

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química

Desenvolvimento de protótipo para amostragem estática e pré-concentração de compostos orgânicos em solução aquosa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Mestrando: Gabriel Dias dos Reis

Orientador: Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso

BELO HORIZONTE

ABRIL/2019

Agradecimentos

Talvez a etapa mais difícil da minha trajetória nesse Programa de Pós-Graduação será agradecer. Não por ingratidão, definitivamente. Mas exatamente pelo contrário: é difícil saber por onde começar, a quem agradecer e como agradecer. Qualquer tanto seria pouco, qualquer palavra escrita não conseguiria expressar a profunda gratidão que tenho por essa casa e por essas pessoas. Ah...casa encantadora, essas pessoas iluminadas. Mas vamos tentar começar de algum lugar, é preciso tentar, é preciso tentar sempre...

Agradeço primeiramente ao que chamo de Deus e que se configura em todas as formas mais belas de existência nesse Universo completo, complexo e perfeito. Esse Deus que se revela em homens, mulheres, plantas, bichos, minerais, águas, céus, estrelas e sóis. Esse Deus que hoje eu consigo enxergar com um pouco mais de sabedoria e que me dá uma nova chance a cada amanhecer; obrigado por todas as novas chances. Obrigado pelas longas tempestades, elas foram necessárias para que os campos florescessem.

Agradeço a minha mãe, mulher guerreira, rainha do congado, pastorinha das noites de Natal. Mulher de panelas, linhas e agulhas, mulher de sofisticada simplicidade e de profunda grandeza, mulher cabra-macho: a força do cerrado cuja fé não hesita em mover montanhas. Mulher que Deus me deu de presente o convívio para que eu aprendesse o sentido da vida na sua forma mais pura. Mulher que tece suavemente a vida com o amor dos que sabem para que vieram.

Agradeço a minha primeira família, essa que ganhei das mãos divinas por laços de sangue; eu nada seria sem essas pessoas: Vó Rosa, Léo do Caminhão, Thiago, Junior, Rafa, Karol, Gisele, Tia Eliana, Tia Teca, Tia Lena, Tia Gê, Tias Chirleys (uma do lado de lá e outra do lado de cá), Diney, Ti Warlem, André, Karla, Estefane, Wanderson...

Aos tios de poucas letras e grandes palavras, que me presenteiam diariamente com a sabedoria mais profunda: Ti Cesário e Tia Mariinha. Uma vez Ti Cesário, homem do mato, desacostumado com letras e acostumado com bicho brabo me disse que “nós somos esterco dessa terra”. Nunca ouvi uma verdade maior em toda minha vida.

Agradeço a minha outra família, uns tais amigos maravilhosos que prefiro chamar de irmãos: Débora, Tamires, Walker, Lucas, Ana Cecília, Pedro Arthur, Pedro Henrique, Rose, Jéssica, Maria Clara, Patrick, Aline e Elaine.

Agradeço aos poucos e também maravilhosos amigos da UFSJ: Júlio Onésio, Amauri Geraldo e Carla. Vocês moram em mim para sempre, são os pais que Deus me deu.

Agradeço à família cujo convívio ganhei de presente num desses caminhos da estrada: Seu Jorvano, Jô, Rodrigo, Matheus, Luan, as duas Jéssicas e as demais tias e primas. Irmãos na espiritualidade! Pessoas por quem nutro profunda consideração, carinho, respeito, afeto e que me acompanharam em boa parte da elaboração desse trabalho.

Agradeço ao meu amigo, irmão e meio-inteiro pai: Patterson Patrício. O braço estendido, a compreensão infinita, a paciência eterna para todos os meus deslizes. Não dá só para agradecer, é preciso pedir desculpas pelas minhas falhas. Mas obrigado por tudo, você me devolveu o sol. Obrigado por ter surgido em minha vida com tantos ensinamentos sobre a vida: pai do Tatá e de todos nós!

Agradeço a Patrícia Patrício: a doçura e a sutileza da mulher personificada em palavras e ações. Uma das pessoas mais lindas que já conheci; um ser de alma cristalina.

Agradeço a Professora Ana Maria: toda feita de partes de anjo. Uma espécie de Nossa Senhora nos ensinando a fina arte de descobrir os segredos de Deus através da pesquisa. Nos ensinando mais do que isso, nos ensinando o amor de Cristo em suas práticas diárias.

Agradeço à Professora Janice: mulher de muitos talentos. Sentirei saudades da filosofia diária em cada momento de conversa.

Agradeço ao professor Wallace: a pureza de um menino vivendo as atribuições de um homem. Obrigado pelo carinho e pelas conversas.

Agradeço a professora Raquel; divindade de um dos altares mais importantes do mundo: a sala de aula.

Agradeço ao professor Emerson: criatura criadora de todas as coisas, homem simples e de profunda ciência.

Agradeço aos irmãozinhos que me ensinaram a trabalhar e que amo profundamente: Gabi e Marcus.

Agradeço aos outros irmãozinhos que iluminaram meus dias: Alexandre, Ana Débora, Fernanda, Raquel, Ítalo, Walter, Stephanie, Diogo, Desi, Dárcio, Tarsis, Mari, Nat, Taís, Marcelo, Vinícius, Máira, Natália, Paola e todos os outros...

Obrigado a todos os outros amigos do CEFET-MG, vocês foram muito importantes nessa minha estadia.

Obrigado aos funcionários administrativos, da limpeza e do restaurante.

Obrigado ao povo brasileiro, que sustenta esse sistema com muito suor e luta sem jamais perder a ternura.

Obrigado ao CEFET-MG por tudo que vivi e aprendi nessa casa; foi uma das experiências mais importantes da minha vida.

Eu estou impregnado de todos vocês!

“O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem. O que Deus quer é ver a gente aprendendo a ser capaz de ficar alegre a mais, no meio da alegria, e ainda mais alegre ainda no meio da tristeza!”

João Guimarães Rosa – Grande Sertão: Veredas

“Por ser de lá do sertão, lá do cerrado, lá do interior do mato, da caatinga, do roçado, eu quase não saio, eu quase não tenho amigos, eu quase que não consigo, ficar na cidade sem viver contrariado (...) eu quase não falo, eu quase não sei de nada, sou como rês desgarrada, nessa multidão boiada, caminhando a esmo.”

Dominguinhos – Lamento Sertanejo

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o sino que tine.

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.

(...)

O amor nunca falha; mas havendo profecias, serão aniquiladas; havendo línguas, cessarão; havendo ciência, desaparecerá;

Porque, em parte, conhecemos, e em parte profetizamos;

Mas, quando vier o que é perfeito, então o que o é em parte será aniquilado.

(...)

Porque agora vemos por espelho em enigma, mas então veremos face a face; agora conheço em parte, mas então conhecerei como também sou conhecido.

Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o amor, estes três, mas o maior destes é o amor.”

Coríntios 13

João Pinheiro

Pela janela do meu quarto,
a cada amanhecer
vejo prédios, telhados, carros e ônibus,
passarinhos cantam para o dia nas árvores esparsas onde fazem morada.
Um cachorro atravessa a rua,
uma senhora carrega uma sacola,
uma fina chuvinha desagua suave nesse caos urbano ordenado.
É uma selva de concreto, dizem que é um belo horizonte.
Ladeira acima, a igreja de Nossa Senhora Auxiliadora.
Do outro lado da janela, lá por detrás daqueles montes,
moram as minhas saudades,
meu cerrado, meus pequizeiros, minhas sete lagoas,
minha mãe, meus amigos, minhas estradas de terra,
meus passeios, meus aprendizados com a vida simples,
minha gente de poucas letras e grande sabedoria.
Por detrás daqueles montes e aqui dentro do meu coração,
ali onde a estrada faz curva e desaparece,
moram muitas saudades,
mora uma parte que deixei
e os amores que quero buscar...

Ao maravilhoso Deus que me concede a graça da vida e se revela diariamente nas belezas
do Universo;
À minha mãe que representa a delicadeza da mulher, a força do feminino e a infinitude do
amor;
Aos meus queridos professores Patterson Patrício, Amauri de Souza e Júlio Onésio:
amigos, irmãos e fochos de luz nessa minha travessia.
Dedico

Resumo

Título: Desenvolvimento de protótipo para amostragem estática e pré-concentração de compostos orgânicos em solução aquosa.

Autor: Gabriel Dias dos Reis

Orientador: Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso

As microtécnicas de extração e pré-concentração de compostos orgânicos utilizadas na etapa do preparo de amostras para cromatografia gasosa (GC) apresentam importância fundamental na química analítica por permitir a análise de compostos em baixas concentrações e em matrizes que não são injetadas de forma direta no equipamento de GC. Uma das principais técnicas de preparo é a Microextração em Fase Sólida ou SPME, que consiste na extração de analitos em revestimentos poliméricos seletivos com posterior desorção em cromatógrafo à gas. Dentre as variações nas técnicas de SPME, a configuração IT-SPME (Microextração em Fase Sólida em Tubo) é uma técnica promissora de preparo, pois sua configuração é compatível com a maioria dos injetores cromatográficos, não sendo necessário o uso de equipamentos acessórios para a injeção. No presente trabalho, foi desenvolvido um protótipo tubular de vidro aberto e reto, revestido com uma fase polimérica de PDMS (polidimetilsiloxano), obtida a partir de um adesivo comercial. A fase polimérica foi caracterizada quimicamente através de Espectroscopia no Infravermelho e Termogravimetria. O revestimento utilizado apresentou uma espessura de 80 μm e estabilidade térmica a 400 °C. Soluções aquosas de fenol e dodecanol foram utilizadas como modelo nas concentrações de 50 ppb a 50 ppm. Os analitos extraídos foram identificados e quantificados em GC-MS por diferentes modos de injeção, pressão, temperatura e fluxo gasoso do injetor, e, modos de aquisição no espectrômetro de massas. Foram obtidos resultados de repetibilidade, reprodutibilidade, curvas de absorção e calibração. Os limites de detecção e quantificação obtidos para o dodecanol empregando-se o protótipo foram 2,30 ng L^{-1} e 13,10 ng L^{-1} , respectivamente. Os parâmetros de desempenho avaliados indicaram adequação do método validado utilizando-se o protótipo desenvolvido. Desse modo, o dispositivo desenvolvido apresenta-se como uma importante inovação de mercado com elevada potencialidade comercial.

Abstract

Title: Development of prototype for static sampling and preconcentration of organic compounds in aqueous solution

Author: Gabriel Dias dos Reis

Orientador: Dr. Patterson Patrício de Souza

Coorientador: Dr. Emerson Fernandes Pedroso

The extraction and preconcentration of organic compounds microtechnologies that are employed to prepare samples for gas chromatography (GC) are of fundamental importance because they allow the analysis of compounds at low concentrations and in matrices that have not been directly injected in the equipment. One of the main preparation techniques is Solid Phase Microextraction or SPME, which consists of the extraction of analytes in selective polymer coatings with subsequent desorption in the gas chromatograph. Among the variations in SPME techniques, the configuration IT-SPME (Microextraction in Solid Phase in Tube) is a promising, since its configuration is compatible with most chromatographic injectors, and accessory equipment for the injection is not necessary. In the present work, a glass tubular prototype open and straight was developed, coated with a polymer phase of PDMS (polydimethylsiloxane). The polymer phase was characterized chemically by Infrared Spectroscopy and Thermogravimetry. The coating used had a thickness of 80 μm and thermal stability at 400 $^{\circ}\text{C}$. Phenol and Dodecanol aqueous solutions were used as a model at concentrations from 50 ppb to 50 ppm. The extracted analytes were identified and quantified in GC-MS by different modes of injection, pressure, temperature and gaseous flow of the injector, and modes of acquisition in the mass spectrometer. The results obtained show repeatability, reproducibility, absorption curves and calibration. The detection and quantification limits found for the dodecanol with the prototype were 2.30 ng L^{-1} and 13.10 ng L^{-1} , respectively. The performance parameters evaluated indicated suitability of the validated method. In this way, the developed device presents itself as an important market innovation with high commercial potential.

