa de analito extraída, uma vez estabelecido o equilíbrio, será dada pela expressão

$$n = \frac{(K_{fh} K_{ha} V_f C_0 V_a)}{K_{fh} K_{ha} V_f + K_{ha} V_h + V_a} \quad (\text{extração por } \textit{headspace}) \quad (1)$$

onde  $K_{fh}$  representa a constante de distribuição entre o *headspace* e a fibra e  $K_{ha}$  a constante de distribuição entre a amostra e o *headspace*;  $V_h$  é o volume do *headspace* e  $V_f$  o volume do recobrimento da fibra. Para extrações no modo direto, assumindo-se que não há *headspace*, a equação 1 fica com a forma

$$n = \frac{K_{fa} V_f C_0 V_a}{K_{fa} V_f + V_a} \quad (\text{extração direta}) \quad (2)$$

O volume de amostra (da ordem de mililitros) é muito maior que o volume de um recobrimento de SPME, que, tipicamente, é da ordem de microlitros ( $V_a \gg K_{fa} V_f$ ). A equação 2 reduz-se, desta forma, a

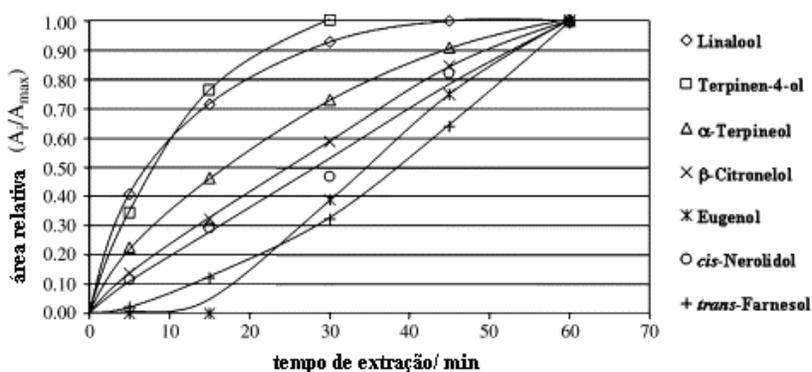
$$n = K_{fa} V_f C_0 \quad (3)$$

Um aspecto interessante da equação (3) é o fato de, em extrações diretas, a quantidade extraída do analito não depender do volume da amostra processada, possibilitando o uso de amostras de pequeno volume. As equações (1), (2) e (3) também indicam que, em última instância, a eficiência da extração é função da constante de distribuição  $k_{fa}$ . Este parâmetro é característico de uma fase extratora e indica as seletividades dos recobrimentos e suas propriedades. A sensibilidade do método é determinada pelo volume do recobrimento, que também determina o tempo de equilíbrio:

$$t_e = \frac{L_f^2}{2D_f} \quad (4)$$

onde  $t_e$  é o tempo de equilíbrio,  $L_f$  a espessura do filme e  $D_f$  o coeficiente de difusão do analito na camada polimérica. Assim, vê-se que, quanto mais espesso o filme sorvente, mais tempo será necessário para se chegar ao equilíbrio. Por outro lado, quanto maior o coeficiente de difusão do(s) analito(s) na fase extratora, mais rápido este equilíbrio será atingido.

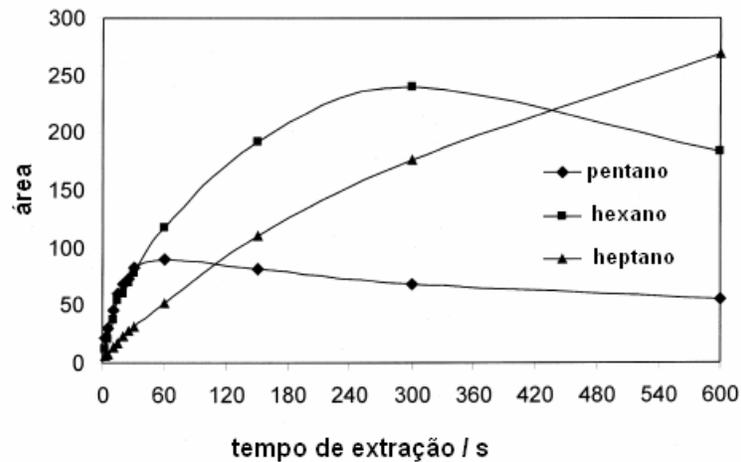
Outro aspecto importante da SPME é o fato de, uma vez estabelecido o equilíbrio, a massa extraída estar maximizada, ficando constante a partir daí. Na Figura 4, vê-se que compostos mais voláteis extraídos pelo *headspace* entram em equilíbrio com o recobrimento da fibra mais rapidamente (terpinen-4-ol, ponto de ebulição de 212 °C, e linalol, ponto de ebulição de 199 °C), por passarem à fase de vapor com maior rapidez. Compostos mais pesados, como o terpineol (PE = 224 °C) e o eugenol (PE = 254 °C), requerem mais tempo de exposição à fibra para que o equilíbrio seja atingido, uma vez que suas pressões de vapor são menores.



**Figura 4.** Extração de terpenóis com uma fibra de PDMS-DVB. Adaptada de [8].

### 3.2.2 Mecanismos de Extração em SPME

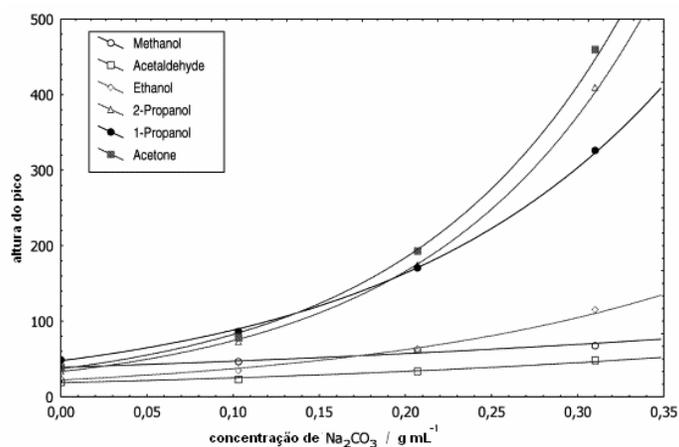
Uma extração por SPME pode ocorrer por dois mecanismos distintos: quando a fase extratora é constituída de um líquido, ou de um polímero sólido com temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, tem-se um processo de absorção, onde os analitos são solubilizados pelo recobrimento da fibra, sofrendo uma partição entre esta e a amostra; este processo ocorre com recobrimentos de PDMS e PA, por exemplo. Por outro lado, quando se tem um sólido poroso, a extração se dá por processos de adsorção, como em fibras que contêm carboxen como sorvente. Uma diferença marcante entre os processos de absorção e adsorção é a possibilidade de, neste último, ocorrer competição entre os analitos presentes em uma amostra. Sendo a adsorção um fenômeno meramente superficial, o número de sítios adsortivos é relativamente baixo, fazendo com que os analitos disputem entre si estes sítios. Geralmente, com tempos mais longos de extração, a adsorção de compostos mais pesados torna-se favorável em detrimento da extração de compostos mais leves. A Figura 5 ilustra esta tendência: com maiores tempos de extração, o n-heptano, por ser mais pesado que o n-hexano e o n-pentano, passa a ser extraído em maiores quantidades.



**Figura 5.** Exemplo de competição entre analitos e os sítios adsorptivos de uma fibra de PDMS-DVB. Adaptada de [11].

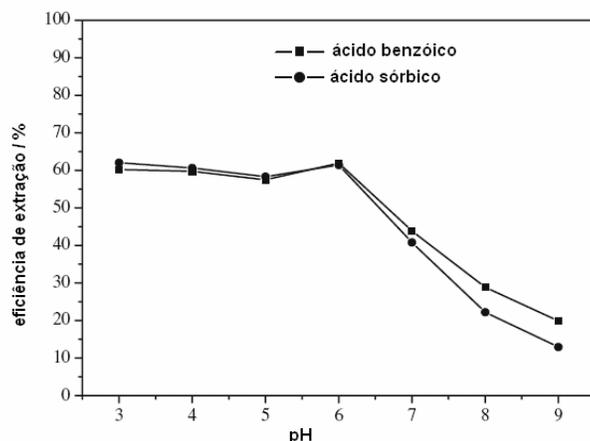
### 3.2.3 Aspectos que influenciam a eficiência de extração

a) *Força iônica.* Quanto à força iônica, tem-se que a adição de eletrólitos fortes à amostra minimiza a solubilidade de compostos pouco polares, forçando-os a passar à fase de vapor e/ou à fibra; este efeito pode ser observado na Figura 6, que mostra um drástico aumento na eficiência de extração de acetona, 2-propanol e 1-propanol com a adição de carbonato de sódio. Entretanto, a adição de eletrólitos pode ser desfavorável para compostos muito polares e/ou ionizados, uma vez que sua atividade na solução aumenta com a força iônica [10]



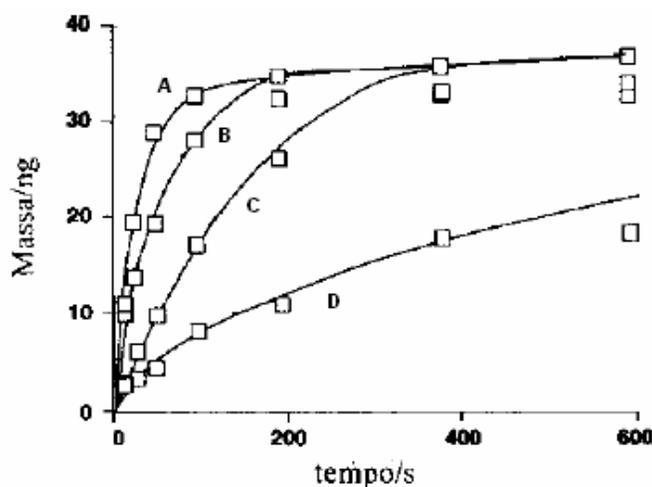
**Figura 6.** Efeito da adição de um eletrólito forte ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à amostra. Adaptada de [11].

*b) pH da amostra.* A influência do pH na extração de analitos básicos ou ácidos é bastante pronunciada: amostras ácidas fazem com que analitos básicos permaneçam em suas formas ionizadas, diminuindo sua volatilidade e sua afinidade pelos recobrimentos poliméricos; da mesma maneira, amostras básicas promovem a ionização de analitos ácidos, produzindo efeitos similares (Figura 7).



**Figura 7.** Efeito do pH sobre a extração de compostos ácidos. Notar que, em pH básico, a extração cai drasticamente porque os ácidos encontram-se desprotonados. Adaptada de [12].

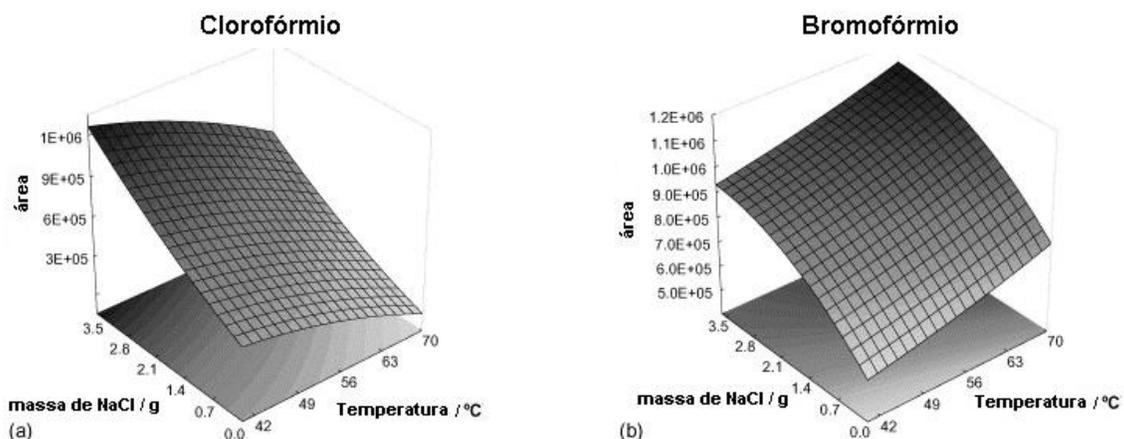
*c) Agitação da amostra.* A agitação da amostra influencia decisivamente o tempo de uma extração: ela facilita a difusão dos analitos, acelerando a transferência de massa e, conseqüentemente, tornando a extração mais rápida. A agitação magnética é a mais comumente utilizada. A Figura 8 mostra perfis de extração (massa extraída  $\times$  tempo de extração) do benzeno sob diferentes velocidades de agitação. A maior delas, 2500 rpm, faz com que o equilíbrio entre a fibra e a amostra seja atingido em um tempo menor; de maneira inversa, uma agitação de 400 rpm aumenta o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio. Sem agitação, vê-se que o equilíbrio seria atingido em tempos de extração muito altos. Deve-se notar, entretanto, que a agitação não aumenta a capacidade de extração da fibra; ela somente minimiza o tempo para que seja atingido o equilíbrio.



**Figura 8.** Perfis de extração para  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de benzeno em água com (A) agitação magnética a 2500 rpm, (B) 1800 rpm, (C) 400 rpm e (D) sem agitação. Adaptada de [13].

d) *Temperatura de extração.* Em extrações pelo *headspace*, o aquecimento da amostra pode ser vantajoso, uma vez que a pressão de vapor dos analitos torna-se maior, aumentando o valor de  $k_{ha}$  (equação 1). Entretanto, temperaturas mais altas diminuem a constante de distribuição dos analitos entre o *headspace* e o recobrimento ( $k_{hf}$ , equação 1), favorecendo a passagem dos analitos à fase de vapor. Portanto, o aumento da temperatura de uma extração pode melhorar a sensibilidade em relação a compostos mais pesados ao mesmo tempo em que prejudica a extração de compostos mais leves. Com isso, geralmente busca-se o melhor compromisso entre o aumento da extração de compostos pesados e a perda de sensibilidade na análise de compostos mais leves. A Figura 9, que mostra uma superfície de resposta relacionando a área com a força iônica e a temperatura em uma extração por *headspace* de trialeto de metila, ilustra bem esta tendência. No caso do clorofórmio, um aumento de temperatura prejudica a extração, uma vez que o ganho em volatilidade é suplantado pela diminuição da constante de distribuição entre o *headspace* e a fibra ( $k_{hf}$ ). Já para o bromofórmio, um haleto de alquila mais pesado que o clorofórmio, maiores temperaturas

aumentam a pressão de vapor deste composto sem que a  $k_{hf}$  diminua de maneira a prejudicar a extração.



**Figura 9.** Superfície de resposta para extração de clorofórmio (a) e bromofórmio (b) em função da força iônica e da temperatura da amostra. Adaptada de [14].

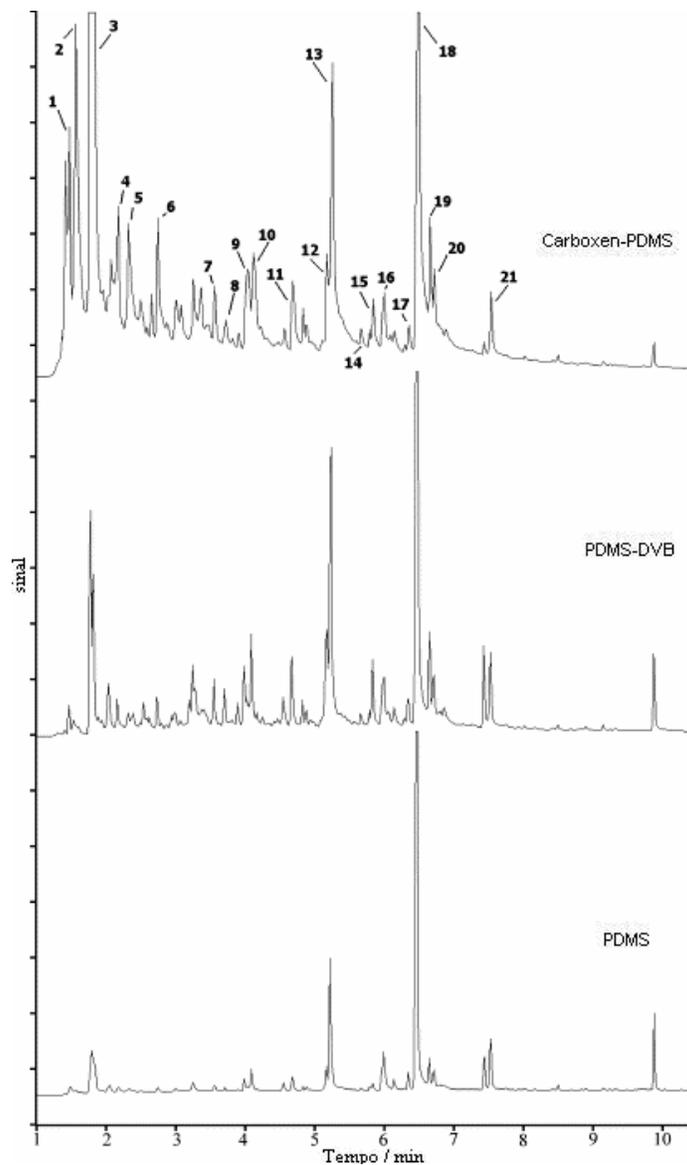
e) *Tipo de recobrimento.* Como já dito anteriormente, a eficiência de uma extração depende fortemente das constantes de distribuição dos analitos entre a amostra, o *headspace* (para extrações neste modo) e o recobrimento da fibra utilizada. Desta forma, a escolha apropriada da fibra é um parâmetro essencial. Alguns dos recobrimentos de SPME disponíveis comercialmente estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Recobrimentos comercialmente disponíveis para SPME

<b>Recobrimentos poliméricos puros: partição</b>		
<b>Sorvente</b>	<b>d<sub>f</sub> / μm</b>	<b>Aplicações típicas</b>
PDMS	70, 30, 100	apolares
Poliacrilato	85	semivoláteis, polares
<b>Dispersões de sólidos porosos em matrizes poliméricas: adsorção</b>		
PDMS / DVB	60, 65	voláteis, nitro / aminas
Carbowax / DVB	65, 70	polares, álcoois
Carbowax / TR <sup>a</sup>	50	surfactantes
Carboxen / PDMS	75, 85	gases, compostos leves
Carbowax / PEG <sup>b</sup>	60	polares
Carbopack-Z	15	gases, compostos leves
DVB / Carboxen / PDMS	50, 30	compostos leves, polares

<sup>a</sup>: *templated resin*; <sup>b</sup>: *poli(etilenoglicol)*

Como mostra a Tabela 1, cada tipo de recobrimento tem características específicas, sendo indicado para uma determinada classe de analitos. A Figura 10, retirada de [15], mostra como diferentes tipos de fibras podem fornecer cromatogramas diferentes. Ali são mostrados cromatogramas de extrações por SPME de compostos voláteis encontrados em liquor de cupuaçu: vê-se que a presença de sólidos porosos (alternativamente Carboxen ou DVB) em uma matriz de PDMS melhorou sensivelmente a extração. Uma fibra de PDMS puro mostrou pouca afinidade pelos compostos de média/alta polaridade da amostra analisada; por outro lado, a incorporação de sólidos adsortivos aumentou sensivelmente a gama de compostos extraídos.



**Figura 10.** Cromatogramas de compostos voláteis extraídos de liquor de cupuaçu. Adaptada de [15].

A SPME é uma técnica bem estabelecida, encontrando-se trabalhos na literatura em determinações de herbicidas [16] e análise de alimentos [17]: exemplo deste último campo é o trabalho de Burbank e Qian [18], que determinaram compostos voláteis de enxofre em queijos do tipo Cheddar através de SPME acoplada com GC. Também por SPME-GC, Follador *et al* [19]

desenvolveram um método para detecção de cocaína no suor humano. Além das já mencionadas aplicações, pesquisas vêm sendo feitas na tentativa de se desenvolver um método de SPME que possa ser aplicado em matrizes biológicas [20].

Os dispositivos comerciais de SPME consistem em recobrimentos suportados em uma fibra de sílica fundida. Como não são quimicamente ligados à fibra, estes recobrimentos comerciais de SPME não são aplicáveis a situações que exijam exposição direta a solventes orgânicos (como, por exemplo, na cromatografia líquida de alta eficiência) ou a altas temperaturas. Estas limitações têm levado muitos grupos de pesquisa à produção de fibras através de diferentes abordagens.

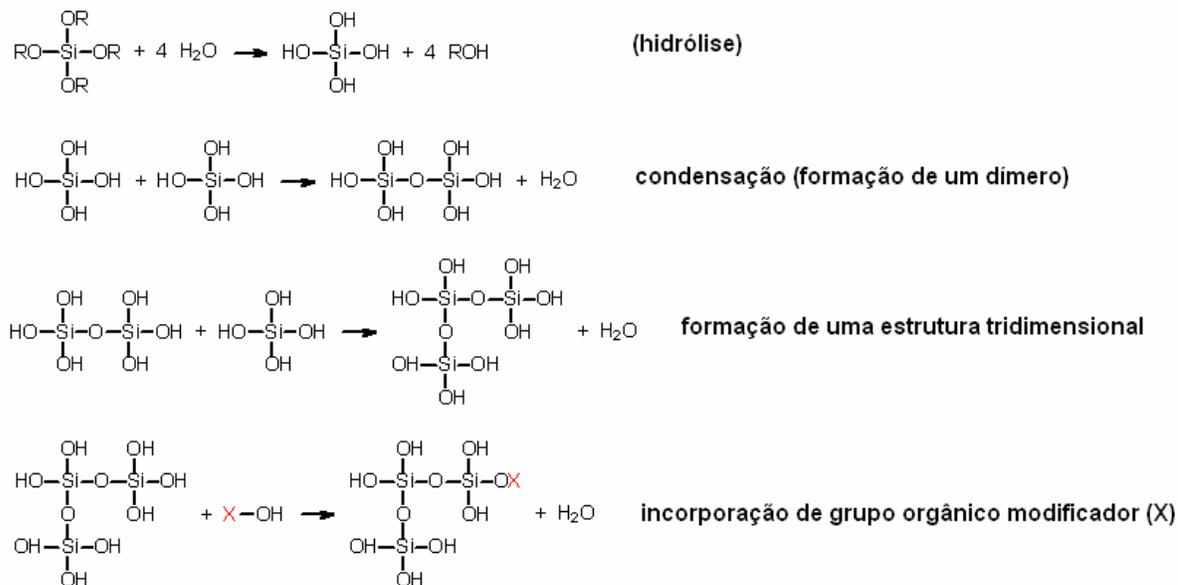
Recentes dispositivos para SPME têm sido obtidos a partir de métodos eletroquímicos. Djozan e Bahar [21] reportaram o recobrimento de um fio de ouro com polianilina (PANI); esta fibra foi usada com sucesso na determinação de álcoois alifáticos em concentrações da ordem de 15 a 74 ng mL<sup>-1</sup>. Minjia *et al* [22] utilizaram a mesma técnica para suportar um filme de PANI em uma fibra de aço para a determinação de aminas aromáticas com concentrações de até 0,019 ng mL<sup>-1</sup>. Mohammadi *et al* [23] imobilizaram em um fio de platina um filme de polipirrol dopado com sulfato de dodecila, também com técnicas eletroquímicas, obtendo bons resultados na análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), com limites de detecção variando de 0,05 a 0,16 ng mL<sup>-1</sup>. Através de outra abordagem, valendo-se de uma reação química entre um fio de cobre e uma solução de ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), Djozan e Amir-Zehni [24] produziram uma fibra de sulfeto de cobre com alto grau de porosidade.

Dentre todos os métodos utilizados no recobrimento de fibras para SPME, porém, o método sol-gel continua a ser o mais utilizado, quer por sua simplicidade, quer por seu baixo custo. Além disso, como a fase extratora é ligada

quimicamente ao suporte de sílica, dispositivos com maior tolerância a condições químicas (e. g., altos / baixos valores de pH e exposição a solventes orgânicos) e físicas (altas temperaturas) extremas são obtidos.

## 4. O processo sol-gel

O processo sol-gel é baseado na hidrólise (catalisada por ácido ou base) e policondensação simultâneas de alcóxidos de metais ou semi-metais, originando uma rede não-cristalina de silicatos (no caso de precursores de silício). Este processo pode ser separado em três etapas distintas: primeiramente, tem-se um *sol*, que é uma suspensão coloidal de oligômeros. Em seguida, forma-se um *gel*, onde estes oligômeros coloidais condensaram-se para a formação de um corpo macroscópico com o solvente aprisionado em seus poros. A remoção deste solvente por aquecimento ou condições supercríticas, secando por completo o gel, origina um *xerogel*. Do ponto de vista químico, o processo sol-gel pode ser descrito pelas seguintes etapas (Figura 11):

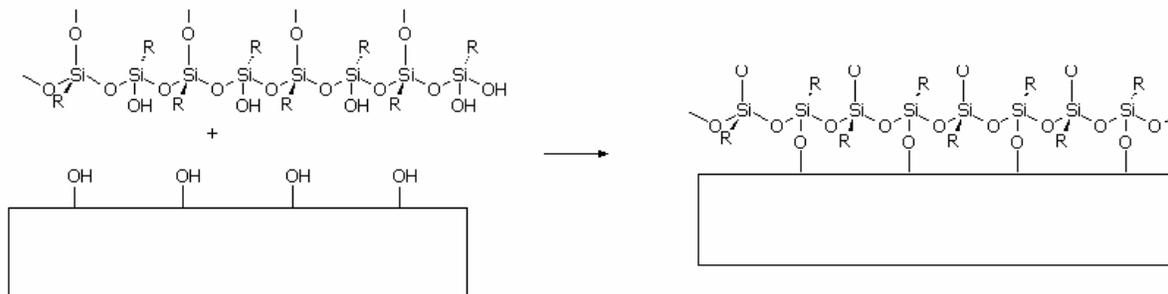


**Figura 11.** Reações envolvidas no processo sol-gel. Esta Figura é apenas uma idealização; todas as reações mostradas podem ocorrer simultaneamente.