Sumário

Lista de abreviaturas.....	11
Lista de Figuras	12
1. Introdução.....	18
2. Revisão bibliográfica.....	21
2.1 Amostragem, preparo e modo de extração	21
2.1.1 Métodos de amostragem e técnicas de preparo de amostras.....	21
2.1.2 Extração dinâmica e estática	22
2.2 SPME – Microextração em Fase Sólida	24
2.2.1 SPME: visão geral.....	24
2.2.2 Dispositivo utilizado para amostragem por SPME	26
2.3 Revestimentos de SPME.....	29
2.3.1 Mecanismos de sorção e principais tipos de revestimento.....	29
2.3.2 PDMS – polidimetilsiloxano.....	32
2.4 Extração: amostragem direta em sistema bifásico e cinética de absorção.....	34
2.5 IT-SPME.....	37
2.5.1 IT-SPME e OTT: aspectos gerais e aplicações em LC, HPLC e GC.....	37
2.5.2 IT-SPME acoplado a GC: estado da arte	40
3. Objetivos.....	60
3.1. Objetivo Geral.....	60
3.2. Objetivos Específicos.....	60
4. Materiais e métodos.....	61
4.1. Preparo do protótipo contendo revestimento líquido seletivo	61
4.1.1. Preparo da solução de polidimetilsiloxano (PDMS).....	61
4.1.2. Preparo dos filmes de polidimetilsiloxano (PDMS) para análise termogravimétrica	61
4.1.3. Análise termogravimétrica	61
4.1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	61
4.1.5. Revestimento do protótipo	62
4.2. Preparo de soluções e amostragem dos compostos no interior do protótipo	62
4.3 Análise em GC-MS e condicionamento térmico do protótipo.....	64
5. Resultados e discussão.....	66

5.1. Caracterização química do revestimento e obtenção do protótipo.....	66
5.2. Caracterização analítica do protótipo utilizando a bomba peristáltica de bancada	69
5.2.1. Avaliação da capacidade extratora do revestimento para compostos orgânicos de diferentes polaridades e cinética de absorção.....	69
5.2.3. Análise qualitativa e quantitativa das soluções padrão de dodecanol.....	73
5.3. Caracterização analítica do protótipo utilizando o amostrador desenvolvido no Laboratório INTECH do CEFET-MG	81
5.3.1. Verificação das condições do forno para a dessorção completa dos analitos ...	81
5.3.2. Verificação da temperatura do injetor necessária para dessorção completa dos analitos amostrados	83
5.3.3. Verificação do efeito memória no amostrador.....	84
5.3.4. Modos de injeção utilizando o amostrador	85
5.3.4. Curva de calibração, limites de detecção e quantificação, repetibilidade e reprodutibilidade	87
6. Conclusões.....	91
7. Sugestões	92
8. Referências bibliográficas	93

Lista de abreviaturas

SPME – Microextração em fase sólida
GC – Cromatografia gasosa
GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
GAC – Química analítica verde
IT-SPME – Microextração em fase sólida em tubo
LLME – Microextração líquido-líquido
LC – Cromatografia líquida
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência
PDMS – Polidimetilsiloxano
PA – Poliacrilato
DVB – Divinilbenzeno
PEG – Polietilenoglicol
MS – Espectrometria de massas
OTT – Armadilhas tubulares abertas
IV – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
TG – Termogravimetria
ppm – Partes por milhão
ppb – Partes por bilhão
ng – nanograma
cm – centímetro
L - litro

Lista de Figuras

FIGURA 1- CONFIGURAÇÕES GEOMÉTRICAS PARA DIFERENTES TIPOS DE SISTEMAS EXTRATORES DE SPME. O TIPO DE CONFIGURAÇÃO GEOMÉTRICA DO DISPOSITIVO UTILIZADO DETERMINA SE O MODO EXTRAÇÃO É DINÂMICO OU ESTÁTICO, ALÉM DAS CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO E QUANTIDADE DE ANALITOS ABSORVIDA. ADAPTADO DE [2].....	22
FIGURA 2- PROCESSO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA. (A) SISTEMA EM EQUILÍBRIO. (B) SISTEMA EM NÃO-EQUILÍBRIO. C_f : CONCENTRAÇÃO DO ANALITO NO REVESTIMENTO; K : COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ENTRE O ANALITO E O REVESTIMENTO; C_0 : CONCENTRAÇÃO DO ANALITO NA SOLUÇÃO. ADAPTADO DE [4].....	23
FIGURA 3. PROCESSO DE EXTRAÇÃO DINÂMICA. (A) SISTEMA EM EQUILÍBRIO. (B) SISTEMA EM NÃO-EQUILÍBRIO. C_s : CONCENTRAÇÃO DO ANALITO NA SOLUÇÃO INICIAL; C : CONCENTRAÇÃO DO ANALITO DEPOIS DA EXTRAÇÃO. ADAPTADO DE [3]	24
FIGURA 4. PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE UTILIZANDO FIBRA DE SPME E DESSORÇÃO POR GC E HPLC. ADAPTADO DE [9]	25
FIGURA 5. MODOS DE EXTRAÇÃO UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DE SPME. (A) EXTRAÇÃO DIRETA; (B) EXTRAÇÃO EM HEADSPACE, (C) EXTRAÇÃO COM MEMBRANA PROTETORA [2].....	26
FIGURA 6. VISÃO ESQUEMÁTICA DA FIBRA DE SPME. ADAPTADO DE [2]. FIBRAS DE SPME COM DIFERENTES TIPOS DE REVESTIMENTO CODIFICADOS POR CORES. FONTE: PAL SYSTEM: INGENIOUS SAMPLE HANDLING.....	27
FIGURA 7. DISPOSITIVO DE SPME: SUPORTE E FIBRA. ADAPTADO DE [6]	28
FIGURA 8. ETAPAS DE EXTRAÇÃO TÍPICA POR SPME E DESSORÇÃO TÉRMICA NO GC, UTILIZANDO A FIBRA E O SUPORTE. ADAPTADO DE [2]	29
FIGURA 9. MECANISMO DE SORÇÃO PARA: (A) SORVENTE SÓLIDO E (B) SORVENTE LÍQUIDO. T , TEMPO INICIAL; T_e , TEMPO APÓS O CONTATO DO ANALITO COM O REVESTIMENTO. ADAPTADO DE [2].....	30
FIGURA 10. ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS POLÍMEROS MAIS COMUNS UTILIZADOS COMO REVESTIMENTO DE SPME. (A) PDMS: POLIDIMETILSILOXANO; (B) PA: POLIACRILATO; (C) DVB: DIVINILBENZENO; (D) PEG: POLIETILENOGLICOL. ADAPTADO DE [2].....	31
FIGURA 11. ESTRUTURA DO PDMS.....	32
FIGURA 12. ETAPAS DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO SOL-GEL. (A) HIDRÓLISE DOS GRUPOS ALCÓXIDOS PARA FORMAR GRUPOS SILANÓIS REATIVO. (B) CONDENSAÇÃO (FORMAÇÃO DE DÍMERO). DURANTE O PROCESSO DE CONDENSAÇÃO PODE-SE INSERIR UM GRUPO ORGÂNICO QUE MODIFICA AS PROPRIEDADES DA ESTRUTURA OBTIDA; (C) FORMAÇÃO DE UMA ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL. (D) INCORPORAÇÃO DE GRUPO ORGÂNICO MODIFICADOR (X). ADAPTADO DE [16].....	33

FIGURA 13 - AMOSTRAGEM DIRETA EM SISTEMA BIFÁSICO. VF: VOLUME DO REVESTIMENTO; KFS: COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ENTRE O REVESTIMENTO E A AMOSTRA; VS: VOLUME DA AMOSTRA; CO: CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ANALITO NA AMOSTRA. ADAPTADO DE [1]	34
FIGURA 14. MASSA ABSORVIDA VERSUS TEMPO PARA UMA SOLUÇÃO PERFEITAMENTE AGITADA E VOLUME INFINITO.....	36
FIGURA 15. TIPOS DE IT-SPME COMUMENTE UTILIZADOS. (A) CAPILAR COM REVESTIMENTO POLIMÉRICO; (B) CAPILAR EMBALADO COM FIBRAS EXTRATORAS; (C) CAPILAR EMBALADO COM SORVENTE; (D) CAPILAR COM EMBALAGEM MONOLÍTICA. ADAPTADO DE [19].....	38
FIGURA 16. (A) NÚMERO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM IT-SPME DESDE A INTRODUÇÃO DA TÉCNICA ATÉ 2014, ORGANIZADAS EM PERÍODOS TRIENAIS. (B) PRODUÇÃO RELATIVA DE PUBLICAÇÕES SOBRE APLICAÇÕES DE IT-SPME DESDE 2009, POR ÁREA DE ESTUDO. ADAPTADO DE [21].....	39
FIGURA 17. DIAGRAMA DO ACOPLAMENTO IT-SPME-LC-MS. ADAPTADO DE [9]	40
FIGURA 18. 1. ARMADILHA TUBULAR TENAX GC; 2. LÃ DE VIDRO; 3. TUBO DE VIDRO PYREX; 4. AQUECEDOR E TERMOPAR; 5. PORCA DE AÇO INOXIDÁVEL; 6. O-RING DE TEFLON; 7. TOMADAS DE TEFLON. ADAPTADO DE [36].	41
FIGURA 19. (A) ENTRADA DO SISTEMA GC; (B) ENTRADA DO SISTEMA GC-MS. 1. ARMADILHA TUBULAR TENAX GC; 2. CONECTOR DE TEFLON; 3. ACESSÓRIO DE AÇO INOXIDÁVEL; 4. PLUG DE SILICONE TERMOSTÁVEL; 5. TUBO DE AÇO INOXIDÁVEL (3 MM DE DIÂMETRO INTERNO); 6. AGULHA DE AÇO INOXIDÁVEL; 7. VÁLVULA DE TRÊS VIAS; 8. PORTA DE INJEÇÃO DO GC; 9. PORTA DE INJEÇÃO DO GC-MS; 10. VÁLVULA DE PARADA. ADAPTADO DE [36].	42
FIGURA 20. CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA (I) INJEÇÃO DIRETA; (II) EXTRAÇÃO DIRETA POR TENAX; (III) EXTRAÇÃO POR TENAX EM HEADSPACE PARA UM SISTEMA SECO; (IV) EXTRAÇÃO POR TENAX EM HEADSPACE PARA UM SISTEMA AQUOSO. 1. ETIL ACETATO; 2. ETANOL; 3. N-HEXANAL; 4. N-DODECANO; 5. N-PENTANOL; 6. 2-OCTANONA; 7. BENZALDEÍDO; 8. γ -VALEROLACTONA; 9. GUAIACOL; 10. ÁLCOOL BENZÍLICO. ANÁLISES REALIZADAS EM EQUIPAMENTOS GC-FID (TEMPERATURA DO INJETOR DE 200°C). [36].	43
FIGURA 21. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA SOJA TORRADA E ARROZ COZIDO PELO MODOS DE EXTRAÇÃO POR TENAX EM HEADSPACE. ADAPTADO DE [36]	44
FIGURA 22. FT, ARMADILHAS TUBULARES ABERTAS REVESTIDAS COM FILME POLIMÉRICO; COT, ARMADILHAS COM REVESTIMENTO DE CARVÃO EM SISTEMA ABERTO; CPT, ARMADILHA EMBALADA POR CARVÃO COM LÃ DE VIDRO NAS EXTREMIDADES. 1; REVESTIMENTO IMOBILIZADO ESPESSE (14 μ M); 2. PARTÍCULAS DE CARVÃO VEGETAL DERRETIDO NA SUPERFÍCIE DO VIDRO; 3. PLUG DE LÃ DE VIDRO; 4. PARTÍCULAS DE CARBONO MANTIDAS ENTRE DOIS PLUGS DE LÃ DE VIDRO. ADAPTADO DE [12].....	45