O processo sol-gel é conhecido desde o século XIX [25], tendo se tornado uma alternativa atraente para a obtenção de materiais vítreos. O método tradicional de preparo de vidros (fundição e resfriamento) exige óxidos de alta pureza, como, por exemplo,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ . A purificação destes compostos, entretanto, é extremamente difícil, tornando-os muito caros. O processo sol-gel, por sua vez, também necessita de precursores de alta pureza – mas, como estes são líquidos, podem ser purificados por destilação, barateando o processo. Além disso, o processo sol-gel permite a obtenção de materiais vítreos a partir de condições reacionais suaves, como pressão e temperatura ambientes. Outra vantagem do processo sol-gel é a possibilidade de incorporação de grupos orgânicos (representados por **X** na Figura 11) ao material obtido, permitindo a obtenção de sílicas organicamente modificadas (*ormosils*, *organically modified silicas*) [26]. Esta última vantagem faz com que as características finais do material possam ser escolhidas pelo operador de acordo com suas necessidades, bastando apenas a introdução, no meio reacional, de compostos orgânicos (geralmente hidroxilados) que possam tomar parte da reação sol-gel.

O uso do processo sol-gel na obtenção de recobrimentos para SPME foi primeiramente reportado por Malik *et al.* [27], que utilizaram fibras de sílica fundida como substratos para ancoramento de um recobrimento de PDMS-MTMS (metiltrimetoxissilano). Uma vez que a superfície da sílica é recoberta com grupos hidroxila, o produto de uma reação sol-gel, que também possui hidroxilas terminais, pode se condensar com estas hidroxilas superficiais da sílica, formando um filme quimicamente ligado (Figura 12); assim, para se obter uma fibra de SPME recoberta com um xerogel, basta mergulhar uma fibra de sílica fundida previamente tratada no meio em que se dá a reação sol-gel. Em comparação com fibras comerciais, cujos sorventes são depositados fisicamente, um filme obtido pelo processo sol-gel resiste a temperaturas mais altas e à exposição a solventes orgânicos, graças às ligações químicas existentes entre o recobrimento e o

suporte. Outra vantagem é a obtenção de filmes altamente porosos, propiciando uma maior área superficial e, conseqüentemente, maiores eficiências de extração.



**Figura 12.** Ancoramento químico entre um *ormosil* e uma superfície de sílica.

## 5. Fibras obtidas via processo sol-gel

A partir das observações feitas por Malik e seu grupo, a atenção de numerosos grupos de pesquisa direcionou-se para o preparo de fibras de SPME pelo processo sol-gel. Até o presente momento, cerca de 38 trabalhos sobre o assunto foram publicados [28].

Como exemplo de preparo e aplicações de fibras para SPME baseadas no processo sol-gel, alguns trabalhos do Laboratório de Cromatografia Gasosa (LCG) da Unicamp podem ser citados: Lopes e Augusto [29] prepararam fibras altamente porosas de PDMS/PVA (álcool polivinílico), aplicando-as com sucesso em determinação por GC de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno) e de bifenilas policloradas (PCB). Silva e Augusto [30] obtiveram fibras de PDMS e Carbowax 20M. Em se comparando as fibras de Carbowax/PDMS com fibras comerciais de PDMS, foram observados não só tempos de equilíbrio mais curtos como também uma melhor eficiência de extração de BTEX.

Além disso, pode-se também citar o trabalho de Liu *et al* [31], que, a partir de um processo sol-gel, produziram um recobrimento baseado em metacrilato de 3-(trimetoxissilil)propila e óleo de silicone hidroxiterminado. A fibra obtida apresentou grande estabilidade térmica e longo tempo de vida, tendo sido aplicada na análise de aromas de cerveja. Foram obtidos, para cerca de dezenove compostos voláteis presentes nas cervejas analisadas, valores de estimativa de desvio padrão relativo menores que 10% (n=5) e limites de detecção da ordem de 10 ng mL<sup>-1</sup>, além de amplas faixas lineares. Outro exemplo é a pesquisa de Cai *et al* [32], que determinaram pesticidas organoclorados em chás chineses através da produção de recobrimentos de polifenilmetoxissilano (PPMS). Comparadas com as fibras comerciais de PDMS, as novas fibras produzidas apresentaram maior seletividade para os compostos-alvo e maior estabilidade térmica (350 °C). O

limite de detecção ficou abaixo de  $0,081 \text{ ng mL}^{-1}$ ; a estimativa do desvio padrão relativo foi da ordem de 16%.

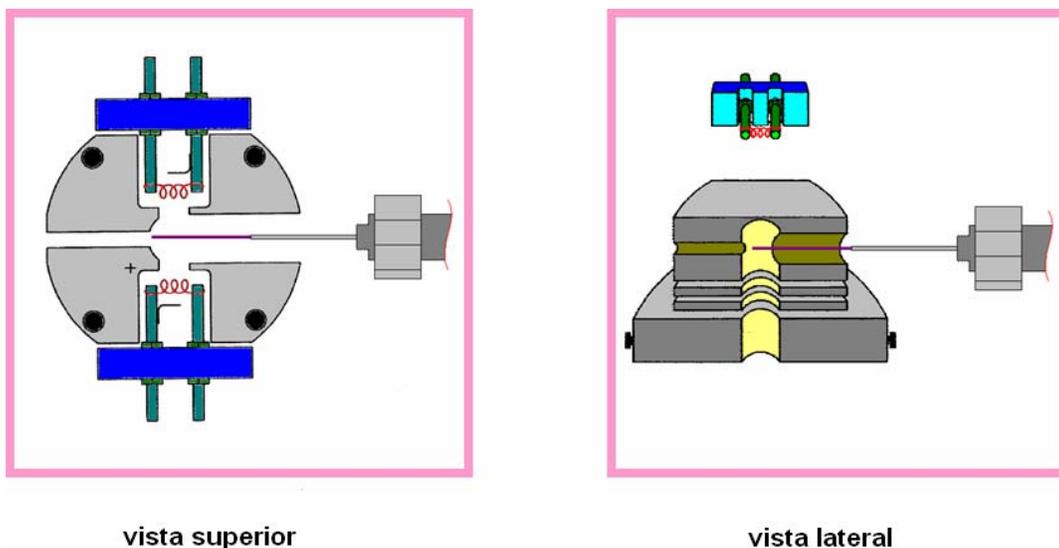
Também através da química sol-gel, Liu *et al* [33] desenvolveram três tipos de copolímeros, copoli(acrilato de metila/óleo de silicone hidroxi-terminado) (MA/OH-TSO), copoli(metacrilado de metila/óleo de silicone hidroxi-terminado) (MMA/OH-TSO) e copoli(metacrilato de butila/óleo de silicone hidroxi-terminado) (BMA/OH-TSO). Os recobrimentos obtidos foram aplicados na análise de sulfeto de 2-cloroetil etila (CEES), composto similar ao agente químico mostarda, em amostras de solo. Estudaram-se as três fibras; aquela baseada em BMA/OH-TSO apresentou a maior seletividade. Comparadas às fibras comerciais, as fibras de BMA/OH-TSO apresentaram eficiências de extração muito maiores para o CEES, obtendo-se limites de detecção da ordem de  $2,7 \text{ ng g}^{-1}$ . O desvio padrão relativo foi de 2,19%; a faixa linear variou de  $0,1$  a  $10 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ . Cai *et al* [34] produziram um filme a base de éteres dibenzo-18-coroa-6 para determinação de aminas alifáticas em lagos e em urina humana. Comparadas às fibras comerciais de PDMS e PA, os recobrimentos de éteres coroa apresentaram maior seletividade e sensibilidade. Os limites de detecção ficaram abaixo de  $0,05 \text{ ng mL}^{-1}$  e o desvio padrão relativo foi menor que 6%. Yu *et al* [35] produziram um recobrimento de hidroxifulereno, tendo MTMS e OH-TSO como copolímeros. Comparadas aos dispositivos comerciais de PDMS, as novas fibras produzidas apresentaram excelentes propriedades extratoras na análise de PCB, apresentando limites de detecção da ordem de  $10^{-2} \text{ ng mL}^{-1}$ , além de desvios padrão relativos menores que 9% (n=6). Além do mais, as fibras produzidas mostraram-se estáveis termicamente até uma temperatura de  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ . Liu *et al* [36] produziram fibras baseadas em calixarenos e OH-TSO. Aplicadas em determinação de aminas alifáticas, as fibras produzidas neste trabalho apresentaram desvios padrão relativos menores que 4,9%; os limites de detecção variaram de  $0,19$  a  $39 \text{ ng mL}^{-1}$ . As fibras apresentaram boa resistência térmica até  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Além do uso de fibras de sílica como suportes para recobrimentos sol-gel, reportou-se na literatura o uso de ligas metálicas como suporte para tais recobrimentos, como Carasek *et al* [37]; que recobriram fibras de NiTi com ZrO e, finalmente, com polidimetilsiloxano, obtendo um recobrimento altamente poroso; além disso, materiais sol-gel para SPME podem ser obtidos não só a partir de alcóxidos de silício, mas também a partir de alcóxidos de metais como alumínio [38], zircônio [39] e titânio [40]. Ligas metálicas como suporte apresentam a vantagem de maior resistência mecânica se comparadas às frágeis fibras de sílica fundida comumente utilizadas; os recobrimentos baseados em alcóxidos metálicos não só resistem a valores mais extremos de pH se comparados aos recobrimentos baseados em compostos de silício, mas também apresentam melhores propriedades sortivas com relação a compostos polares devido à acidez de Lewis dos átomos metálicos utilizados.

## 6. SPME acoplada a Espectrometria de Massas (*Fiber Introduction Mass Spectrometry, FIMS*)

Determinações de compostos altamente básicos ou ácidos por cromatografia gasosa requerem, geralmente, uma etapa de derivatização: a interação destes analitos com as paredes de sílica da coluna capilar ou com outras superfícies ativas do cromatógrafo a gás deve ser minimizada; caso contrário, o cromatograma fornecerá picos com cauda, prejudicando a reprodutibilidade e diminuindo a detectabilidade. A derivatização envolve a substituição de um grupo ativo por grupos sem atividade adsorptiva; exemplos de agentes derivatizantes são anidrido acético [41] e compostos reativos de silício, como hexametildissilazano [42] e bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida [43]. O uso de agentes derivatizantes, entretanto, introduz mais uma etapa no processo analítico, aumentando o tempo de análise, além de ser mais uma fonte de erros.

Recentemente, Silva *et al* [44] desenvolveram uma técnica, chamada de Fiber Introduction Mass Spectrometry (FIMS), que acopla diretamente a SPME com Espectrometria de Massas, em que não há necessidade de separação cromatográfica. Na FIMS, a fibra de SPME é injetada diretamente no espectrômetro de massas, sendo exposta aos filamentos deste por meio de um *holder* (aplicador) apropriado, permitindo que os analitos sejam eficientemente dessorvidos e ionizados por impacto de elétrons (EI, *electron impact*) de 70 eV de energia. A exposição direta da fibra ao espectrômetro de massas reduz consideravelmente o tempo de análise, com os compostos de interesse sendo monitorados pelo método dos íons selecionados (SIM, *selected ions monitoring*); integrando-se os sinais destes íons no tempo, chega-se à área. Um esquema da injeção de uma fibra de SPME diretamente no espectrômetro de massas é mostrado na Figura 13:



**Figura 13.** Ilustração da exposição de uma fibra de SPME aos filamentos de um espectrômetro de massas.

Utilizando-se desta técnica, Silva *et al* [45] analisaram ftalatos em amostras de água mineral, alcançando limites de detecção de  $3,6 \text{ ng mL}^{-1}$  com uma fibra de PDMS-DVB. Também determinaram-se pesticidas em ervas da espécie *P. edulis* [46], obtendo-se limites de detecção na faixa de  $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$  a  $3,9 \text{ ng mL}^{-1}$  com o uso de uma fibra sol-gel PDMS/PVA, que apresentou boa resistência mecânica e química frente às severas condições de dessorção presentes na câmara de ionização (alto vácuo, impacto de elétrons, potencial) do espectrômetro de massas.

Neste trabalho, a técnica de FIMS foi utilizada na determinação de clorofenóis em águas e madeiras de dormentes de estrada de ferro. A fibra utilizada é descrita neste trabalho, que foi especialmente útil para avaliar a durabilidade da mesma frente às severas condições de dessorção acima mencionadas.

## 7. Parte experimental

### 7.1 Reagentes e padrões

Os reagentes sol-gel foram APTMS (Acros, New Jersey, USA), PDMS-OH (Aldrich, Milwaukee, USA), trimetilmimetiletoxissilano (TMMS, Fluka, Suíça), metiltrimetoxissilano (MTMS, Fluka, Suíça) e ácido trifluoroacético (TFA, Acros, New Jersey, USA). Para a caracterização analítica das fibras preparadas, foram utilizadas soluções-teste aquosas (com água destilada obtida da central de destilação do Instituto de Química) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno (Fluka, Buchs, Suíça). Na comparação da fibra sol-gel APTMS/PDMS com fibras comerciais de SPME, utilizou-se uma cerveja em lata do tipo Pilsen. O cloreto de sódio utilizado era de grau analítico (fabricante). Na comparação de fibras capeadas com não-capeadas utilizaram-se 2-octanona e 1-octanol (Merck, Darmstadt). Na aplicação da fibra APTMS/PDMS em análise de contaminantes em madeira e água, foram utilizados como padrões 4-cloro-3-metilfenol (43CP), 2-clorofenol (2CP), 2,4,6-triclorofenol (246CP) e pentaclorofenol (PCP) (Schuchardt, Alemanha).

### 7.2 Materiais

Foi utilizado um *holder* (aplicador) de SPME (Supelco, Bellefonte, Palo Alto, EUA). As fibras comerciais utilizadas foram de PDMS (30  $\mu\text{m}$ ) e PA (85  $\mu\text{m}$ ). Fibras ópticas (ABC-Xtal, Campinas, SP) foram usadas como suporte para os recobrimentos sol-gel. Para todas as extrações, foram utilizados frascos de vidro com tampas perfuradas para adaptação de septos de silicone (Supelco) e barras magnéticas de agitação.

## 7.3 Instrumental

Utilizou-se um cromatógrafo a gás Agilent 6890 equipado com detector por ionização em chama (FID) e injetor *split/splitless*. Hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>; empregou-se uma coluna HP-50 (50 % dimetilsiloxano e 50% difenilsiloxano; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), além de uma HP-5 (5% difenilsiloxano e 95% dimetilsiloxano, dimensões idênticas) para as separações. Análises por GC-MS foram realizadas em um equipamento Varian Saturn IV (ion trap) com coluna e gás de arraste idênticos. Acoplou-se SPME com espectrometria de massas através de um Espectrômetro de Massas Extrel (Pittsburgh, EUA) com um quadrupolo de alta transmissão de 3/4-in e uma fonte de EI/CI, cujos detalhes são fornecidos em [44].

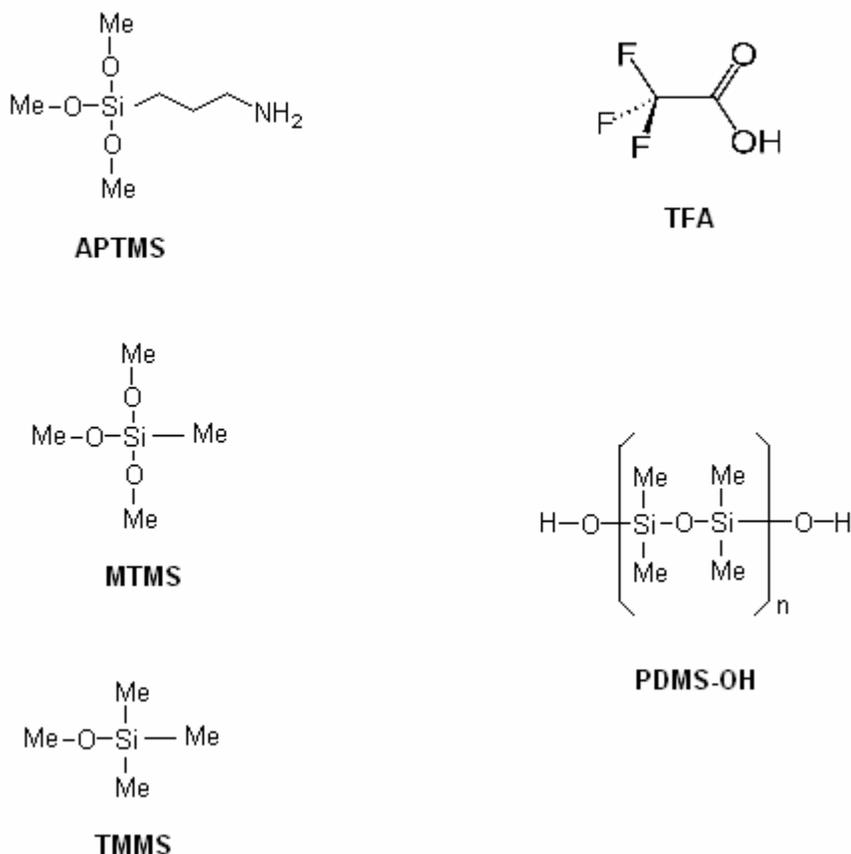
Para avaliação visual dos recobrimentos produzidos, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JSM – 6360LV (JEOL, Tóquio, Japão); espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, numa faixa de comprimentos de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, em um espectrômetro Bomem MB-102 FTIR (ABB, St. Laurent, Canada). Análises termogravimétricas do *ormosil* obtido foram feitas sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) em um aparelho 2050 Thermogravimetric Analyzer (TA Instruments, New Castle, DE), numa faixa de temperaturas de 30 a 1000 °C (taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>).

## 7.4 Métodos

### 7.4.1 Preparo das fibras sol-gel APTMS/PDMS

Dois centímetros de fibra óptica foram imersos por 3 h em ácido sulfúrico concentrado para a remoção de sua camada protetora de poliimida. Em seqüência, a fibra foi exposta por 1 h a uma solução aquosa (1 mol L<sup>-1</sup>) de NaOH.

Subseqüentemente, ela foi exposta a uma solução aquosa de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para remoção do excesso de base, lavada com água destilada, seca a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e guardada em dessecador antes de ser usada, conforme procedimento descrito em [29]. As estruturas químicas dos reagentes sol-gel utilizados estão mostradas na Figura 14.



**Figura 14.** Estrutura química dos reagentes utilizados no processo sol-gel. APTMS: aminopropiltrimetoxissilano; MTMS: metiltrimetoxissilano; TMMS: trimetilmetoxissilano; TFA: ácido trifluoroacético; PDMS-OH: polidimetilsiloxano hidroxí-terminado.

As reações sol-gel foram feitas em frascos de plástico de 3 mL, onde 300 mg de APTMS, 75 mg de MTMS, 150 mg de PDMS-OH e 125  $\mu\text{L}$  de TFA (com 5

% de água) foram adicionados. A mistura foi agitada por 2 min e a fibra mergulhada nela por 1 h. Este procedimento foi repetido por cinco vezes com soluções sol recém-preparadas para a obtenção de um filme espesso. A fibra recoberta foi então exposta a uma solução de metanol:MTMS (20:80, v/v) por 5 min para capeamento das hidroxilas superficiais. Finalmente, 1 cm da fibra foi inserido em um dispositivo comercial de SPME depois de removida a fibra original. A fibra produzida foi condicionada no injetor de um cromatógrafo a gás sob fluxo de nitrogênio por 1 h a 100 °C e por 6 h a 260 °C.

## **7.4.2 Caracterização analítica das fibras sol-gel APTMS/PDMS**

### **7.4.2.1 Cinéticas de extração e dessorção**

As condições cromatográficas utilizadas na análise por GC-FID foram as seguintes: injetor, 260 °C; detector, 290 °C. Programação do forno: 2 min a 40 °C e aquecimento até 110 °C a 7 °C min<sup>-1</sup>. A fibra foi exposta a 3 mL de amostra aquosa de BTEX (concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>) por tempos variando de 2,5 a 30 min. Um tempo ótimo de extração foi escolhido; a partir daí, obteve-se um perfil de dessorção, com tempos de exposição da fibra ao injetor em um intervalo de 5 a 60 s.

### **7.4.2.2 Comparação da fibra sol-gel APTMS/PDMS com fibras comerciais de SPME**

Escolheu-se cerveja como um dos objetos de estudo pelo fato deste produto possuir compostos analisáveis por *headspace*-SPME que abrangem uma ampla faixa de polaridade e pontos de ebulição. Isso possibilita uma melhor avaliação das propriedades sortivas da fibra sol-gel APTMS/PDMS, de maneira a se identificar quais as classes de compostos aos quais esta fibra apresenta maior

afinidade.

Além da fibra sol-gel APTMS/PDMS, avaliaram-se, para fins de comparação, fibras comerciais de PDMS (30  $\mu\text{m}$ ) e PA. Utilizou-se uma cerveja pilsen em lata. A cerveja foi previamente degaseificada por 20 min em um aparelho de ultrassom. A um frasco de vidro, adicionaram-se 15 mL de cerveja, 1,5 g de NaCl e uma barra magnética. As extrações foram feitas a temperatura constante (40 °C). O tempo de pré-equilíbrio foi de 10 min; as fibras foram expostas ao *headspace* das amostras termostatizadas por 30 min. Todas as análises foram feitas em duplicata.

As condições cromatográficas na análise por GC-FID foram as seguintes: injetor, 260 °C; detector, 290 °C. Programação do forno: 2 min a 40 °C, aquecimento até 140 °C a 10 °C  $\text{min}^{-1}$  e aquecimento de 140 a 250 °C a 7 °C  $\text{min}^{-1}$ ; coluna: HP-50. As condições utilizadas na análise por GC-MS foram as mesmas.

#### **7.4.2.3 Avaliação do processo de capeamento (*end-capping*) das fibras produzidas**

Foram feitas extrações pelo *headspace* de soluções aquosas de 1-octanol e 2-octanona. As extrações foram feitas a 40 °C; o tempo de pré-equilíbrio foi de 5 min, e o tempo de extração, de 30 min. Foram utilizados 10 mL de amostra para cada extração; adicionaram-se a elas 1,50 g de NaCl para o favorecimento da volatilização dos analitos. As extrações foram feitas em triplicata para cada fibra; os parâmetros de comparação dos picos referentes a ambos os compostos foram a largura de base ( $w_b$ ) e fator de assimetria a 10% da altura do pico ( $As_{10}$ ). As condições cromatográficas foram as seguintes: programação do forno, 60 °C, aquecimento de 15 °C  $\text{min}^{-1}$  até 150 °C; temperatura do injetor: 220 °C; temperatura do detector (FID), 300 °C. Gás de arraste: He (1 mL  $\text{min}^{-1}$ ); coluna:

HP-5.

#### **7.4.2.4 Aplicação da fibra sol-gel APTMS/PDMS na análise de contaminantes em madeira e água**

Aplicou-se a fibra sol-gel desenvolvida neste trabalho na análise de clorofenóis por FIMS (*Fiber Introduction Mass Spectrometry*). Esta técnica foi desenvolvida por Silva *et al*, [44] e consiste em expor a fibra de SPME diretamente aos filamentos da fonte de um espectrômetro de massas para dessorção dos analitos extraídos. Este procedimento não precisa de separação cromatográfica para quantificação e dispensa etapas de derivatização de analitos muito polares (como os clorofenóis), sendo uma forma rápida de realizar análises que consumiriam tempo em uma análise por cromatografia convencional. Como a fibra de SPME é exposta a condições extremamente severas na câmara de dessorção e ionização de um espectrômetro de massas, é interessante avaliar o comportamento de uma fibra sol-gel quando submetida a tal processo.

Amostras de água foram obtidas do córrego Anhumas (Campinas, SP). Depois de coletadas, as amostras de água foram filtradas para eliminação de sólidos e guardadas em frascos de vidro para posterior análise. Três amostras de madeira tratadas com verniz foram obtidas de uma linha férrea desativada na mesma cidade. As amostras de madeira foram maceradas em gelo seco para homogeneização e guardadas para uso posterior.

Para extração dos clorofenóis, 6 mL de uma solução metanol:água (1:5, v/v) foram adicionados a 1 g de madeira e agitados por 1 h. Esta solução foi então filtrada e transferida a frascos de vidro para análise por SPME. A fibra sol-gel APTMS/PDMS foi imersa na amostra para extração dos clorofenóis e exposta à câmara de ionização do espectrômetro de massas. A fibra foi colocada entre os dois filamentos paralelos do espectrômetro para proporcionar aquecimento

uniforme e eficiente dessorção dos analitos, que foram ionizados por impacto de elétrons (70 eV).

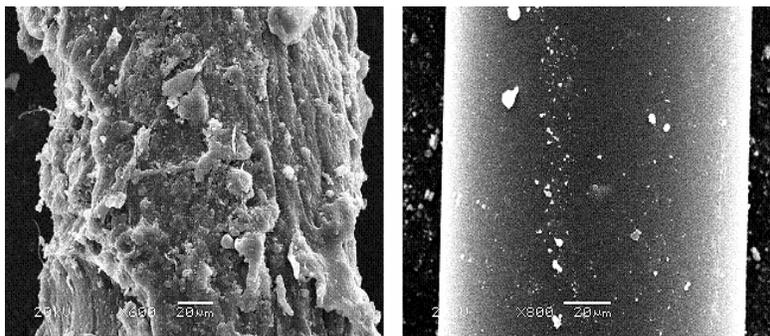
As condições para análise de SPME/FIMS foram estudadas usando-se soluções aquosas ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) dos clorofenóis. O tempo de extração foi previamente otimizado; o tempo de dessorção (exposição da fibra aos filamentos do espectrômetro) foi de 60 s para todos os experimentos, e não foram observados efeitos de memória entre as extrações. Detecção e quantificação dos clorofenóis foram feitas por monitoramento de íon selecionados (*selective ion monitoring, SIM*) dos fragmentos de  $m/z$  107 (43CP),  $m/z$  128 (2CP),  $m/z$  196 (246CP) e  $m/z$  266 (PCP). Curvas analíticas na faixa de 25 a  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  foram construídas. Comparações entre extrações de amostras de córrego dopadas com  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada clorofenol e as extrações utilizadas para obtenção da curva analítica foram feitas.