FIGURA 23. CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA O MODO DE INJEÇÃO DIRETA E PARA OS SISTEMAS EXTRATORES DESENVOLVIDOS EM GC. 1. METANO; 2. ETANO; 3. PROPANO; 4. ISOBUTANO; 5. BUTANO; 6. ISOPENTANO; 7. N-PENTANO. ADAPTADO DE [12]	46
FIGURA 24. REPRESENTAÇÃO DO DISPOSITIVO ANULAR DE TUBOS CONCÊNTRICOS REVESTIDOS. ADAPTADO DE [37].	48
FIGURA 25. CROMATOGRAMAS DE EXTRAÇÃO EM HEADSPACE DE (A) <i>L. OENOS</i> ML34 EM MR E (B) MR ESTÉRIL. ADAPTADO DE [13].	49
FIGURA 26. CROMATOGRAMAS DE EXTRAÇÃO EM HEADSPACE DE (A) <i>L. OENOS</i> ML34 EM AGJ E (B) AGJ ESTÉRIL. ADAPTADO DE [13].	50
FIGURA 27. CROMATOGRAMAS DE EXTRAÇÃO EM HEADSPACE DE (A) <i>L. OENOS</i> ML34 EM YGC E (B) YGC ESTÉRIL. ADAPTADO DE [13].	50
FIGURA 28. CONEXÃO DAS ARMADILHAS CAPILARES A UMA COLUNA CAPILAR PARA DESSORÇÃO DE VOLÁTEIS EXTRAÍDOS. 1. INJETOR; 2. VIDRO DE BOROSILICATO COM PARTÍCULAS DE CARVÃO ATIVADO INCORPORADAS NA SUPERFÍCIE INTERNA (COT); 3. CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA REVESTIDO COM FILMES ESPessos DE FASE ESTACIONÁRIA (FT); 4. TUBO DE POLITETRAFLUORETILENO ; 5. CONECTOR DE PRESSÃO; 6. CONECTOR; 7. COLUNA DE SÍLICA FUNDIDA. ADAPTADO DE [15].	52
FIGURAS 29. CROMATOGRAMAS DE VOLÁTEIS DE VINHO BRANCO OBTIDOS POR AMOSTRAGEM EM HEADSPACE. (A) VOLÁTEIS EXTRAÍDOS POR COT (AMOSTRAGEM EM HEADSPACE, 11 ML); (B) SEÇÃO EXPANDIDA DE (A); (C) VOLÁTEIS EXTRAÍDOS POR FT (AMOSTRAGEM EM HEADSPACE, 34 ML). ADAPTADO DE [15].	53
FIGURA 30. CROMATOGRAMA DE VOLÁTEIS ORGÂNICOS EXTRAÍDOS DO AR DE UM LABORATÓRIO DE SÍNTESE ORGÂNICA. OS VOLÁTEIS FORAM EXTRAÍDOS DE 1,2 L DE AR UTILIZANDO-SE UM UFT. ADAPTADO DE [15].	53
FIGURA 31. (A) CROMATOGRAMA DE COMPOSTOS VOLÁTEIS EXTRAÍDOS DO AR DE UMA RUA DE STELLENBOSCH. OS VOLÁTEIS FORAM EXTRAÍDOS DE 1,3 L DE AR UTILIZANDO-SE UM UFT E A TEMPERATURA DE DESSORÇÃO FOI DE 100°C. (B) BRANCO DO UFT. ADAPTADO DE [15].	54
FIGURA 32. CROMATOGRAMA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EXTRAÍDOS DE 1,3 L DE RESPIRAÇÃO HUMANA UTILIZANDO-SE UM UFT; TEMPERATURA DE DESSORÇÃO IGUAL A 100°C. ADAPTADO DE [15].	54
FIGURA 33. ANÁLISE QUANTITATIVA EM HEADSPACE DE 20 G DE POLPA DE LARANJA DO MACACO (<i>STRYCHNOS MADUGUSCARIENSIS</i>). AMOSTRAGEM EM HEADSPACE (1 ML) UTILIZANDO-SE UM UFT. CONSTITUINTES DETERMINADOS: 1-BUTANOL (0,7 µG); METILBUTANOATO (1,5 µG); ETIL 2-METILPROPANOATO (2,6 µG); BUTIL ACETATO (1,4 µG); ETIL 2-METILBUTANOATO (1,1 µG); PROPILBUTANOATO (1,6 µG); BUTILPROPANOATO (2,6 µG); METILEXANOATO (1,9 µG); BUTIL 2-	

METILPROPANOATO (16,2 µG); BUTILBUTANOATO (45,1 µG). A QUANTIFICAÇÃO FOI REALIZADA A PARTIR DA INJEÇÃO DIRETA DOS PADRÕES SINTÉTICOS DOS COMPOSTOS. ADAPTADO DE [15]	55
FIGURA 34. CORTE TRANSVERSAL DE UM DISPOSITIVO DE AMOSTRAGEM MULTICANAL CONSTITUÍDA POR SETE TUBOS EXTRATORES DE POLISILOXANO. ADAPTADO DE [38]......	56
FIGURA 35. ACIT-SPME PARA AMOSTRAGEM DE POLUENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA [34]......	56
FIGURA 36. REVESTIMENTO PDMS SOL PARA O DISPOSITIVO ACIT-SPME. ADAPTADO DE [34].	57
FIGURA 37. DIAGRAMA REPRESENTANDO TODAS AS ETAPAS DO PROCEDIMENTO ACIT-SPME/GC-FID (A) CARREGAMENTO DA AMOSTRA E EXTRAÇÃO; (B) REMOÇÃO DO RESÍDUO DE ÁGUA (C) DESSORÇÃO TÉRMICA E ANÁLISE EM GC-FID; (1) ANEL METÁLICO, (2) FUNIL CARREGADO COM SOLUÇÃO AQUOSA, (3) TORNEIRA PARA CONTROLE DA VAZÃO, (4) CONECTOR, (5) CARTUCHO ACIT-SPME, (6) TUBO DE AÇO INOXIDÁVEL, (7) BORRACHA DE VEDAÇÃO, (8) FRASCO DE VIDRO, (9), GÁS TRANSPORTADOR, (10) GÁS DE MAQUIAGEM, (11) CÂMARA DE DESSORÇÃO, (12) AQUECEDOR, (13) LINHA DE TRANSFERÊNCIA, (14) ENTRADA DO GC, (15) COLUNA DO GC, (16) FORNO DO GC, (17) DETECTOR FID. ADAPTADO DE [34]	58
FIGURA 39. EQUIPAMENTO ACESSÓRIO PROJETADO PARA REVESTIR O PROTÓTIPO COM A FASE POLIMÉRICA.	62
FIGURA 40. BOMBA PERISTÁLTICA DE BANCADA UTILIZADA PARA A AMOSTRAGEM DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO.	63
FIGURA 41. AMOSTRADOR DESENVOLVIDO PELO LABORATÓRIO INTECH DO CEFET-MG UTILIZADO PARA A AMOSTRAGEM DURANTE A SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO QUE SUBSTITUIU A UTILIZAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA. OS RESERVATÓRIOS FORAM UTILIZADOS PARA O ACONDICIONAMENTO DE 40,00 ML DAS SOLUÇÕES A CADA AMOSTRAGEM REALIZADA E O SISTEMA FOI COLOCADO EM UMA PLATAFORMA EM MOVIMENTO DE MODO A GARANTIR A ABSORÇÃO COMPLETA DOS ANALITOS PELO REVESTIMENTO ATÉ QUE O EQUILÍBRIO DE PARTIÇÃO FOSSE ATINGIDO.....	64
FIGURA 42. GC-MS DO LABORATÓRIO DE CROMATOGRAFIA DO CEFET-MG UTILIZADO PARA O EXPERIMENTO.	65
FIGURA 43. GC-FID DO LABORATÓRIO DE CROMATOGRAFIA DO CEFET-MG CUJO INJETOR FOI UTILIZADO PARA O ACONDICIONAMENTO DO PROTÓTIPO A CADA AMOSTRAGEM.	65
FIGURA 44. ADESÃO DO PDMS NO VIDRO: OS GRUPAMENTOS SILOXANOS DO POLÍMERO SÃO LIGADOS AOS GRUPOS SILANÓIS DA SUPERFÍCIE DO VIDRO.....	66
FIGURA 45. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PDMS.	67
FIGURA 46. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IR DO PDMS.....	68
FIGURA 47. PROTÓTIPO REVESTIDO COM PDMS UTILIZADO PARA AMOSTRAGEM DINÂMICA E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ANALITOS ORGÂNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA. A ESPESSURA DO REVESTIMENTO FOI DE 80 µM.	69
FIGURA 48. ESPESSURA DO FILME DE PDMS OBTIDA NO MICROSCÓPIO (TOTAL DA ESCALA = 0,5 MM).....	69

FIGURA 49. CROMATOGRAMA TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTE À EXTRAÇÃO DE 40 ML DE SOLUÇÃO DE FENOL 50 PPM POR 30 MIN. UTILIZANDO O PROTÓTIPO.....	70
FIGURA 50. CROMATOGRAMA TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTE À EXTRAÇÃO DE 40 ML DE SOLUÇÃO DE DODECANOL 50 PPM POR 30 MIN. UTILIZANDO O PROTÓTIPO.	71
FIGURA 51. PERFIL DE EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE FENOL (50 PPM)	72
FIGURA 52. PERFIL DE EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE DODECANOL (50 PPM)	72
FIGURA 53. CROMATOGRAMAS TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTES À EXTRAÇÃO DO DODECANOL PELO DISPOSITIVO NOS MODOS DE INJEÇÃO SOLVENT VENT, SPLIT, PULSED SPLITLESS, SPLITLESS, PULSED SPLIT E DIRECT INJECTION.	74
FIGURA 54. CROMATOGRAMAS TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTES À EXTRAÇÃO DO DODECANOL PELO DISPOSITIVO EM DIFERENTES PRESSÕES NO INJETOR CROMATOGRÁFICO.....	75
FIGURA 55. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTES À DUAS DESSORÇÕES SIMULTÂNEAS NA PRESSÃO DO INJETOR CROMATOGRÁFICO IGUAL A 40 PSI.	76
FIGURA 56. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTES A DUAS DESSORÇÕES SIMULTÂNEAS NA PRESSÃO DO INJETOR IGUAL A 40 PSI, COM A RAMPA DE TEMPERATURA “5”.	78
FIGURA 57. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTES A DIFERENTES “BRANCOS” DA AMOSTRA.....	80
FIGURA 58. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTE A DUAS DESSORÇÕES SIMULTÂNEAS DO PROTÓTIPO PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO MEMÓRIA NA COLUNA CROMATOGRÁFICA.	82
FIGURA 59. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTE A DUAS DESSORÇÕES SIMULTÂNEAS DO PROTÓTIPO, COM A TEMPERATURA DO INJETOR AJUSTADA PARA 320 °C.	83
FIGURA 60. CROMATOGRAMAS TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTES À EXTRAÇÃO DO DODECANOL PELO DISPOSITIVO NOS MODOS DE INJEÇÃO SPLIT, PULSED SPLITLESS, SPLITLESS, DIRECT INJECTION E PTV SOLVENT VENT.....	86
FIGURA 61. PERFIL DE EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE DODECANOL. O TEMPO DE EQUILÍBRIO FOI DE 10 MIN.	87
FIGURA 62. CURVA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA O DODECANOL UTILIZANDO-SE O PROTÓTIPO E O AMOSTRADOR	88
FIGURA 63. TESTE DE REPETIBILIDADE PARA O DODECANOL. A MÉDIA DOS VALORES OBTIDOS FOI IGUAL A 4,65E+08.	89
FIGURA 64. TESTE DE REPRODUTIBILIDADE PARA O DODECANOL. A MÉDIA DOS VALORES OBTIDOS FOI IGUAL A 4,26E+08.	90

1. Introdução

O desenvolvimento de metodologias analíticas para a utilização em pesquisas e indústrias tem se demonstrado extremamente necessário, sobretudo ao considerarmos que as análises químicas rotineiramente realizadas devem apresentar, cada vez mais, custos reduzidos, curto período de realização, elevadas precisão e exatidão e alinhamento aos princípios da química verde^[1,2]. Nesse sentido, um dos grandes desafios para a química analítica é desenvolver métodos analíticos que reduzam as quantidades de reagentes utilizados durante seus procedimentos e propor a criação de dispositivos, protótipos e equipamentos acessórios, que combinados, otimizem os processos analíticos.

A cromatografia gasosa é uma importante técnica de análise instrumental que consiste basicamente na volatilização de compostos orgânicos e injeção em uma coluna cromatográfica que possibilita a separação dos mesmos e quantificados em sistemas detectores. Uma das técnicas de amostragem para análises em cromatografia gasosa é a técnica de “Microextração em Fase Sólida” (SPME)^[2-4]. A técnica de SPME pode ser utilizada para amostrar analitos de diversas matrizes líquidas e gasosas, e apresenta a vantagem de não utilizar solventes orgânicos em nenhuma etapa do procedimento analítico^[2-6]. A amostragem nessa técnica consiste fundamentalmente na extração de compostos orgânicos em revestimentos absorventes/adsorventes que são suportados em dispositivos com variadas configurações geométricas como hastes, fibras, barras magnéticas e tubos e capilares^[2].

Do ponto de vista físico-químico, o sistema de amostragem por SPME é regido por processos termodinâmicos e cinéticos que atuam entre as fases até que o equilíbrio de partição seja atingido^[2,6]. Isso significa que o revestimento absorvente/adsorvente extrai uma quantidade de matéria do analito presente na matriz analisada quando o equilíbrio termodinâmico - que relaciona transferência de massa e coeficiente de partição - é alcançado^[6]. Após a captura e concentração do analito, a fibra comercial é introduzida no injetor de equipamentos de cromatografia líquida ou gasosa, onde os componentes contidos na fase extratora são dessorvidos, separados e quantificados.

Desde o final dos anos 1970, dispositivos capilares e tubulares revestidos com fases extratoras tem sido desenvolvidos para acoplamento em Cromatografia Gasosa (GC) com

extração em headspace para análises de amostras de diversas matrizes^[12-15]. Essa variação de configuração da técnica clássica de SPME consiste em revestir microcapilares e tubos com materiais absorventes/adsorventes, extrair analitos de matrizes aquosas ou gasosas e dessorver o conteúdo extraído em equipamentos de cromatografia líquida ou gasosa^[19,20]. Essa técnica é chamada de IT-SPME quando acoplada a LC/HPLC e OTT quando acoplada ao GC, e se caracteriza pela amostragem dinâmica ao longo de extratores capilares^[21]. Porém, ainda se encontra em fase de pesquisa e desenvolvimento, não apresentando itens comerciais disponíveis no mercado para utilização em laboratórios de pesquisa e ensino.