## 8. Resultados e Discussão

### 8.1 Caracterização química e morfológica dos recobrimentos

#### 8.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

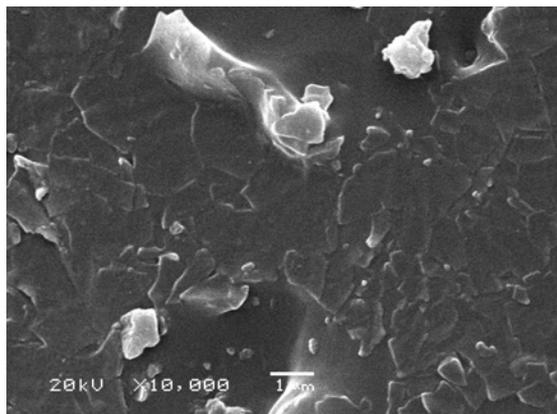
A Figura 15 mostra as imagens obtidas em microscopia eletrônica. O diâmetro da fibra recoberta com o *ormosil* APTMS/PDMS foi estimado em  $(194 \pm 4) \mu\text{m}$  (imagem da esquerda); a fibra nua teve um diâmetro estimado de  $130 \mu\text{m}$  (direita). Vê-se, então, que a espessura estimada do filme é de  $(32 \pm 2) \mu\text{m}$ . Considerando-se que foram feitos cinco recobrimentos, pode-se dizer que cada recobrimento forneceu aproximadamente  $6 \mu\text{m}$  de sorvente.



**Figura 15.** Imagens de microscopia eletrônica da fibra APTMS. Esquerda: fibra recoberta, 600 $\times$ ; direita: fibra nua, 800 $\times$ .

A Figura 15 mostra que o filme de *ormosil* é rugoso e irregular. Estas características aumentam a área superficial do filme, permitindo que maiores quantidades de analitos sejam extraídas. Em contraste com fibras apresentadas em outros trabalhos, que são altamente porosas [30], uma ampliação maior da fibra sol-gel APTMS/PDMS (Figura 16) mostra que não há poros no recobrimento. Apesar de, como já dito, uma estrutura porosa favorecer extrações pela grande

área superficial proporcionada, esta relativa homogeneidade em pequena escala pode contribuir para um processo de dessorção térmica mais eficiente, possibilitando a obtenção de picos cromatográficos estreitos.

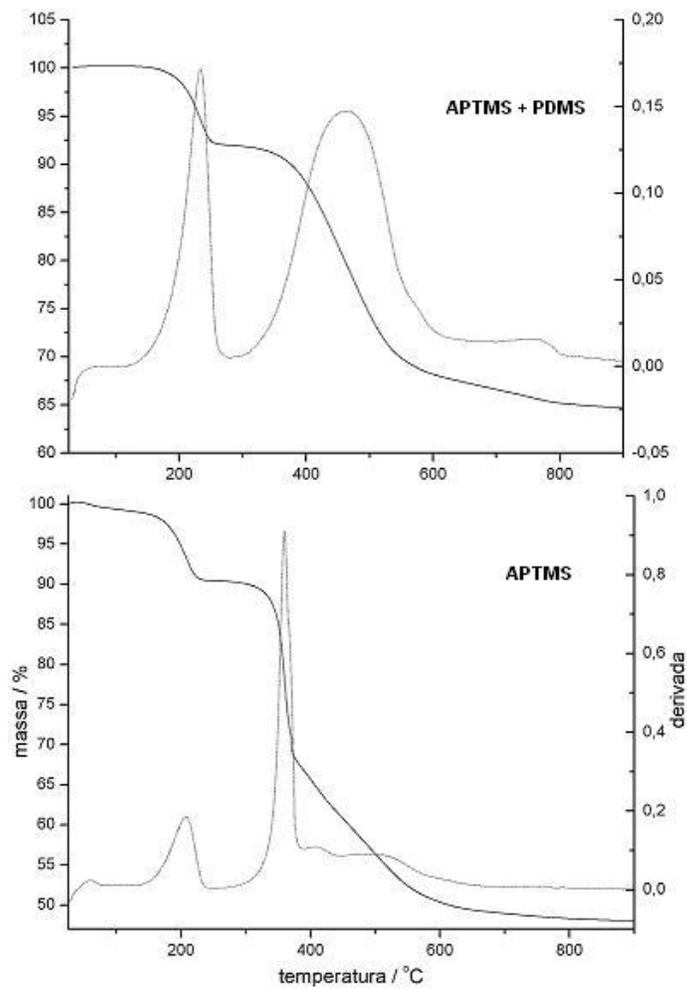


**Figura 16.** Imagem de microscopia eletrônica da fibra APTMS. Ampliação de 10.000×.

### 8.1.2 Comportamento térmico

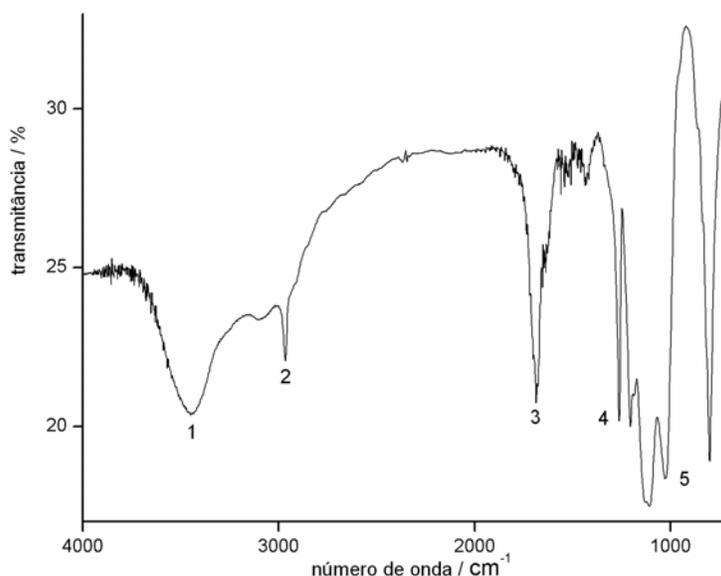
A Figura 17 mostra termogramas obtidos para um *ormosil* de APTMS puro (termograma inferior) e um *ormosil* de APTMS/PDMS. Primeiramente, deve-se notar que em ambos os termogramas ocorrem eventos térmicos centrados em cerca de 200 °C, onde se perde aproximadamente 10% da massa original. Uma vez que o ponto de ebulição do APTMS é de 194 °C, estes eventos podem ser atribuídos à eliminação do APTMS residual preso na rede tridimensional. No termograma de APTMS, o próximo evento térmico ocorre centrado em 350 °C, e pode ser atribuído à decomposição dos grupos aminopropil da rede vítrea formada. Em comparação, o termograma de APTMS/PDMS exibe um evento térmico mais largo ocorrendo na faixa de 350 °C a 600°C (centrado em 460 °C), correspondente a uma perda de 25% da massa. Este evento deve-se à degradação dos grupos metila da cadeia de PDMS. Entretanto, é possível afirmar

que nesta faixa de temperatura também ocorre degradação dos grupos aminopropil: termogramas de um *ormosil* de PDMS e MTMS já publicados [29] mostram uma banda estreita nesta mesma região, associada à decomposição dos grupos metila do PDMS. O *ormosil* de APTMS e PDMS apresenta um sinal muito mais alargado nessa região; isto pode ser atribuído ao fato de tanto os grupos aminopropil quanto os grupos metila do PDMS decomporem-se na mesma faixa de temperatura. Estas observações indicam que a fibra sol-gel APTMS/PDMS deve ser condicionada a temperaturas superiores a 200 °C, para a completa eliminação das moléculas de APTMS não-reagidas, podendo ser utilizada a temperaturas de até 300 °C, valor que corresponde ao início da degradação dos grupos alquílicos do APTMS e do PDMS. Finalmente, em se comparando o termograma de APTMS com aquele de APTMS/PDMS, pode-se afirmar que a incorporação de PDMS à matriz de sílica aminoalquilada aumenta a estabilidade térmica do *ormosil* obtido.



**Figura 17.** Curvas de TGA (linhas contínuas) e suas derivadas (pontilhadas) dos *ormosils* APTMS/PDMS e APTMS.

### 8.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho



**Figura 18.** Espectro de absorção no infravermelho do *ormosil* APTMS.

O espectro de infravermelho mostrado na Figura 18 confirma a incorporação de monômeros de APTMS na rede de sílica: apesar de a banda de estiramento dos grupos N-H, que ocorre a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , estar encoberta pela banda larga de estiramento das hidroxiladas não-condensadas, que fica na área de  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , sinais em  $1686\text{ cm}^{-1}$  (deformação de N-H) e  $1209\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de C-N alifático) são observados. Outras bandas na região de  $800\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a vibrações de ligações Si-O do PDMS e da matriz de sílica [29]. A mesma referência mostra que o espectro de absorção no infravermelho de um material sol-gel de PDMS puro não apresenta bandas de absorção na região de  $1686\text{ cm}^{-1}$ , confirmando que, na Figura 18, a banda de número 3 deve-se de fato à presença de grupos aminoalquila no *ormosil*. A Tabela 2 resume os sinais mais importantes observados.

**Tabela 2.** Bandas de absorção no IV observadas para o *ormosil* APTMS/PDMS

# sinal	número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
1	3500	Estiramento; hidroxilas não-condensadas
2	2968	Estiramento de carbono $\text{sp}^3$ -hidrogênio
3	1686	deformação de N-H
4	1209	Vibração de C-N alifático
5	800 – 1200	vibrações de Si-O (PDMS e rede de sílica)

## 8.2 Preparo das fibras sol-gel APTMS/PDMS

Três composições das soluções-sol foram testadas na tentativa de se obter recobrimentos reprodutíveis e homogêneos:

*Composição A.* 400  $\mu\text{L}$  de MTMS, 100  $\mu\text{L}$  de APTMS, 500  $\mu\text{L}$  de TFA 95% (5% de água) e volumes de etanol ou acetonitrila variando de 0 a 500  $\mu\text{L}$ ;

*Composição B.* 600  $\mu\text{L}$  de APTMS, 300 mg de PDMS-OH e 400  $\mu\text{L}$  de TFA 95%;

*Composições C, D e E.* 150 mg de PDMS-OH, 125  $\mu\text{L}$  de TFA 95% e três proporções MTMS / APTMS (em moles): 1 / 5 (C), 1 / 1 (D) e 5 / 1 (E).

Na composição A utilizaram-se diferentes quantidades de etanol ou acetonitrila e nenhum modificador orgânico além dos grupos aminopropila (APTMS) e metila (MTMS). O etanol pode atuar como co-solvente: uma vez que os reticulantes utilizados são escassamente miscíveis com água, é necessário que se adicione uma substância que dissolva tanto a água como os reticulantes, permitindo que as reações de hidrólise aconteçam. Os testes mostraram que a completa ausência de etanol resultou em uma gelificação imediata, impedindo que as fibras expostas ao meio reacional fossem retiradas sem quebra. Volumes maiores de etanol resultaram em tempos muitos longos de gelificação ou mesmo

não-gelificação. Isto é explicável pelo fato de, quanto mais diluídos estiverem os reagentes, mais lenta é a cinética da reação. Ainda assim, obteve-se uma fibra recoberta usando-se 400 µL de etanol como co-solvente. Quando testada, esta fibra não funcionou satisfatoriamente como dispositivo de extração, fornecendo picos de intensidade muito baixa para concentrações relativamente altas (1 mg L<sup>-1</sup>) de BTEX. Acetonitrila (um solvente aprótico) também foi testada como co-solvente, mas as fibras obtidas também não tiveram desempenho apreciável.

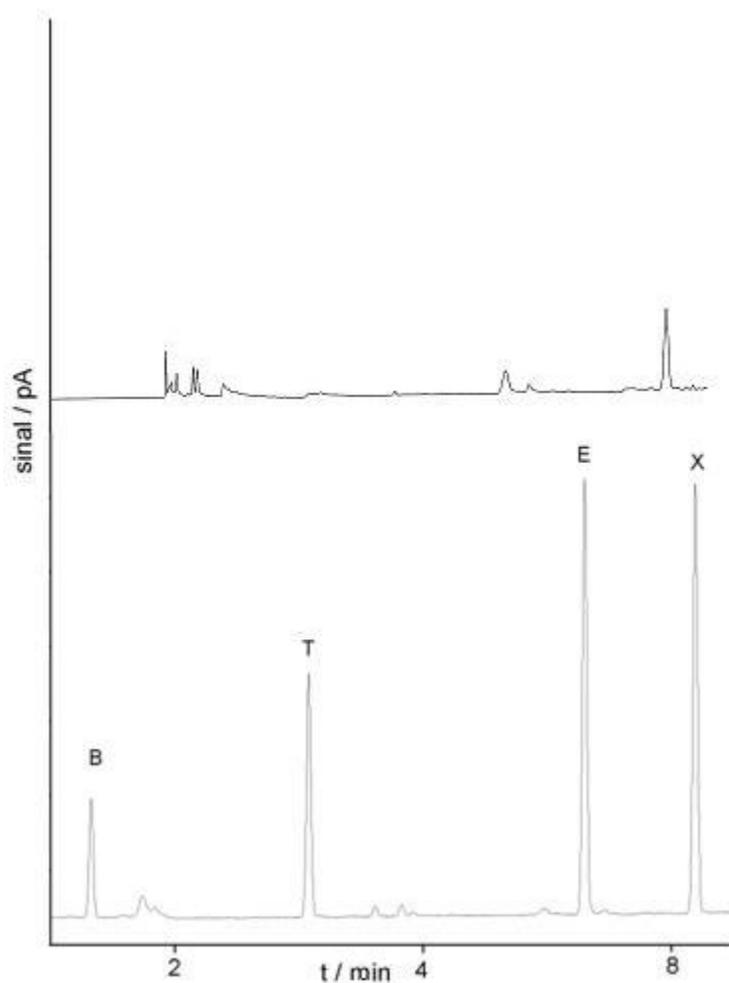
A composição B utilizou PDMS-OH como modificador orgânico e apenas APTMS como reticulante. O objetivo inicial deste trabalho foi o preparo de *ormosils* baseados somente em APTMS e, ocasionalmente, outros reticulantes, como MTMS. Entretanto, dada a instabilidade térmica dos *ormosils* preparados na ausência de PDMS, optou-se pela inclusão deste composto no meio reacional, uma vez que a estabilidade térmica de siliconas é bastante conhecida [47]. Nesta composição não se usou co-solvente pelo fato de não haver uma substância que dissolva ao mesmo tempo o PDMS, extremamente apolar, e a água. Assim, a mistura dos componentes foi feita apenas por agitação. Fibras com cinco recobrimentos foram obtidas, tendo sido aplicadas na análise de amostras de água dopadas com BTEX com sucesso, assim como na análise de compostos voláteis presentes em cerveja Pilsen. Entretanto, o filme de sorvente destas fibras ficou bastante irregular, o que poderia dificultar a reprodutibilidade das análises efetuadas com elas, além de poder tornar o processo de dessorção pouco eficiente.

As composições C, D e E utilizaram diferentes proporções de MTMS e APTMS como reticulantes. Estes testes foram feitos com o intuito de se obter um filme de sorvente regular. Os melhores recobrimentos foram obtidos utilizando-se 1 mol de MTMS para 5 mols APTMS, correspondentes a 75 mg de MTMS e 150 mg de APTMS (composição C). Foi esta a composição utilizada na obtenção das fibras sol-gel descritas neste trabalho.

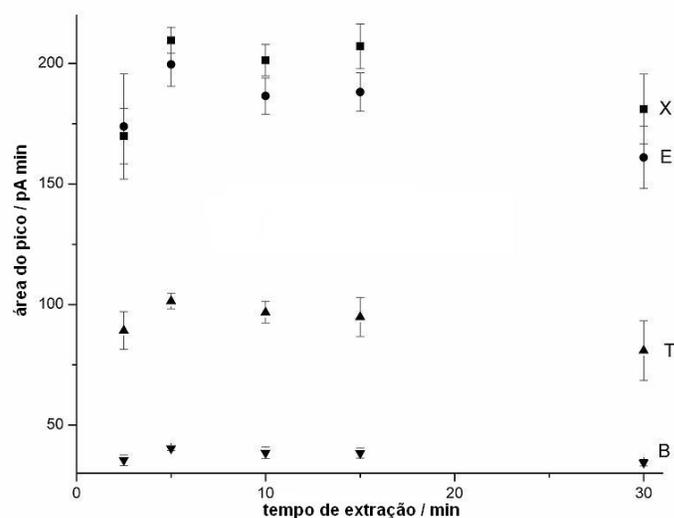
## **8.3 Caracterização analítica das fibras sol-gel APTMS/PDMS**

### **8.3.1 Cinéticas de extração e dessorção**

A Figura 19 mostra o branco da fibra sol-gel APTMS/PDMS e um cromatograma típico de BTEX obtido com a mesma fibra. Nota-se que não foram observados sinais de interferentes; o cromatograma de BTEX apresentado mostra picos estreitos e simétricos, além de não possuir artefatos. As Figuras 20 e 21 mostram perfis de extração e de dessorção para BTEX com a fibra sol-gel APTMS. O equilíbrio de extração destes compostos é atingido em 5 min ou menos, intervalos típicos de fibras sol-gel [29][30]. Além disso, observa-se também que a quantidade extraída de analitos diminui para os compostos mais pesados (xileno e etilbenzeno) e suavemente para benzeno e tolueno.

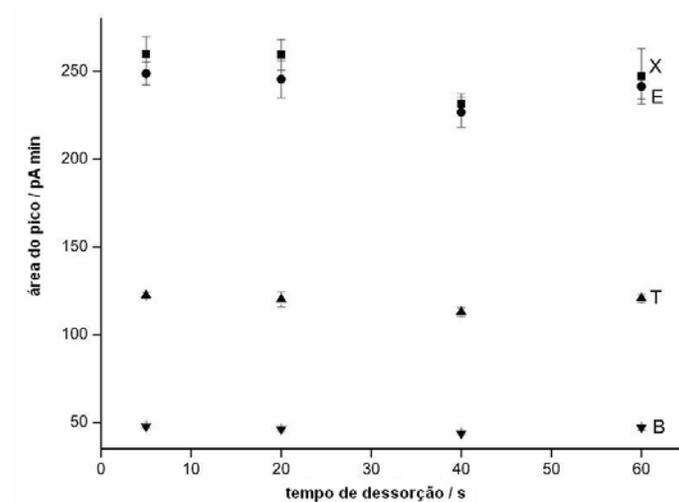


**Figura 19.** Parte superior: branco da fibra sol-gel APTMS/PDMS. Parte inferior: Cromatograma de GC-FID típico obtido com a fibra sol-gel APTMS/PDMS em extração de BTEX. Coluna cromatográfica: HP-50 (50 % dimetilsiloxano e 50% difenilsiloxano; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm); gás de arraste: He (1 mL min<sup>-1</sup>). Programação do forno: 2 min a 40°C (2 min); aquecimento a 7°C min<sup>-1</sup> → 110°C. Injetor: 260°C; detector: 290°C (FID). B = benzeno; T = tolueno; E = etilbenzeno e X = o-xileno.



**Figura 20.** Perfil de extração da fibra sol-gel APTMS para uma amostra de BTEX.

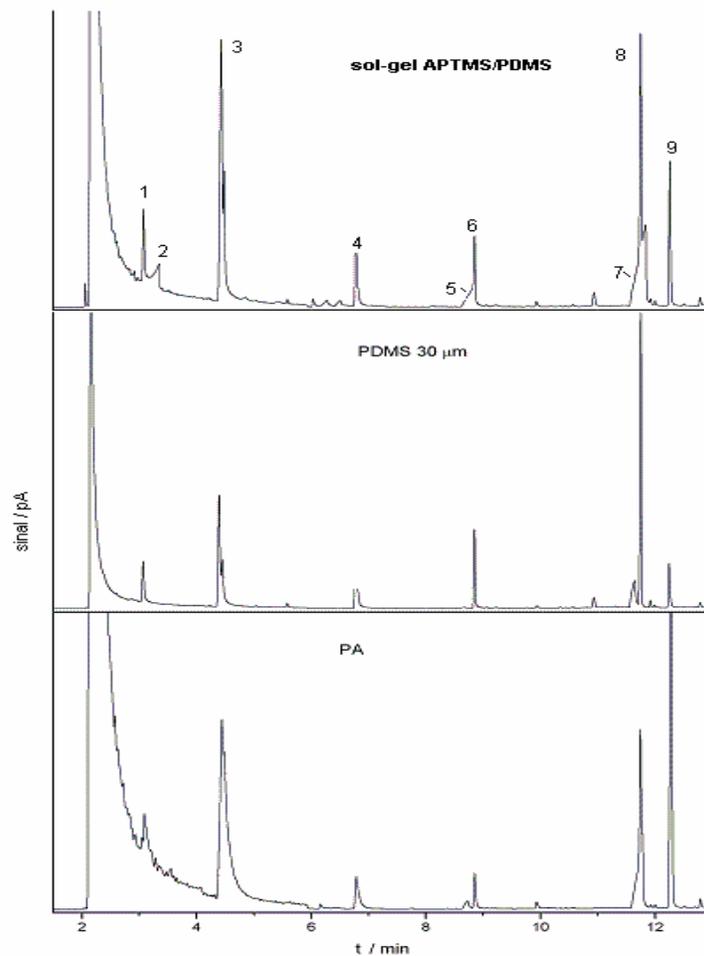
O perfil de dessorção mostra que uma completa remoção dos analitos é atingida em aproximadamente 5 s de exposição da fibra ao injetor quente do equipamento.



**Figura 21.** Perfil de dessorção da fibra sol-gel APTMS para uma amostra de BTEX.

### **8.3.2 Comparação da fibra sol-gel APTMS/PDMS com fibras comerciais de SPME**

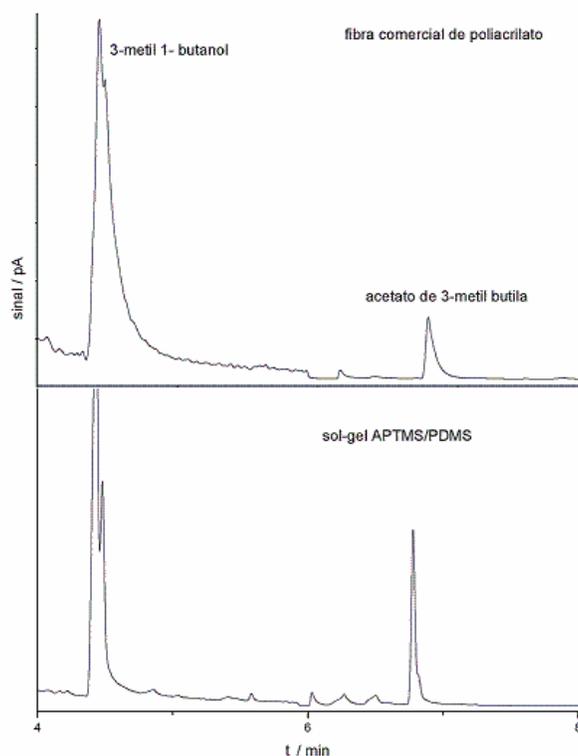
Os cromatogramas da análise de *headspace* de amostras de cerveja são mostrados na Figura 22. A fibra sol-gel APTMS/PDMS extraiu maiores quantidades de ácidos carboxílicos. Embora estes estejam coeluído com seus respectivos ésteres etílicos, pode-se notar facilmente que os ácidos acético, enântico e caprílico foram extraídos pela fibra sol-gel, ao passo que a fibra de poliacrilato extraiu pequenas quantidades do ácido enântico e do ácido caprílico. A fibra de PDMS, por sua vez, extraiu apenas pequenas quantidades do ácido caprílico, o mais pesado deles. Quanto aos demais compostos, a fibra sol-gel APTMS/PDMS extraiu maiores quantidades do 3-metil-1-butanol, acetato de 3-metilbutila e acetato de etila; o único composto em que uma fibra comercial tem melhor desempenho é o álcool feniletílico, através da fibra de poliacrilato.



**Figura 22.** Cromatogramas obtidos na análise do *headspace* de uma cerveja pilsen por GC-MS usando-se três tipos diferentes de fibra para SPME. Analitos: (1) acetato de etila; (2) ácido acético; (3) 3-metil 1-butanol; (4) acetato de 3-metil butila; (5) ácido enântico (C<sub>7</sub>); (6) caproato de etila.; (7) ácido caprílico; (8) caprilato de etila; (9) álcool feniletílico. Coluna cromatográfica: HP-50 (50 % dimetilsiloxano e 50% difenilsiloxano; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm); gás de arraste: He (1 mL min<sup>-1</sup>); forno: 2 min a 40 °C (2 min); aquecimento a 10 °C min<sup>-1</sup> → 140 °C; aquecimento a 7 °C min<sup>-1</sup> → 250 °C. Detecção por espectrometria de massas.

Deve-se notar também a melhor eficiência de dessorção da fibra sol-gel APTMS/PDMS em relação à fibra de poliacrilato (Figura 23): comparando-se os

picos do acetato de etila, 3-metil-1-butanol e acetato de 3-metil butila, vê-se maior alargamento destas bandas no cromatograma da fibra de poliacrilato, ao passo que a fibra sol-gel APTMS/PDMS apresentou sinais muito mais estreitos, demonstrando uma melhor eficiência de dessorção. Isto deve-se à maior espessura do filme da fibra de poliacrilato (85  $\mu\text{m}$ ), em comparação com a fibra sol-gel APTMS/PDMS (filme com espessura de 32  $\mu\text{m}$ ).