Desse modo, o presente trabalho propôs desenvolver um protótipo tubular aberto de vidro (liner de GC) revestido com o polímero líquido PDMS para amostragem estática de compostos orgânicos em soluções aquosas e análise em cromatógrafo. A fase polimérica utilizada na confecção do protótipo foi obtida a partir de um adesivo comercial de silicone pela técnica de inversão de fases, e, o suporte utilizado foi um tubo de vidro aberto e reto consistindo do próprio liner do equipamento. Na fase inicial do projeto, utilizou-se uma bomba peristáltica de bancada para promover o bombeamento das amostras pelo interior do protótipo revestido até que o equilíbrio de partição fosse atingido. Posteriormente, o protótipo foi introduzido no GC para dessorção térmica dos compostos orgânicos absorvidos. Numa etapa posterior da pesquisa, foi utilizado um amostrador desenvolvido no Laboratório INTECH do CEFET-MG para promover a passagem da matriz pelo protótipo, corrigindo uma barreira tecnológica referente à presença de efeito memória na utilização da bomba peristáltica. Os resultados obtidos demonstraram elevada eficiência da técnica, apresentando parâmetros de repetibilidade, reprodutibilidade e perfis cinéticos de absorção compatíveis com os obtidos na literatura científica para diferentes configurações físicas de SPME. Além disso, foram avaliados os limites de detecção e quantificação da técnica empregando-se a extração dos compostos pelo protótipo com o amostrador desenvolvido.

Tendo em vista a crescente demanda por microtécnicas de amostragem em matrizes aquosas para análise em cromatografia gasosa e levando-se em consideração o estado da técnica de microextração em fase sólida, e, a necessidade do desenvolvimento de métodos similares de amostragem, o presente trabalho descreve o desenvolvimento de um protótipo para amostragem estática e pré-concentração de compostos orgânicos em matrizes aquosas,

através de um processo ambientalmente sustentável, de baixo custo, isento de solventes orgânicos e com elevada eficiência analítica.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Amostragem, preparo e modo de extração

2.1.1 Métodos de amostragem e técnicas de preparo de amostras

O procedimento analítico pode ser definido como o processo constituído pelas etapas de amostragem, preparo de amostras, separação e quantificação, avaliação estatística e tomada de decisão^[1]. A amostragem consiste basicamente na redução do tamanho de uma amostra a ser analisada a níveis compatíveis com procedimentos laboratoriais, de modo que a alíquota extraída seja representativa em toda a sua extensão. O preparo de amostras é a etapa determinante na qualidade do procedimento analítico, pois, nessa etapa os analitos são disponibilizados a níveis suficientes para detecção e quantificação sendo separados de matrizes que poderiam danificar o equipamento^[1,2].

Em torno de 80% do tempo de análise é gasto nas etapas de amostragem e preparo de amostras, como extração, concentração, fracionamento e isolamento dos analitos. Portanto, não é um exagero dizer que a escolha de métodos apropriados de preparação de amostras tem grande influência no tempo, confiabilidade e precisão da análise química^[1,3]. O preparo de amostras e a escolha da técnica de extração é uma etapa tão importante no processo analítico que muitos autores o consideram “arte” e não somente “ciência”^[1]. Em etapa posterior à amostragem, os analitos são isolados e quantificados. A partir dessa etapa os resultados obtidos são analisados estatisticamente aplicando-se os testes de comparação adequados para cada tipo de amostra e decisões são tomadas sobre as características da amostra analisada ou até mesmo do procedimento analítico utilizado. É importante salientar que todas as etapas apresentadas são dependentes entre si, o que torna o controle individual de cada etapa, medida fundamental para o sucesso das análises químicas.

As técnicas de extração podem ser divididas em técnicas exaustivas e não-exaustivas^[1,3]. As técnicas exaustivas consistem em procedimentos de amostragem onde toda a quantidade de matéria do analito presente em uma matriz a ser analisada é transferida para um solvente extrator. Já as técnicas não-exaustivas consistem nas técnicas onde os analitos de uma matriz são transferidos para uma fase extratora a partir do estabelecimento de um estado de equilíbrio entre fases^[3]. Uma das técnicas de extração não-exaustiva é a técnica de SPME^[1]. Nessa técnica, uma fase extratora é adicionada a um suporte, em que a

solução contendo os analitos a serem quantificados entra em contato^[1-3]. A Figura 1 representa as principais configurações geométricas das técnicas de SPME.

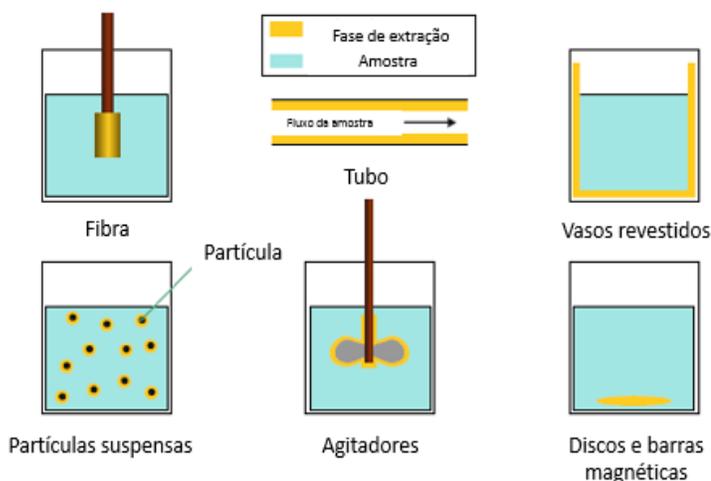


FIGURA 1- CONFIGURAÇÕES GEOMÉTRICAS PARA DIFERENTES TIPOS DE SISTEMAS EXTRATORES DE SPME. O TIPO DE CONFIGURAÇÃO GEOMÉTRICA DO DISPOSITIVO UTILIZADO DETERMINA SE O MODO EXTRAÇÃO É DINÂMICO OU ESTÁTICO, ALÉM DAS CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO E QUANTIDADE DE ANALITOS ABSORVIDA. ADAPTADO DE [2].

2.1.2 Extração dinâmica e estática

O processo de extração através de revestimentos absorventes ou adsorventes pode ser dinâmico ou estático. Na extração estática toda a quantidade de analitos da amostra e todo o revestimento está presente desde o início do processo. Além disso, novas porções de amostra e revestimento não são adicionadas ao sistema até o fim da extração^[3,4]. O processo de extração estática pode ser aplicado tanto para sistemas em equilíbrio (Figura 2 (A)) como para sistemas que não estão em equilíbrio (Figura 2 (B)). Nessa técnica, os analitos apresentam tempos de extração mais curtos, o que significa uma vantagem em relação ao tempo gasto para que a amostragem seja realizada. Entretanto, devido a esse tempo extremamente curto, a repetibilidade dos resultados tende a ser baixa^[3].

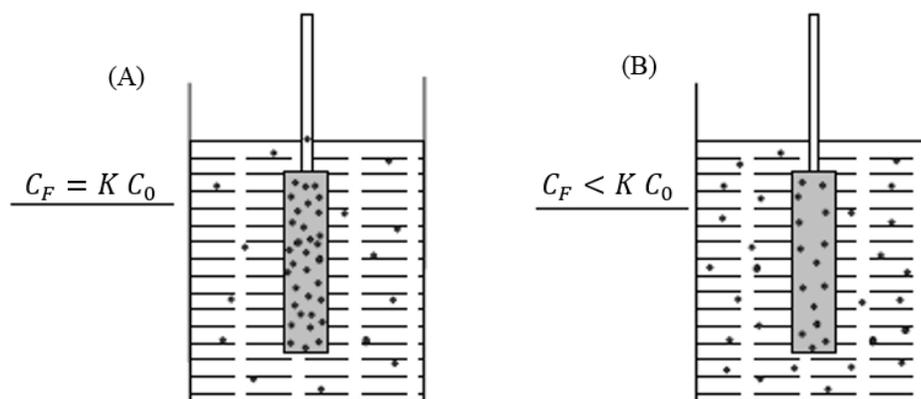


FIGURA 2- PROCESSO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA. (A) SISTEMA EM EQUILÍBRIO. (B) SISTEMA EM NÃO-EQUILÍBRIO. C_F : CONCENTRAÇÃO DO ANALITO NO REVESTIMENTO; K : COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ENTRE O ANALITO E O REVESTIMENTO; C_0 : CONCENTRAÇÃO DO ANALITO NA SOLUÇÃO. ADAPTADO DE [4]

Na extração dinâmica, novas porções da amostra são constantemente introduzidas no sistema. Desse modo, o agente de extração está em contato com a amostra que modifica a concentração ao longo do tempo. Devido à atualização contínua da concentração da amostra, a taxa de difusão dos analitos na superfície sorvente permanece em um nível elevado^[3,4]. Como acontece nos métodos estáticos, o processo de extração dinâmica pode ser aplicado tanto para sistemas em equilíbrio (Figura 3 (A)) como para sistemas que não estão em equilíbrio (Figura 3 (B)). Esse modo de extração é mais frequentemente observado em sistemas de extração tubulares e capilares^[3].

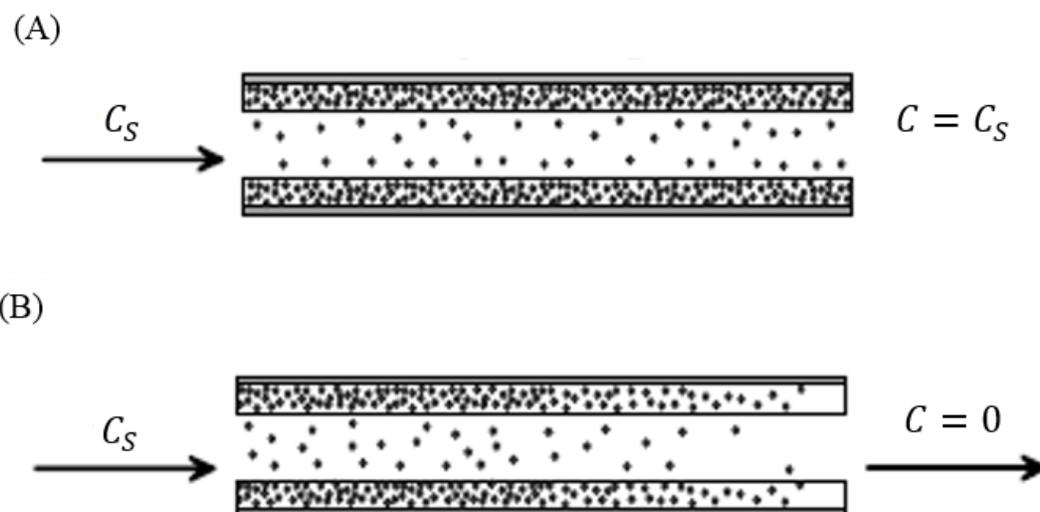


FIGURA 3. PROCESSO DE EXTRAÇÃO DINÂMICA. (A) SISTEMA EM EQUILÍBRIO. (B) SISTEMA EM NÃO-EQUILÍBRIO. C_S : CONCENTRAÇÃO DO ANALITO NA SOLUÇÃO INICIAL; C : CONCENTRAÇÃO DO ANALITO DEPOIS DA EXTRAÇÃO. ADAPTADO DE [3]

2.2 SPME – Microextração em Fase Sólida

2.2.1 SPME: visão geral

Microextração em Fase Sólida é a tradução do acrônimo SPME (*Solid Phase Microextraction*) que consiste em uma técnica de extração de analitos orgânicos de matrizes aquosas ou gasosas utilizando revestimentos poliméricos^[1,2]. Essa técnica apresenta aplicações em diversas áreas como: ambiental, médica, farmacêutica, alimentícia, microbiológica, química, petroquímica, industrial, entre outras. Relata-se trabalhos científicos envolvendo técnicas de concentração em revestimentos - técnicas embrionárias do atual estado da técnica de SPME - desde o final dos anos 1970^[4]. Porém, na década de 1990, o pesquisador Janusz Pawliszyn desenvolveu o principal dispositivo utilizado^[1,5,6] e os fundamentos teóricos^[6,7] desse modo de amostragem.

As técnicas de Microextração em Fase Sólida vem se destacando como uma abordagem verde para o preparo de amostras devido à minimização de consumo de solventes e geração de resíduos. As técnicas de SPME, geralmente são miniaturizadas, isto é, apresentam redução no tamanho da fase de extração e no volume da amostra em relação às

técnicas clássicas, além de serem menos demoradas e mais rentáveis que os procedimentos tradicionais^[8]. Além disso, utilizando-se essas técnicas é possível separar e concentrar compostos de interesse e realizar a amostragem em diferentes locais, de modo a flexibilizar o procedimento analítico.

De modo geral, o principal modo operacional da SPME consiste no uso de uma fibra de sílica fundida revestida em seu exterior com uma fase estacionária apropriada^[5,6]. O analito presente na amostra é extraído e concentrado diretamente pelo revestimento da fibra e posteriormente é introduzido no injetor de um equipamento cromatográfico^[6].

A extração é realizada pela exposição da fibra de sílica fundida no headspace ou diretamente na solução (Figura (4A)). O analito é extraído para a fase estacionária e é desorvido termicamente no injetor de um cromatógrafo gasoso e depois introduzido na coluna cromatográfica pelo gás de arraste (Figura (4B)). O método economiza tempo de preparo, compra de solvente e custo com descarte, além de garantir a obtenção de melhores figuras de mérito. Utilizando uma câmara de desorção especial, os analitos extraídos em fibras são desorvidos na câmara por meio da adição de solvente ou fase móvel e depois introduzidos para a coluna de HPLC (Figura (4C))^[9].

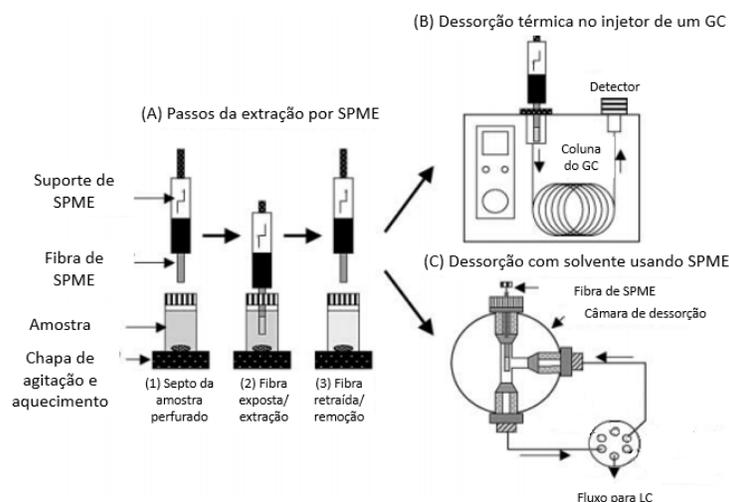


FIGURA 4. PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE UTILIZANDO FIBRA DE SPME E DESSORÇÃO POR GC E HPLC. ADAPTADO DE [9]

A técnica de SPME pode ser utilizada para amostragem de diversas matrizes químicas e isso exige que diferentes modos de extração estejam disponíveis para a realização desses procedimentos. De modo geral, existem três modos de extração por SPME: extração direta, extração em headspace (fase gasosa) e extração utilizando uma membrana que

protege a fibra^[2,6,7]. Cada um desses modos é mais adequado para uma matriz específica, sendo necessária a seleção correta do modo de extração a fim de preservar a integridade da fibra e obter a máxima eficiência analítica relativa a amostragem^[2]. Na figura 5 são apresentados os três principais modos de extração por SPME.

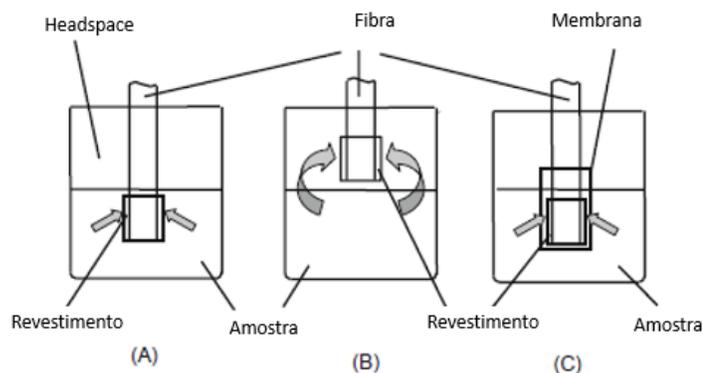


FIGURA 5. MODOS DE EXTRAÇÃO UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DE SPME. (A) EXTRAÇÃO DIRETA; (B) EXTRAÇÃO EM HEADSPACE, (C) EXTRAÇÃO COM MEMBRANA PROTETORA [2].

2.2.2 Dispositivo utilizado para amostragem por SPME

Um dos elementos mais importantes para tornar a técnica de SPME atraente para os usuários é a facilidade de uso do dispositivo^[6]. Isso foi alcançado através da concepção de um conjunto que contém uma agulha de perfuração e uma fibra revestida ligada a ela^[1,6] conforme observado na Figura 6. Essa fibra de amostragem é um dos dispositivos básicos mais utilizados para amostragem devido sua facilidade operacional e possibilidade de se amostrar diferentes matrizes em diferentes locais, podendo inclusive ser utilizada para amostragens *in vivo*^[10].

No topo do êmbolo, existe um cubo colorido que serve para codificação, indicando o tipo de revestimento da fibra. A montagem manual, ainda contém uma mola que ajuda a retrain a fibra após a exposição para extração e exposição^[2].



FIGURA 6. VISÃO ESQUEMÁTICA DA FIBRA DE SPME. ADAPTADO DE [2]. FIBRAS DE SPME COM DIFERENTES TIPOS DE REVESTIMENTO CODIFICADOS POR CORES. FONTE: PAL SYSTEM: INGENIOUS SAMPLE HANDLING.

A fibra de SPME é anexada a uma tubulação suporte de aço inoxidável (Figura 7), aumentando a praticidade do método de amostragem devido ao aumento da força mecânica do conjunto de fibras utilizado para amostragens sucessivas^[6]. Através da utilização desse suporte, a fase revestida pode ser exposta e retraída de acordo com as necessidades do usuário, tornando o método de extração controlado em relação ao tempo de amostragem e seguro em relação a eliminação de contaminantes, devido a retração da fibra. O suporte manual ainda apresenta um indicador de profundidade da agulha que pode ser parafusado até determinar a distância da agulha no injetor de equipamentos cromatográficos. Outra vantagem do suporte manual é o sistema “z-slot” que apresenta a função de bloquear a fibra na posição exposta, controlando o movimento do êmbolo e garantindo segurança e praticidade na amostragem^[1]. Desse modo, o conjunto fibras e suporte se configura como um dos principais dispositivos utilizados para a amostragem por SPME, pois as suas vantagens operacionais o torna bastante atraente para químicos analíticos.

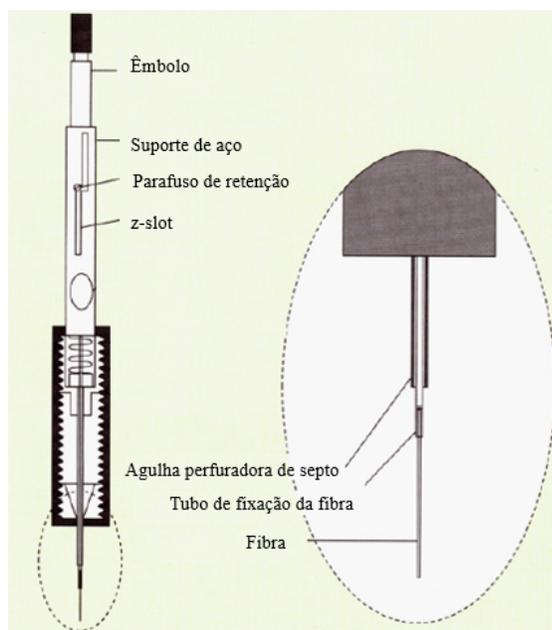


FIGURA 7. DISPOSITIVO DE SPME: SUPORTE E FIBRA. ADAPTADO DE [6]

O processo de extração utilizando SPME, ocorre basicamente em duas etapas, que podem ser divididas em: extração dos analitos até que o equilíbrio de partição seja atingido e posterior dessorção em um equipamento analítico. Na primeira etapa a fibra é exposta na matriz (líquida ou gasosa), que contém os componentes alvos da extração, fazendo com que esses componentes migrem para o revestimento da fibra de SPME. A segunda etapa consiste na dessorção do analito capturado no injetor de um equipamento analítico. Na Figura 8, observa-se as etapas de uma extração típica por SPME utilizando-se o conjunto fibra e suporte, com dessorção do conteúdo extraído no interior de um equipamento cromatográfico. É possível perceber que as funcionalidades em relação a cada item apresentado pelo suporte, como capacidade de exposição/retração da fibra e bloqueio da fibra na posição exposta através do sistema “z-slot”, integram o processo de modo a facilitar as sucessivas operações.

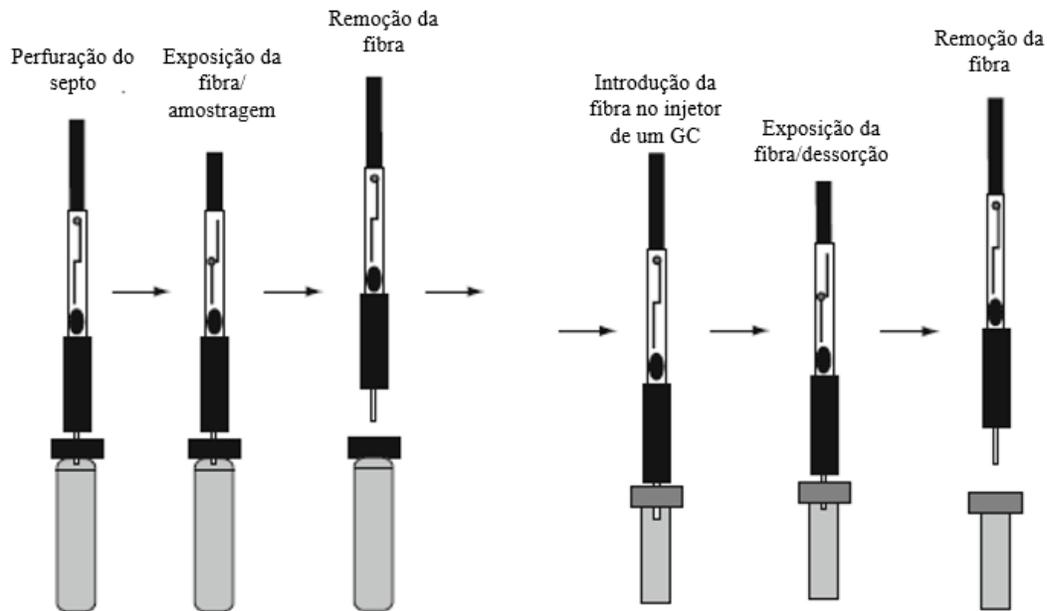


FIGURA 8. ETAPAS DE EXTRAÇÃO TÍPICA POR SPME E DESSORÇÃO TÉRMICA NO GC, UTILIZANDO A FIBRA E O SUPORTE. ADAPTADO DE [2]

2.3 Revestimentos de SPME

2.3.1 Mecanismos de sorção e principais tipos de revestimento

Os revestimentos utilizados em fibras comerciais de SPME compreendem uma gama de materiais poliméricos que são adicionados a suportes de variadas configurações geométricas para promover a extração de analitos^[2]. Conforme reporta a literatura, os primeiros dispositivos extratores de SPME eram pedaços de colunas capilares utilizadas primariamente para separação e quantificação de compostos orgânicos em equipamentos cromatográficos^[11-14]. Os pesquisadores desenvolviam métodos de extração a frio, submetendo esses pedaços de colunas capilares a amostras para extração dos voláteis em headspace, que eram extraídos na fase estacionária^[12-15]. Desse modo, os revestimentos poliméricos utilizados nos primeiros dispositivos de SPME, eram as próprias fases estacionárias das colunas cromatográficas. Outras vezes, eram desenvolvidos métodos de incorporação de outros materiais no interior desses dispositivos como, por exemplo, fusão térmica de micropartículas de carvão ativado dentro das colunas^[12].

À medida que uma amostra é submetida a extração dos compostos voláteis e semi-voláteis por SPME, os analitos entram em contato com o revestimento, e podem ser incorporados no interior do material ou adsorvidos em sua superfície^[2]. Essa diferença substancial de “desempenho” – termo muito utilizado por autores consagrados como Janusz Pawliszyn – é o que caracteriza o tipo de sorvente. Sendo assim, os revestimentos sólidos e líquidos se diferenciam em relação ao modo de sorção dos analitos, conforme apresentado na Figura 9.

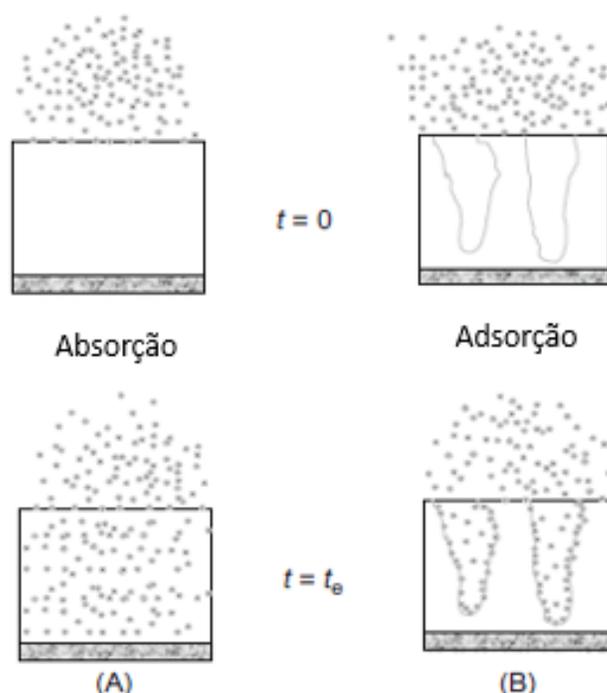


FIGURA 9. MECANISMO DE SORÇÃO PARA: (A) SORVENTE SÓLIDO E (B) SORVENTE LÍQUIDO. T, TEMPO INICIAL; TE, TEMPO APÓS O CONTATO DO ANALITO COM O REVESTIMENTO. ADAPTADO DE [2]

Em revestimentos líquidos, os analitos se distribuem na fase de extração, onde suas moléculas são solvatadas pelas moléculas do revestimento. Em sorventes sólidos, o revestimento tem uma estrutura cristalina bem definida e densa que reduz substancialmente os coeficientes de difusão em seu interior^[6]. Desse modo, em sorventes sólidos, a sorção ocorre somente na superfície porosa do revestimento. Sendo assim, a distinção física entre os sorventes diferencia os revestimentos absorventes dos adsorventes, e, pode ser usada como parâmetro de escolha do revestimento a ser aplicado em dispositivos extratores^[2,16].