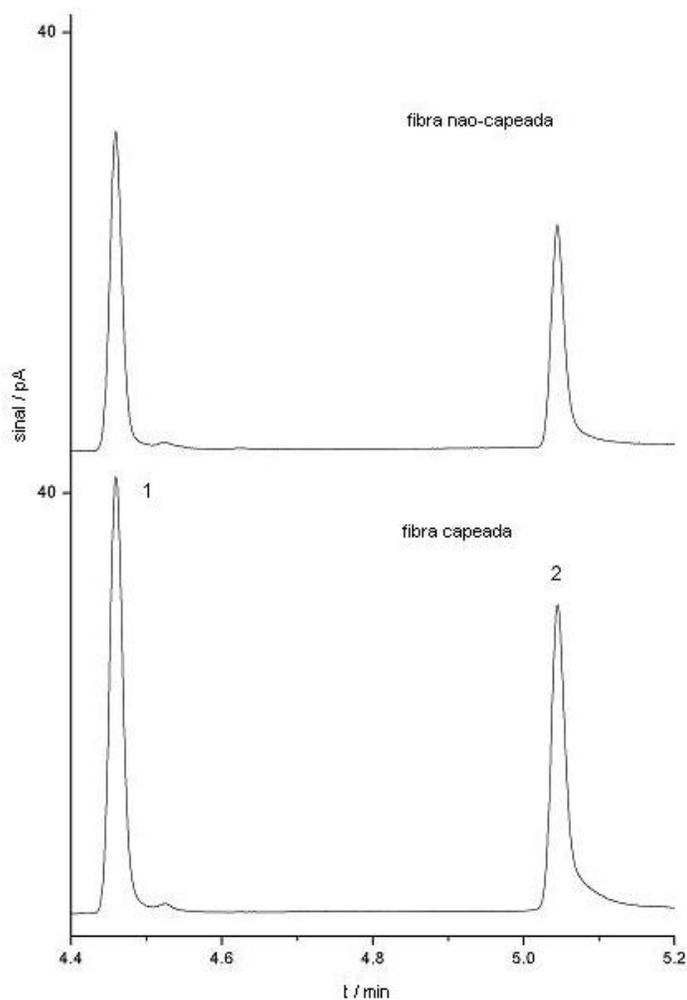


**Figura 23.** Cromatogramas expandidos da Figura 22.

### 8.3.3 Avaliação do processo de capeamento das fibras produzidas

O processo de capeamento tem por finalidade eliminar as hidroxilas superficiais do *ormosil* preparado, procurando, assim, minimizar os efeitos indesejáveis de uma forte adsorção provocada por estas hidroxilas, como picos com cauda e de grande largura de base. Neste trabalho, o capeamento foi feito

com o reagente metoxitrimetilsilano; a condensação deste composto com as hidroxilas superficiais do *ormosil* resulta em um átomo de oxigênio ligado a um grupo trimetilsilil. A Figura 24 compara cromatogramas obtidos na extração de 1-octanol e 2-octanona, dois compostos polares e que podem gerar picos com cauda, com fibras capeadas e não-capeadas



**Figura 24.** Comparação de cromatogramas obtidos com uma fibra capeada (cromatograma inferior) e não-capeada. (1): 2-octanona; (2): 1-octanol. Programação do forno: 60 °C; aquecimento a 15 °C min<sup>-1</sup> → 150 °C; temperatura do injetor: 220 °C; temperatura do detector (FID), 300 °C. Gás de arraste: He (1 mL min<sup>-1</sup>); coluna cromatográfica: HP-5 (95 % dimetilsiloxano e 5% difenilsiloxano; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm).

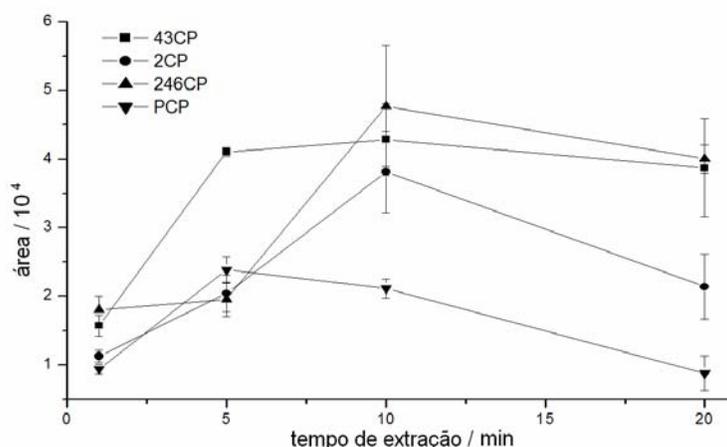
Como se vê, uma simples inspeção visual da Figura 24 mostra que não há diferenças marcantes entre os picos do álcool e da cetona utilizados. Assim, pode-se concluir que as caudas apresentadas devem-se somente a interações com superfícies ativas do cromatógrafo, como as paredes do capilar de sílica fundida. A Tabela 3 compara as características dos picos obtidos; ali, tanto as larguras de base como os fatores de assimetria não diferem entre si de modo apreciável, de onde se conclui que, no presente caso (fibras sol-gel APTMS/PDMS), o processo de capeamento não é indispensável.

**Tabela 3.** Características dos picos de 2-octanona e 1-octanol obtidos com fibra não-capeada e capeada.

<b>composto</b>	<b>2-octanona</b>		<b>Octanol</b>	
<b>parâmetros</b>	$w_b / s$	$As_{10}$	$w_b / s$	$As_{10}$
<b>capeada</b>	2,4	0,9	2,7	0,8
<b>não-capeada</b>	2,4	0,9	2,7	0,8

### 8.3.4 Aplicação da fibra sol-gel APTMS/PDMS na análise de contaminantes em madeira e água

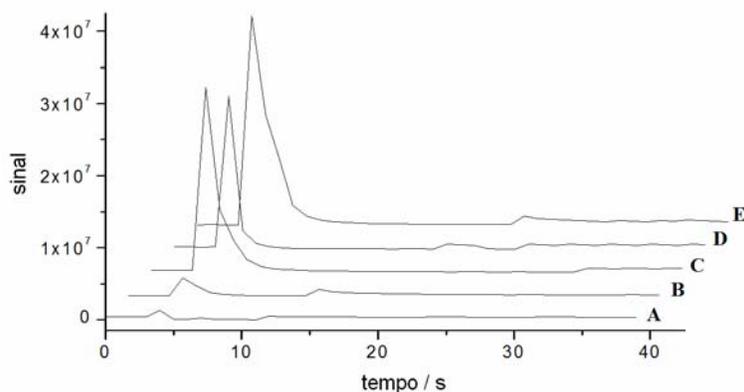
O perfil de extração dos analitos é mostrado na Figura 25. Equilíbrio para 43CP e PCP é atingido em 5 min; para 246CP e 2CP, aproximadamente 10 min são necessários para maximização da extração. Um tempo de extração de 7,5 min foi escolhido como o ideal, com o pH das soluções ajustado em 1,0 para manter os clorofenóis em sua forma não-ionizada. As estimativas de desvios padrões relativos variaram de 1,4 a 25 %. Levando-se em conta as severas condições de extração e de dessorção, estes são valores aceitáveis.



**Figura 25:** Perfil de extração dos clorofenóis (solução aquosa de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; pH 1).

A Figura 26 mostra os sinais obtidos por SPME-SIM para o íon de  $m/z$  128 do 2CP; outros clorofenóis apresentaram sinais similares. A curva A refere-se ao branco, mostrando que não há sinais relevantes que possam interferir com os sinais dos analitos. Em B, é mostrada uma extração de água deionizada: neste caso, observa-se uma pequena perturbação do sinal devida à adsorção de água na superfície do recobrimento polar de APTMS/PDMS. Em C e D, mostram-se espectros do íon de  $m/z$  128 do 2CP obtidos da extração de uma solução aquosa

contendo  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada clorofenol. Os sinais são equivalentes e pelo menos dez vezes maiores que os sinais do branco da água deionizada. A curva E mostra um espectro do mesmo íon para uma amostra de madeira, com intensidade catorze vezes maior que o branco da água deionizada. Depois de cada análise, a fibra foi injetada uma vez mais na câmara de ionização para limpeza. Não se observaram efeitos de memória.



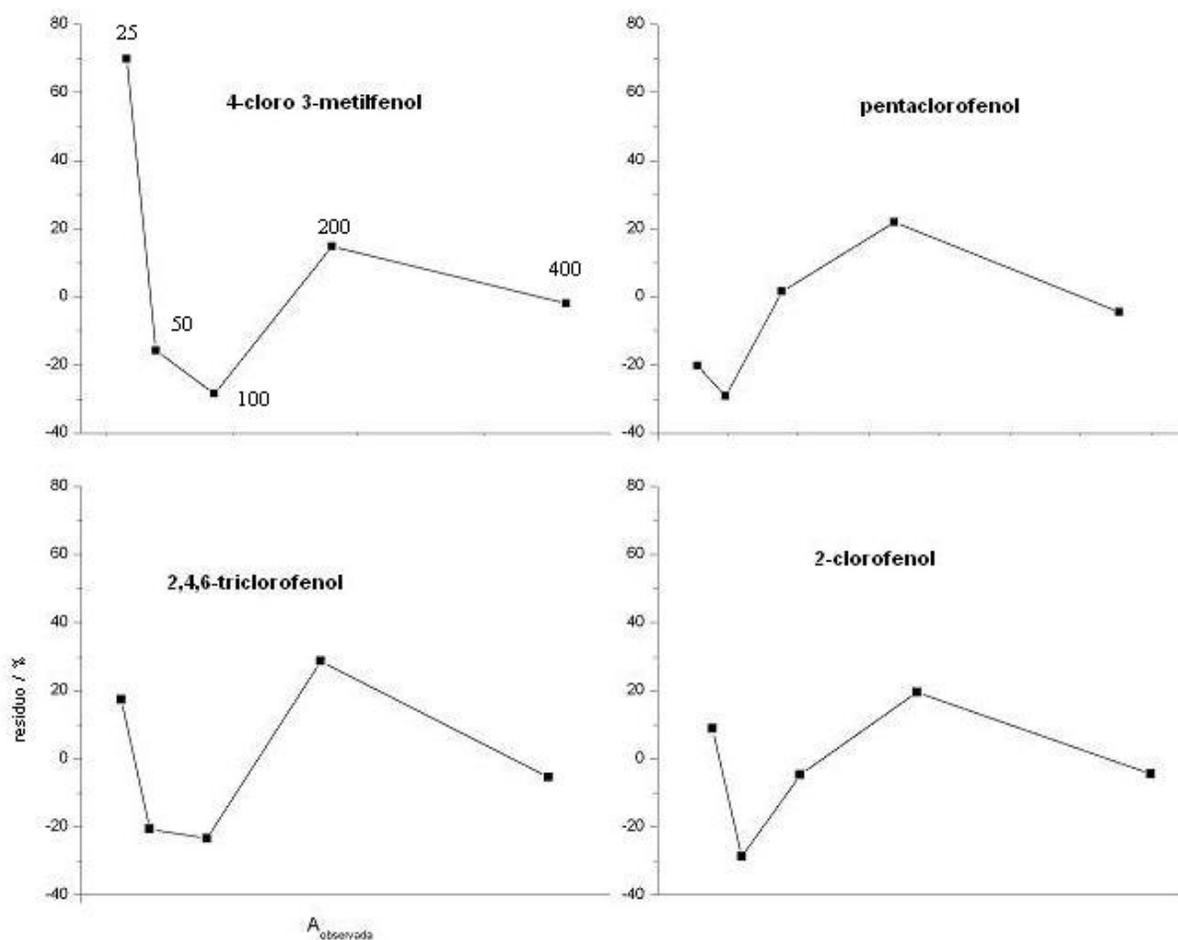
**Figura 26:** Análise SPME-FIMS (SIM; íon de  $m/z$  128 do 2CP). **A:** branco da fibra; **B:** análise de água pura; **C:** ponto da curva analítica ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ); **D:** amostra de água dopada com  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de clorofenóis; **E:** análise de amostra de madeira.

Curvas analíticas foram obtidas na faixa de  $25$  a  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ . Concentrações menores que  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  apresentaram sinais com intensidades próximas aos sinais do branco da água, não tendo sido, portanto, estudadas. A Tabela 4 mostra figuras de mérito obtidas para as curvas analíticas: boas correlações lineares foram observadas, sendo o menor valor  $0,9301$  (246TCP) e o maior valor  $0,9907$  (43DCP). As equações lineares obtidas forneceram a ordem de sensibilidade  $43\text{CP} > \text{PCP} > 246\text{PCP} > 2\text{CP}$ . Os gráficos de resíduos estão mostrados na Figura 27, onde se verifica que não há tendências.

**Tabela 4:** Curvas analíticas obtidas na análise de clorofenóis por SPME-FIMS.

Faixa linear: 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

m/z	Equação linear	Correlação
107 (43CP)	$y = 465x - 3582$	0,9907
128 (2CP)	$y = 155x + 8420$	0,9797
196 (246CP)	$y = 172x + 21774$	0,9301
266 (PCP)	$y = 319x + 3373$	0,9871



**Figura 27.** Gráficos de resíduos das curvas analíticas dos clorofenóis. Os números acima dos pontos correspondem às concentrações dos padrões em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Amostras de água do córrego foram dopadas com  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada clorofenol; as áreas fornecidas por estas amostras foram comparadas com as áreas fornecidas pelas curvas analíticas para as mesmas concentrações. Afora o composto 246CP, que apresentou uma diferença de 55 % entre o valor esperado e o observado, os demais clorofenóis apresentaram valores satisfatórios: 2CP, 107 %; 43CP, 87%; PCP, 85%.