Comercialmente, a escolha dos revestimentos de fibras de SPME costuma ser definida a partir de quatro categorias: tipo de revestimento, espessura, polaridade e

mecanismo de sorção. A Tabela 1 apresenta uma lista de fibras comercialmente disponíveis e a Figura 10 mostra as estruturas químicas dos principais polímeros utilizados.

Tabela 1. Tipos de revestimentos de SPME comercialmente disponíveis

Tipo de revestimento	Mecanismo de extração	Polaridade
7 μm PDMS	Absorvente	Apolar
30 μm PDMS	Absorvente	Apolar
100 μm PDMS	Absorvente	Apolar
85 μm PA	Absorvente	Polar
60 μm PEG (Carbowax)	Absorvente	Polar
15 μm Carbowax Z-PDMS	Adsorvente	Bipolar
65 μm PDMS-DVB	Adsorvente	Bipolar
55 μm /30 μm DVB/Carboxen-PDMS	Adsorvente	Bipolar
85 μm Carboxen-PDMS	Adsorvente	Bipolar

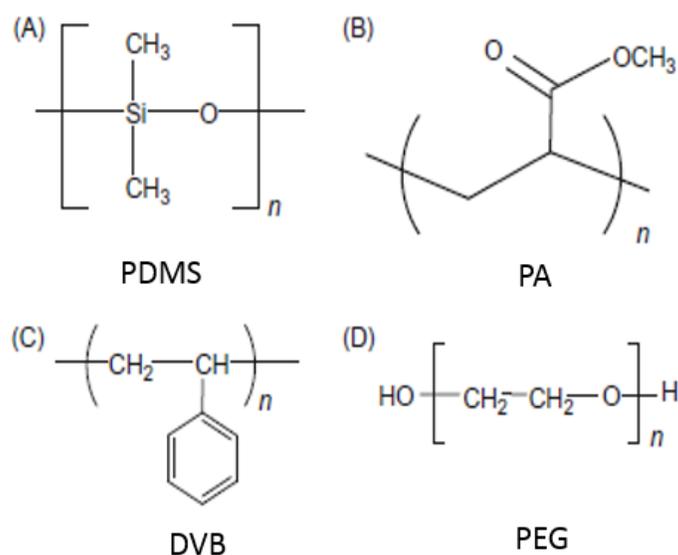


FIGURA 10. ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS POLÍMEROS MAIS COMUNS UTILIZADOS COMO REVESTIMENTO DE SPME. (A) PDMS: POLIDIMETILSILOXANO; (B) PA: POLIACRILATO; (C) DVB: DIVINILBENZENO; (D) PEG: POLIETILENOGLICOL. ADAPTADO DE [2].

O tipo de fase aplicada nos dispositivos de SPME determina a polaridade do revestimento. A polaridade pode proporcionar seletividade aumentando a afinidade do revestimento para analitos polares quando compara-se a uma fase apolar^[2,16].

Essencialmente todas as fibras de SPME são bipolares em algum grau para extrair analitos tanto polares como apolares, mas as propriedades gerais do revestimento que decidem a polaridade. Um revestimento de PDMS, por exemplo, torna a fibra menos polar, mas se analitos polares entrarem em contato com seus poros, eles podem ser extraídos^[2].

2.3.2 PDMS – polidimetilsiloxano

O PDMS é um polímero pertencente à categoria dos silicones. Esse polímero apresenta cadeia linear de átomos de silício e oxigênio alternados, com radicais metila ligados aos átomos de silício, conforme apresentado na Figura 11.

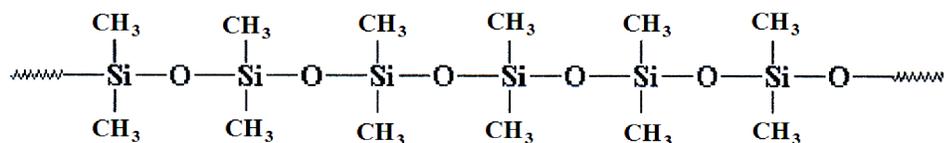


FIGURA 11. ESTRUTURA DO PDMS

Esse polímero pertence ao grupo químico dos organossilicones. Apresenta elevada compressibilidade, estabilidade em uma ampla faixa de temperatura e baixa reatividade química^[17].

Sua cadeia polimérica varia de 15 a 1000 unidades monoméricas e a sua massa molar, que influencia viscosidade do material, pode ser controlada pela adição de reagentes que ao se ligarem na extremidade da cadeia, reduzem sua reatividade. O PDMS apresenta excelente propriedade dielétrica, fisiologia inerte, transparência ótica, resistência ao envelhecimento e superfície naturalmente hidrofóbica^[18]. É um material polimérico que apresenta ampla utilização em revestimentos apolares de SPME.

Um dos métodos utilizados para sintetizar o PDMS é o método sol-gel. Nesse método a hidrólise catalisada de um alcóxido de metal ou semi-metal (precursor) gera espécies hidroxiladas que ao se condensarem formam uma suspensão coloidal no meio reacional denominada sol. Quando esses precursores são alcoxissilanos, o sol formado consiste em uma suspensão coloidal de sílica e quando diferentes compostos hidroxilados são adicionados ao meio reacional e participam do processo, os materiais obtidos apresentam propriedades sortivas diferenciadas. Dependendo do tempo de reação e das condições experimentais, os retículos coloidais podem crescer e se juntar, originando um corpo macroscópico em que o

solvente original da reação se dispersa em microcavidades, formando um gel. Ao se expor o sol a uma fibra de sílica previamente tratada para ativação das hidroxilas de sua superfície, é possível gerar um filme quimicamente ligado^[16]. A reação de polimerização sol-gel ocorre nas seguintes etapas apresentadas na Figura 12.

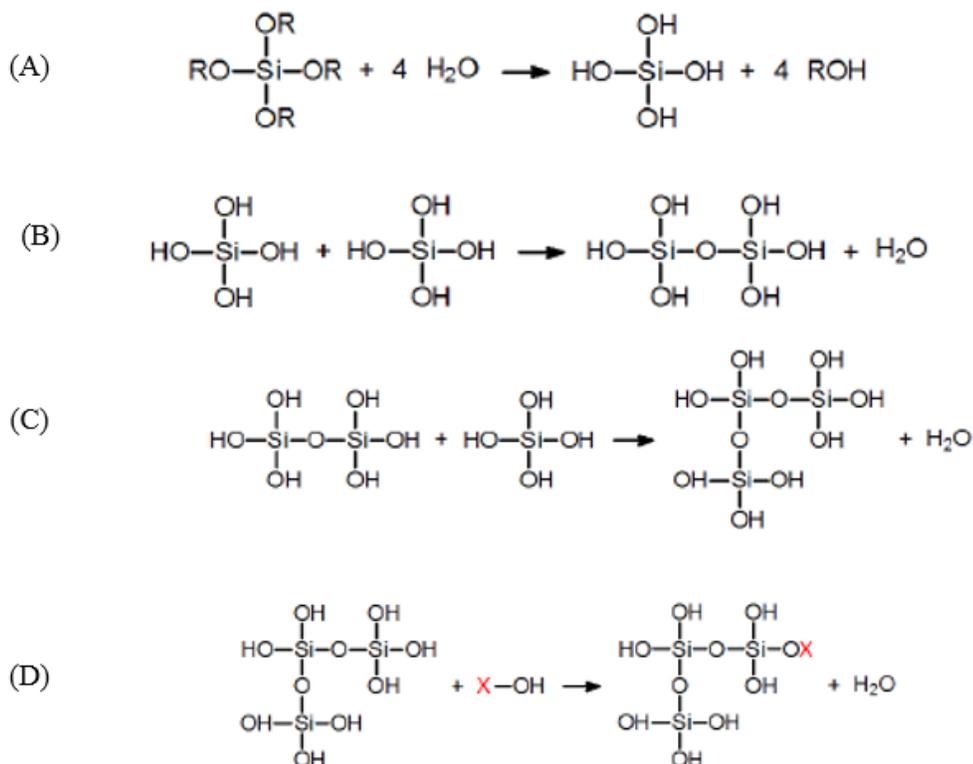


FIGURA 12. ETAPAS DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO SOL-GEL. (A) HIDRÓLISE DOS GRUPOS ALCÓXIDOS PARA FORMAR GRUPOS SILANÓIS REATIVO. (B) CONDENSAÇÃO (FORMAÇÃO DE DÍMERO). DURANTE O PROCESSO DE CONDENSAÇÃO PODE-SE INSERIR UM GRUPO ORGÂNICO QUE MODIFICA AS PROPRIEDADES DA ESTRUTURA OBTIDA; (C) FORMAÇÃO DE UMA ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL. (D) INCORPORAÇÃO DE GRUPO ORGÂNICO MODIFICADOR (X). ADAPTADO DE [16]

Como é possível incorporar modificadores orgânicos na estrutura polimérica final, o processo sol-gel se tornou o método mais utilizado na obtenção de dispositivos de SPME^[16].

Outra forma de obtenção de membranas poliméricas de PDMS para utilização como revestimento de SPME é a inversão de fases^[17]. Nesse método, um material contendo PDMS é dissolvido em um solvente orgânico apropriado e o polímero é induzido à separação através da exposição da mistura a uma temperatura superior de volatilização do solvente utilizado. A membrana polimérica obtida é então espalhada nas superfícies dos dispositivos, gerando assim, extratores de SPME, cujos revestimentos são obtidos por uma nova técnica.

2.4 Extração: amostragem direta em sistema bifásico e cinética de absorção

A técnica de amostragem por SPME mais utilizada consiste na exposição de uma fibra revestida diretamente a uma amostra por um período de tempo. Nesse processo, os analitos orgânicos presentes na matriz analisada são absorvidos pelo revestimento e o processo de pré-concentração se completa quando a concentração do analito atinge o equilíbrio na matriz da amostra e no revestimento^[6]. Esse procedimento de amostragem é denominado amostragem direta em sistema bifásico (Figura 13).

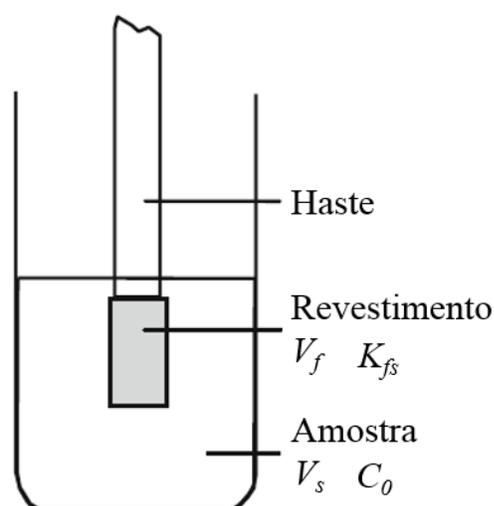


FIGURA 13 - AMOSTRAGEM DIRETA EM SISTEMA BIFÁSICO. V_f : VOLUME DO REVESTIMENTO; K_{fs} : COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ENTRE O REVESTIMENTO E A AMOSTRA; V_s : VOLUME DA AMOSTRA; C_0 : CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ANALITO NA AMOSTRA. ADAPTADO DE [1]

Quando um sistema bifásico se encontra em equilíbrio, a Equação 1 representa as concentrações do analito na solução e no revestimento. Essa equação leva em consideração o princípio de conservação de massa no sistema^[6].

$$C_0 V_s = C_s^\infty V_s + C_f^\infty V_f \quad (1)$$

Onde C_f^∞ e C_s^∞ são as concentrações de equilíbrio do analito no revestimento e na amostra, respectivamente.

O coeficiente de distribuição (K_{fs}) do analito entre o revestimento e a matriz, pode ser definido de acordo com a Equação 2^[6].

$$K_{fs} = \frac{C_f^\infty}{C_s^\infty} \quad (2)$$

As Equações 1 e 2 podem ser combinadas de modo a gerar a equação 3^[6].

$$C_f^\infty = C_0 \frac{K_{fs} V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (3)$$

Desse modo, o número de moles do analito (n) extraído pelo revestimento pode ser calculado pela Equação 4^[6].

$$n = C_f^\infty V_f = C_0 \frac{K_{fs} V_s V_f}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (4)$$

A Equação 3 indica que a quantidade de analito extraída pelo revestimento (n) é diretamente proporcional à concentração de analito na amostra (C_0) que é a base analítica para quantificação utilizando SPME.

Quando o volume da amostra é muito grande, ou seja, quando $V_s \gg K_{fs} V_f$, a equação 4 pode ser simplificada pela Equação 5^[6]:

$$n = C_f V_f C_0 \quad (5)$$

A Equação simplificada da extração de SPME aponta para a utilidade da técnica quando o volume de amostra é desconhecido, pois isso significa que a fibra pode ser exposta diretamente em fluxos de sangue, ar ambiente, água e assim por diante, de modo que a quantidade do analito extraído corresponderá diretamente à sua concentração na matriz sem depender do volume da amostra^[2,6,10].

A teoria cinética para sistemas de microextração utilizando fases absorventes/adsorventes descreve a velocidade de extração dos analitos^[7]. Para compreender a teoria cinética da extração por SPME, examina-se inicialmente a extração direta dos analitos a partir de uma fibra polimérica imersa em uma amostra aquosa homogênea, que não apresenta nenhuma fase gasosa^[1,7]. Em condições de agitação, a velocidade do processo de absorção pela fase polimérica é determinada somente pela difusão do analito e se relaciona com a quantidade de analito absorvida pelo revestimento, expressa como uma fração da massa extraída no equilíbrio^[2,7]. Essa relação, representada pela Figura 14, é conhecida como

o perfil de tempo de extração^[2,7] e apresenta grande utilidade na abordagem prática de extração por SPME, pois quando a curva desse perfil se torna constante, os analitos atingiram o equilíbrio de partição na amostragem^[2].

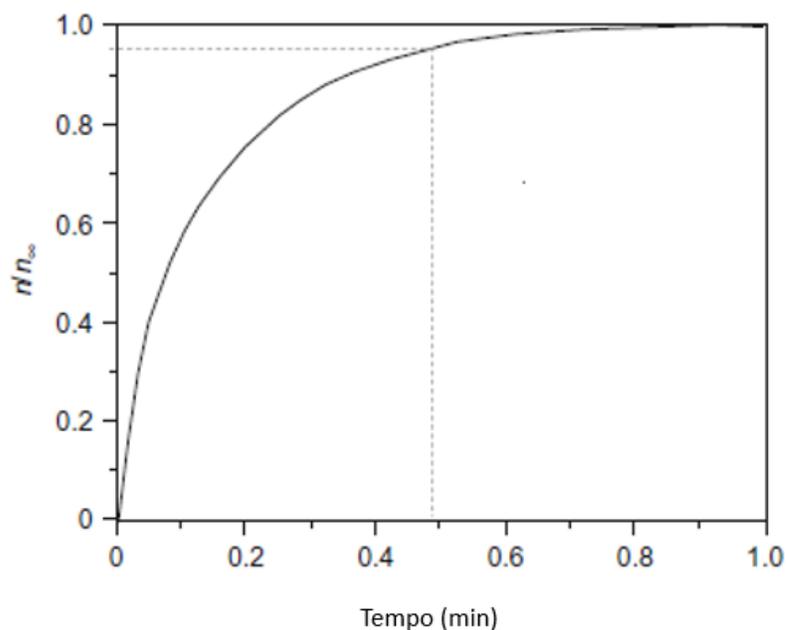


FIGURA 14. MASSA ABSORVIDA VERSUS TEMPO PARA UMA SOLUÇÃO PERFEITAMENTE AGITADA E VOLUME INFINITO.

A Figura 9 é mostra que que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio tende a ser infinito. Na prática, uma alteração na massa extraída não pode ser determinada se for menor do que o erro experimental, que é tipicamente cerca de 5%. Portanto, o tempo de equilíbrio é assumido como sendo alcançado quando 95% da quantidade de um analito em equilíbrio for extraído da amostra^[2,7].

A equação 6 é usada para estimar o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido em um sistema de extração, onde D_f é o coeficiente de difusão do analito no revestimento e $(b-a)$ é a espessura da fase polimérica^[1].

$$t_e = t_{95\%} = \frac{(b - a)^2}{2D_f} \quad (6)$$

A equação 6 é utilizada para sistemas ideais e com agitação perfeita^[2]. Em sistemas reais existe uma zona de espessura definida, na qual não ocorre convecção e agitação perfeita do fluxo em qualquer ponto analisado. Essa zona de camada estática é chamada de camada

limite de Prandtl^[2,7]. A espessura da camada limite (δ) é determinada tanto pela taxa de convecção na amostra, quanto pelo coeficiente de difusão do analito. Considerando-se a influência da camada limite em sistemas reais, o tempo necessário para que um sistema de extração por SPME atinja o equilíbrio é estimado pela equação 7.

$$t_e = t_{95\%} = 3 \frac{\delta K_{fs}(b - a)}{D_s} \quad (7)$$

Onde: $(b - a)$, espessura do revestimento; D_s , coeficiente de difusão do analito na amostra; K_{fs} , coeficiente de distribuição do analito entre o revestimento e a amostra.

2.5 IT-SPME

2.5.1 IT-SPME e OTT: aspectos gerais e aplicações em LC, HPLC e GC

A extração em sistemas capilares revestidos internamente com fase extrativa foi uma das primeiras técnicas de SPME^[11-13]. Em um momento anterior à ascensão das fibras de SPME, nos anos 1990^[5-7], os principais estudos envolvendo a concentração de voláteis em revestimentos, utilizava microcapilares para essa função^[11-15].

A utilização de fibras comerciais SPME, assim como todo o desenvolvimento do formalismo físico-matemático realizado por Pawliszyn contribuiu para que este tipo de dispositivo se consolidasse como método para extração mais usado em substituição ao IT-SPME. Porém, no campo da pesquisa as técnicas de extração tubulares e capilares ainda são bastante utilizadas, pois as aplicações dessa configuração, principalmente para LC e HPLC, são muito vastas^[19]. Esse quadro, denota a necessidade de que mais estudos sejam realizados para que dispositivos extratores com configurações tubulares e capilares sejam desenvolvidos e comercialmente disponibilizados.

IT-SPME foi desenvolvida para miniaturização, automação, alto desempenho, acoplamento on-line em equipamentos analíticos e redução do consumo de solventes^[19]. Tipicamente utilizam-se segmentos de colunas capilares conforme apresentado na Figura 15.

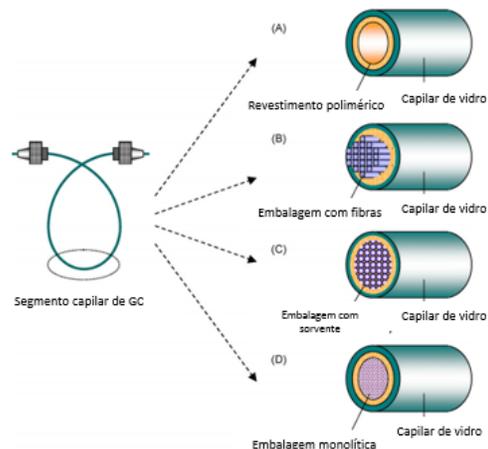


FIGURA 15. TIPOS DE IT-SPME COMUMENTE UTILIZADOS. (A) CAPILAR COM REVESTIMENTO POLIMÉRICO; (B) CAPILAR EMBALADO COM FIBRAS EXTRATORAS; (C) CAPILAR EMBALADO COM SORVENTE; (D) CAPILAR COM EMBALAGEM MONOLÍTICA. ADAPTADO DE [19].

IT-SPME é uma técnica de preparação de amostras que demonstrou ao longo do tempo a capacidade de se acoplar à cromatografia líquida (LC). Provavelmente, o acoplamento dessa técnica a LC, foi implementado por Eisert e Pawliszyn^[20], em 1997, quando fundamentaram a teoria de extração em sistemas tubulares investigando amostragem de pesticidas. Essa técnica também foi bastante aplicada na determinação de pesticidas, poluentes ambientais, drogas e contaminantes em alimentos por hifenização com HPLC, LC-MS, GC-MS, cromatografia iônica e eletroforese capilar^[9]. As principais vantagens dessa técnica, que superam as fibras de SPME, são a baixa fragilidade e a alta capacidade de sorção. Quando dispositivos de IT-SPME são utilizados no modo on-line em LC – modo em que a extração acontece diretamente acoplada a coluna cromatográfica – a extração, pré-concentração e injeção acontecem em uma única etapa, o que reduz o tempo de análise e melhora a precisão do procedimento em relação aos métodos tradicionalmente utilizados^[8].

Na revisão sobre o tema, realizada por Moliner-Martinez *et al.* em 2015^[8], os autores classificam a IT-SPME como sendo a configuração de SPME que apresenta capilares extratores revestidos com acoplamento em cromatografia líquida (LC) e OTT como sendo a configuração que apresenta capilares extratores revestidos com acoplamento em cromatografia gasosa (GC). Nesse estudo, também foi evidenciada a quantidade de inovações da técnica em relação ao revestimento, pois as fases originalmente utilizadas no início das extrações por IT-SPME foram substituídas por novos materiais de revestimento

como polímeros de impressão molecular, nanomateriais, imunosorventes e líquidos iônicos; chamados de nova geração de fases extrativas^[8].

Em uma segunda revisão sobre o tema, realizada por Fernández-Amado *et. al.*^[21] em 2016, os autores investigam as publicações sobre IT-SPME desde 1997 – provavelmente data em que Eisert e Pawliszyn realizam o trabalho [20] – constatando os dados apresentados na Figura 16.

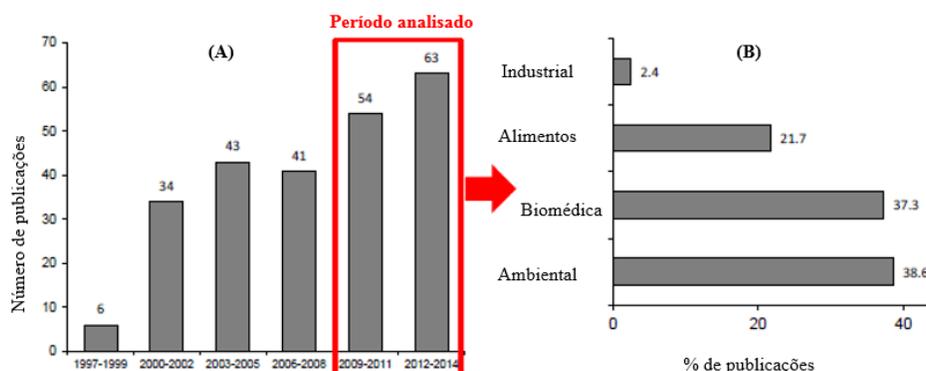


FIGURA 16. (A) NÚMERO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM IT-SPME DESDE A INTRODUÇÃO DA TÉCNICA ATÉ 2014, ORGANIZADAS EM PERÍODOS TRIENAIS. (B) PRODUÇÃO RELATIVA DE PUBLICAÇÕES SOBRE APLICAÇÕES DE IT-SPME DESDE 2009, POR ÁREA DE ESTUDO. ADAPTADO DE [21].

Como pode ser observado na Figura 16, a maioria dos estudos desenvolvidos sobre IT-SPME (aproximadamente 80%) no período de 2009 a 2015 foram aplicados a análises ambientais e biomédicas e um menor número em análises de alimentos, análises industriais e proteômica^[21].

A maior parte dos estudos apresentados de 1997 a 2014, utilizam amostragem dinâmica em IT-SPME acoplada a LC e HPLC^[21]. Nesse modo de análise o acoplamento do IT-SPME pode ser incorporado inserindo-se o conteúdo amostrado pelo dispositivo em posição de loop ou em uma linha de transferência. A combinação entre IT-SPME e HPLC ou LC-MS pode ser feita facilmente fixando a coluna capilar com o dispositivo SPME entre o loop e a agulha de injeção do amostrador automático de HPLC. Um diagrama do sistema (Figura 17), mostra um sistema automatizado SPME-LC-MS usando um equipamento LC-MS (Agilent 1100, LC-MSD)^[9].