A Tabela 5 mostra determinações quantitativas de clorofenóis em amostras de madeira, com os valores encontrados a partir das curvas analíticas já convertidos em unidades de  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Foi possível a determinação de 43CP, 2CP e 246CP; PCP não foi detectado.

**Tabela 5:** Determinação de clorofenóis em madeiras de dormentes de estrada de ferro ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Íons m/z	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
107 (43CP)	a	0.54	0.70
128 (2CP)	0.73	1.50	0.98
196 (246CP)	a	0.93	b
266 (PCP)	b	b	b

*a*: espécies detectadas mas não quantificadas; *b*: espécies não detectadas.

A não-deteção de pentaclorofenol em madeira deve-se principalmente à maior acidez deste composto: sendo mais ácido, ele se torna mais solúvel em água, sendo facilmente lixiviado pelas águas pluviais. O 2,4,6 triclorofenol também é razoavelmente ácido, tendo sido detectado em apenas uma amostra pelas mesmas razões.

## 9. Conclusões

Os resultados mostrados aqui indicam que a fibra sol-gel APTMS/PDMS extrai quantidades consideráveis tanto de compostos leves e polares quanto de compostos pesados e apolares (seção 8.3.2). Para possuir estas propriedades, a fibra deve atuar como fase adsorviva e adsorviva: os grupos aminopropil comportam-se como sítios de adsorção, através de interações ácido-base de Lewis com compostos polares; as cadeias de PDMS, por sua vez, fornecem ao recobrimento o comportamento líquido necessário para a absorção de compostos pesados. As cinéticas de extração e dessorção foram suficientemente rápidas na análise BTEX, alcançando tempos típicos de fibras sol-gel reportadas na literatura.

Uma inspeção visual por microscopia eletrônica de varredura mostrou que o filme é rugoso e irregular e, em menor escala, constituído de lamelas, tendo uma aparência planar. Embora a porosidade seja desejável e facilmente obtida através do processo sol-gel [27], foi mostrado que a ausência destas características na fibra sol-gel APTMS/PDMS não prejudicou seu desempenho analítico.

A análise termogravimétrica indicou que a fibra sol-gel APTMS/PDMS deve ser condicionada a temperaturas acima de 200 °C, com fins de se eliminar as moléculas de APTMS que não se incorporaram ao *ormosil*. Além disso, mostrou-se que a adição de PDMS ao *ormosil* não só o estabiliza termicamente, mas também possibilita a atuação deste como um filme sorvente, uma vez que fibras recobertas com *ormosils* de APTMS puro não se comportaram de maneira satisfatória.

O processo de capeamento das fibras com metoxitrimetilsilano foi avaliado através da extração de soluções contendo 1 mg L<sup>-1</sup> de 1-octanol e 2-octanona, comparando-se a simetria e largura dos picos obtidos com fibras capeadas e não-capeadas. Mostrou-se que, ao menos no presente caso, não é necessário um

processo de capeamento para a obtenção de picos mais estreitos e/ou simétricos.

Finalmente, a aplicação da fibra sol-gel APTMS/PDMS em análise de clorofenóis por FIMS mostrou que a fase extratora obtida possibilitou a construção de boas curvas analíticas, com coeficientes de correlação variando de 0,9301 a 0,9907. Considerando que o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) aconselha o uso de curvas analíticas com correlações maiores que 0,90 [48], os resultados obtidos são muito bons. Ainda mais importante foi o fato de a fibra sol-gel APTMS/PDMS ter suportado mais de 200 ciclos de extração e dessorção em condições severas (extrações em pH ácido e dessorções diretamente na câmara de ionização do espectrômetro de massas) sem ter perdido suas propriedades analíticas.

## 10. Referências

- [1]. S. Kjellström, O.N. Jensen. In Situ liquid-liquid extraction as a sample preparation method for matrix-assisted laser desorption/ionization MS analysis of polypeptide mixtures, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 2632
- [2]. W.H. Ding, Y.H. Liao. Determination of alkylbenzyltrimethyl ammonium chlorides in river water and sewage effluent by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 36
- [3]. B. Kärrman, U. Järnberg, L. Hardell, G. Lindström. Development of a solid-phase extraction-HPLC/single quadrupole MS method for quantification of perfluorochemicals in whole blood, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 864
- [4]. M.A. Jeannot, F.F. Cantwell. Solvent microextraction into a single drop, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 2236
- [5]. M. Saraji. Dynamic headspace liquid-phase microextraction of alcohols, *J. Chromatogr., A*, 1062 (2005) 15.
- [6]. K. E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard. Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction, *Trends Anal. Chem*, 23 (2004) 1.
- [7]. C.L. Arthur, J. Pawliszyn. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *J. Chromatogr., A*, 62 (1990), 2145.
- [8]. A. Peña-Alvarez, S. Capella, R. Juarez e C. Labastida. Determination of terpenes in tequila by solid phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr., A*, 1134 (2006) 291
- [9]. S. Semenov, J. Koziel, J. Pawliszyn. Kinetics of solid-phase extraction and solid-phase microextraction in thin adsorbent layer with saturation sorption isotherm, *J. Chromatogr., A*, 873 (2000) 39
- [10]. J. Pawliszyn. Solid phase microextraction: theory and practice, Wiley – VCH, New York, 1997.
- [11]. D. Zuba, A. Parczewski, M. Reichenbacher. Optimization of solid-phase microextraction conditions for gas chromatographic determination of ethanol and other volatile compounds in blood, *J. Chromatogr., B*, 773 (2002) 75
- [12]. Y. Wen, Y. Wang, Y. Feng. A simple and rapid method for simultaneous determination of benzoic and sorbic acids in food using in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 1779
- [13]. A. L. P. Valente, F. Augusto. Microextração em fase sólida, *Quím. Nova* 23 (2000) 523
- [14]. P. San Juan, J. Carillo, M. Tena. Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water, *J. Chromatogr., A*, 1139 (2007) 27
- [15]. A.M. Oliveira, N.R. Pereira, A. Marsaioli Jr, F. Augusto. Studies on the aroma of cupuassu liquor using headspace solid phase microextraction and gas Chromatography, *J. Chromatogr., A*, 1025 (2004) 115

- [16]. L. Krutz, S. Senseman, A. Sciumbato. Solid-phase microextraction (SPME) for herbicide determination in environmental samples, *J. Chromatogr., A*, 999 (2003) 103
- [17]. W. Wardencki, M. Michulec, J. Curylo. A review of theoretical and practical aspects of solid-phase microextraction in food analysis, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 39 (2004) 703
- [18]. H. Burbank, M. Qian. Volatile sulfur compounds in cheddar cheese determined by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame Photometric Detection, *J. Chromatogr., A*, 1066 (2005) 149
- [19]. M. Follador, M. Yaonamine, R. Moreau, O. Silva. Detection of cocaine and cocaethylene in sweat by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr., B*, 811 (2004) 37
- [20]. W. Mullet, J. Pawliszyn. The development of selective and biocompatible coatings for SPME, *J. Sep. Sci.*, 26 (2003) 251
- [21]. D. Djozan, S. Bahar. Solid-phase microextraction of aliphatic alcohols based on polyaniline coated fibers, *Chromatographia*, 59 (2004) 95
- [22]. H. Minja, T. Chao, Z Qunfang, J. Guibin. Preparation of polyaniline coating on a stainless-steel wire using electroplating and its application to the determination of Six aromatic amines using headspace solid-phase microextraction, *J. Chromatogr., A*, 1048 (2004) 257
- [23]. A. Mohammadi, Y. Yamini, N. Alizadeh. Dodecylsulfate-doped polypyrrole film prepared by electrochemical fiber coating technique for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Chromatogr., A*, 1063 (2005) 1
- [24]. D. Djozan, M. Amir-Zehni. Copper sulfide wire as a selective fiber in solid-phase microextraction, *Chromatographia*, 58 (2003) 221
- [25]. L. Hench, John West. The sol-gel process, *Chem. Reviews*, 90 (1990) 33
- [26]. H. Scholze, New possibilities for variation of glass structure, *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985) 669.
- [27]. S.L. Chong, D.X. Wang, J.D Hayes, B.W. Wilhite, A. Malik. Sol-gel coating technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers of enhanced thermal stability, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 3889
- [28]. Web of Science, acessado em janeiro de 2008 (<http://portal.isiknowledge.com/portal>).
- [29]. A. Lopes, F. Augusto. Preparation and characterization of polydimethylsiloxane/poly(vinylalcohol) coated solid-phase microextraction fibers using sol-gel technology, *J. Chromatogr., A*, 1056 (2004) 13.
- [30]. R. Silva, F. Augusto. Highly porous solid-phase microextraction fiber coating based on poly(ethylene glycol)-modified ormosils synthesized by sol-gel technology, *J. Chromatogr., A*, 1072 (2005) 7
- [31]. M. Liu, Z. Zeng, B. Xiong. Preparation of novel sol-gel microextraction fibers by sol-gel Technology for headspace solid-phase microextraction-gas Chromatographic analysis of aroma compounds in beer, *J. Chromatogr., A*, 1065 (2005) 287

- [32]. L. Cai, J. Xing, L. Dong, C. Wu. Application of polyphenylmethylsiloxane coated fiber for solid-phase microextraction combined with microwave-assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in chinese teas, *J. Chromatogr., A*, 1015 (2003) 11
- [33]. M. Liu, Z. Zeng, H. Fang. Preparation and application of the sol-gel-derived acrylate/silicone co-polymer coatings for headspace solid-phase microextraction of 2-chloroethyl ethyl sulfide in soil, *J. Chromatogr., A*, 1076 (2005) 16
- [34]. L. Cai, Y. Zhao, S. Gong, L. Dong, C. Wu. Use of a novel sol-gel dibenzo-18-crown-6 solid-phase microextraction fiber and a new derivatizing reagent for determination of aliphatic amines in lake water and human urine, *Chromatographia*, 58 (2003) 615
- [35]. J. Yu, L. Dong, C. Wu, J. Xing. Hydroxyfullerene as a novel coating for solid-phase microextraction fiber with sol-gel technology, *J. Chromatogr., A* 978 (2002) 37
- [36]. X. Li, Z. Zeng, J. Zhou, S. Gong, W. Wang, Y. Chen. Novel fiber coated with amide bridged-calix[4]arene used for solid-phase microextraction of aliphatic amines, *J. Chromatogr., A*, 1041 (2004) 1
- [37]. D. Budziak, E. Martendal, E. Carasek. Preparation and characterization of new solid-phase microextraction fibers obtained by sol-gel technology and zirconium oxide electrodeposited on NiTi alloy, *J. Chromatogr., A*, (2008), doi: 10.1016/j.chroma.2008.02.003.
- [38]. M. Liu, Y. Liu, Z. Zeng, T. Peng. Preparation and characteristics of high pH-resistant sol-gel alumina-based hybrid organic-inorganic coating for solid-phase microextraction of polar compounds, *J. Chromatogr., A*, 1108 (2006) 149
- [39]. K. Alhoshani, T. Kim, A. Kabir, A. Malik. Sol-gel approach to in-situ creation of high pH-resistant surface-bonded organic-inorganic hybrid zirconia coating for capillary microextraction (In-Tube SPME), *J. Chromatogr., A*, 1062 (2005) 1
- [40]. X. Li, J. Geo, Z.F. Zeng. pH-resistant titania hybrid organic-inorganic sol-gel coating for solid-phase microextraction of polar compounds, *Anal. Chim. Acta*, 590 (2007) 26
- [41]. N Campillo, R. Peñalver, M Hernández-Córdoba. Evaluation of solid-phase microextraction conditions for the determination of chlorophenols in honey samples using gas chromatography, *J. Chromatogr., A*, 1125 (2006) 31
- [42]. E.L.B. Lourenço, A. Ferreira, E. Pinto, M. Yonamine, S.H.P. Farky. On-fiber derivatization of SPME extracts of phenol, hydroquinone and catechol with GC-MS detection, *Chromatographia*, 63 (2006) 175
- [43]. C. Basheer, H. Lee. Analysis of endocrine disrupting alkylphenols, chlorophenols and bisphenol-A using hollow fiber-protected liquid-phase microextraction coupled with injection port-derivatization gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr., A*, 1057 (2004) 163
- [44]. E. Meurer, D. Tomazela, R. Silva, F. Augusto, M.N. Eberlin. Fiber introduction mass spectrometry: fully direct coupling of solid-phase microextraction with mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 5688
- [45]. R. Silva, E. Meurer, M.N. Eberlin, F. Augusto. Determination of phthalates in water using fiber introduction mass spectrometry, *Analyst*, 130 (2005) 188

- [46]. R. Silva, V. Zuin, J. Yariwake, M. Eberlin, F. Augusto. Fiber introduction mass spectrometry: determination of pesticides in herbal infusions using a novel sol-gel PDMS/PVA fiber for solid-phase microextraction, *J. Mass Spectrom.*, 42 (2007) 825
- [47]. S.J. Clarson, J.A. Semlyen. Siloxane polymers, Prentice Hall, New Jersey, 1993
- [48]. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); *Orientações sobre validação de métodos e ensaios químicos*, DOQ-CGCRE-008, 2003