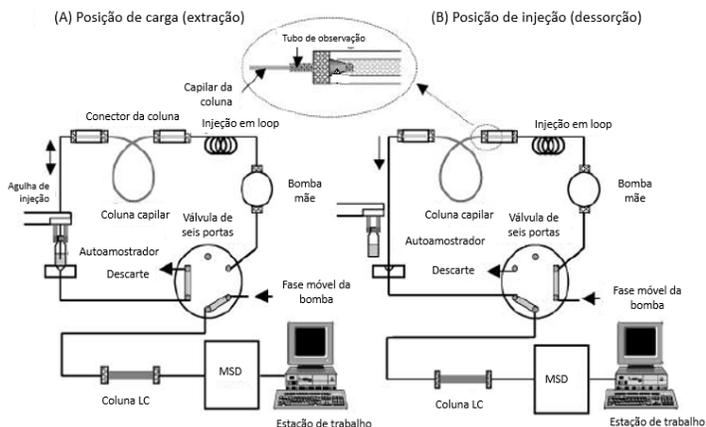


FIGURA 17. DIAGRAMA DO ACOPLAMENTO IT-SPME-LC-MS. ADAPTADO DE [9]

Utilizando-se IT-SPME acoplado a LC e HPLC, diversas aplicações já estão registradas na literatura científica, como determinação de pesticidas^[20], poluentes orgânicos em amostras de água^[22,23], fármacos e antidepressivos^[19,24], compostos aromáticos carcinogênicos e alcaloides^[25-28], poluentes industriais^[29], hormônios^[30], aflatoxinas^[31,32] e clorofila em sistemas aquáticos^[33].

De acordo com os dados apresentados, percebe-se que a técnica de IT-SPME acoplada a GC e HPLC possui uma ampla utilização nas mais diversas áreas. Porém, ao se investigar aplicações dessa técnica em cromatografia gasosa o número de trabalhos desenvolvidos reduz-se drasticamente. Para se ter uma ideia, na revisão mais completa e atualizada sobre a técnica, realizada em 2016^[21], que traz um levantamento da técnica no período de 1997 a 2014, apenas dois trabalhos^[34,35] relatam acoplamento de IT-SPME a GC. Desse modo, podemos considerar que há uma carência no desenvolvimento de técnicas de amostragem usando sistemas capilares e tubulares com aplicação em cromatografia gasosa e que novos trabalhos devem ser desenvolvidos para que futuramente seja disponibilizado, inclusive, dispositivos comerciais para essa finalidade.

2.5.2 IT-SPME acoplado a GC: estado da arte

Os primeiros dispositivos de amostragem e pré-concentração de voláteis para análise em cromatografia gasosa eram primordialmente segmentos de colunas capilares de GC^[11-15].

Em 1979, Tsugita *et. al.*^[36] desenvolveram o que pode ser considerado o primeiro sistema capilar aberto de extração e amostragem de compostos orgânicos com dessorção em cromatografia gasosa. Esses pesquisadores tinham interesse em determinar a composição de compostos voláteis de alimentos, geralmente presentes em baixas concentrações. Além disso, como a composição química dos voláteis em amostras de alimentos vegetais sofria significativas modificações qualitativas e quantitativas durante os procedimentos de coleta, a análise de voláteis em headspace era considerada uma técnica muito importante para garantir o controle da qualidade sensorial desses produtos. O principal método de amostragem utilizado para analisar esses compostos consistia na coleta do conteúdo total de voláteis liberados, utilizando-se uma seringa, com posterior injeção da amostra em um cromatógrafo gasoso. Porém, a utilização desse método conduzia a amostras contendo grande quantidade de água que contribuía para a deterioração da coluna cromatográfica. Desse modo, prepararam uma armadilha tubular extratora preenchendo com 200 mg de Tenax GC, um tubo de vidro Pyrex em forma de “L” de 20 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno, conforme Figura 18^[36].

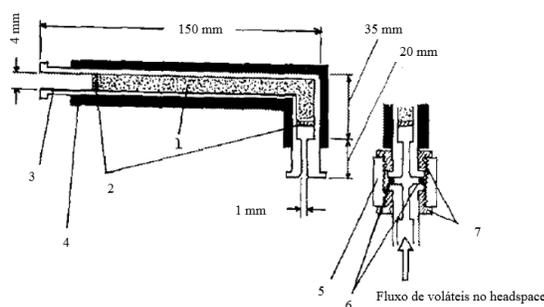


FIGURA 18. 1. ARMADILHA TUBULAR TENAX GC; 2. LÃ DE VIDRO; 3. TUBO DE VIDRO PYREX; 4. AQUECEDOR E TERMOPAR; 5. PORCA DE AÇO INOXIDÁVEL; 6. O-RING DE TEFLON; 7. TOMADAS DE TEFLON. ADAPTADO DE [36].

O Tenax foi escolhido entre vários tipos de polímeros porosos por possuir alta estabilidade térmica, sendo desse modo adequado para a dessorção térmica de voláteis que apresentavam altas temperaturas de ebulição. Preparou-se uma solução modelo dissolvendo-se 10 compostos padrões em éter etílico a uma concentração de 1000 ppm.

As análises por GC utilizando as soluções modelo foram realizadas de quatro maneiras diferentes: injeção direta, extração direta por Tenax, extração por Tenax em headspace para um sistema seco, extração por Tenax em headspace para um sistema aquoso.

Os analitos foram desorvidos nos cromatógrafos conforme apresentado na Figura 19.

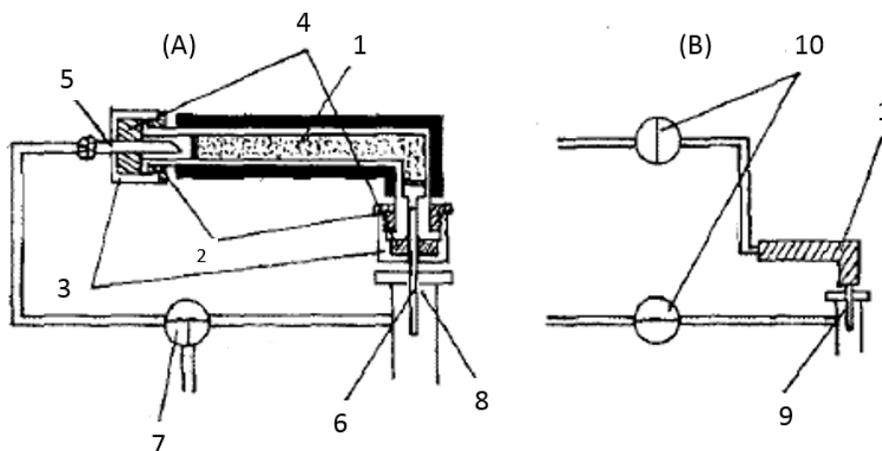


FIGURA 19. (A) ENTRADA DO SISTEMA GC; (B) ENTRADA DO SISTEMA GC-MS. 1. ARMADILHA TUBULAR TENAX GC; 2. CONECTOR DE TEFLON; 3. ACESSÓRIO DE AÇO INOXIDÁVEL; 4. PLUG DE SILICONE TERMOSTÁVEL; 5. TUBO DE AÇO INOXIDÁVEL (3 MM DE DIÂMETRO INTERNO); 6. AGULHA DE AÇO INOXIDÁVEL; 7. VÁLVULA DE TRÊS VIAS; 8. PORTA DE INJEÇÃO DO GC; 9. PORTA DE INJEÇÃO DO GC-MS; 10. VÁLVULA DE PARADA. ADAPTADO DE [36].

Os cromatogramas da Figura 20 mostram os compostos obtidos para cada tipo de análise realizada.

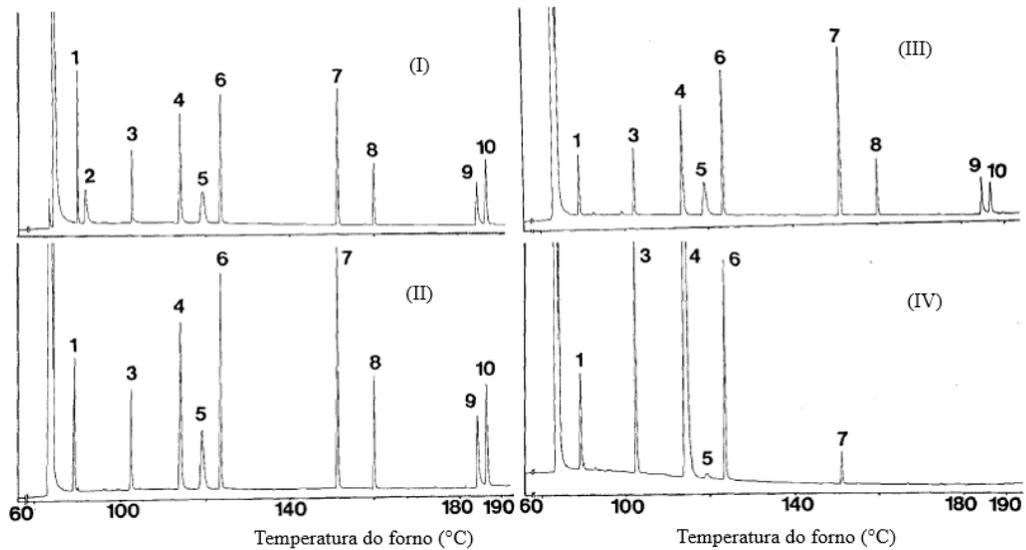


FIGURA 20. CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA (I) INJEÇÃO DIRETA; (II) EXTRAÇÃO DIRETA POR TENAX; (III) EXTRAÇÃO POR TENAX EM HEADSPACE PARA UM SISTEMA SECO; (IV) EXTRAÇÃO POR TENAX EM HEADSPACE PARA UM SISTEMA AQUOSO. 1. ETIL ACETATO; 2. ETANOL; 3. N-HEXANAL; 4. N-DODECANO; 5. N-PENTANOL; 6. 2-OCTANONA; 7. BENZALDEÍDO; 8. γ -VALEROLACTONA; 9. GUAIACOL; 10. ÁLCOOL BENZÍLICO. ANÁLISES REALIZADAS EM EQUIPAMENTOS GC-FID (TEMPERATURA DO INJETOR DE 200°C). [36].

Utilizando-se os sistemas de extração pelo dispositivo desenvolvido, os pesquisadores concluíram que os valores de recuperação obtidos para o modo de extração direta por Tenax são satisfatórias em comparação com o modo de injeção direta. Além disso, as recuperações para o modo de extração por Tenax em headspace para um sistema seco é semelhante à extração direta por Tenax.

Voláteis de amostras de soja torrada e arroz cozido também foram analisados pelo modo de extração por Tenax em headspace, utilizando-se o dispositivo. Os cromatogramas da Figura 21 mostram separações satisfatórias dos picos cromatográficos e detecção de componentes com maior temperatura de ebulição, quando comparado ao modo de amostragem direta.

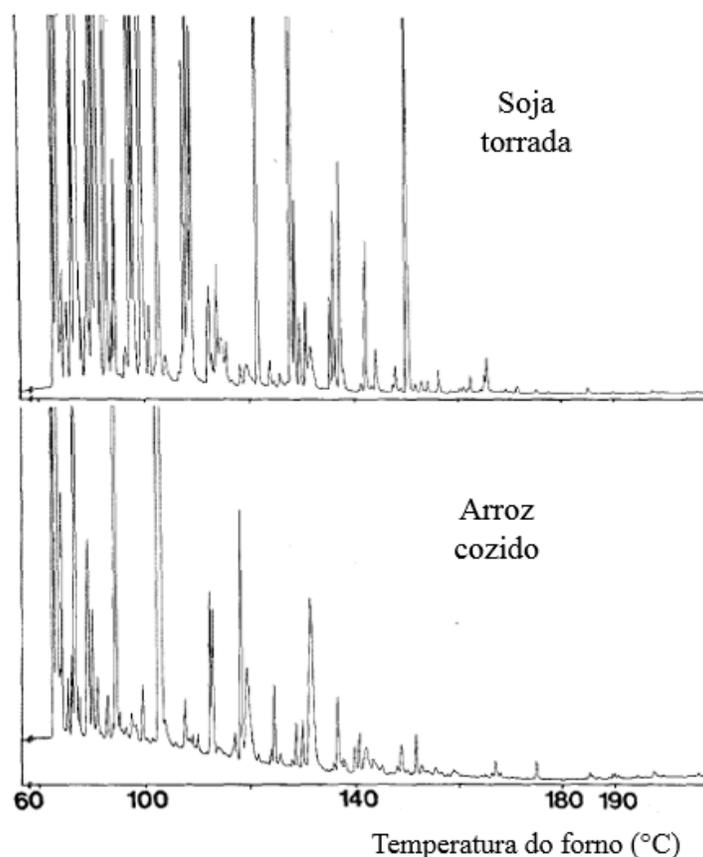


FIGURA 21. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA SOJA TORRADA E ARROZ COZIDO PELO MODOS DE EXTRAÇÃO POR TENAX EM HEADSPACE. ADAPTADO DE [36]

A técnica desenvolvida apresentou-se vantajosa devido à simplicidade do dispositivo, ao curto tempo necessário para a realização da amostragem e à utilização de uma pequena quantidade de amostra. Desse modo, o dispositivo mostrou-se eficiente para amostragem de voláteis por headspace em GC e GC-MS^[36].

Ainda no início dos anos 80, um dos pontos críticos para análise de microextração em headspace com dessorção do conteúdo extraído em cromatógrafo gasoso, era amostrar analitos de matrizes que apresentavam altas taxas de fluxo gasoso. Tendo em vista tal dificuldade, Grob e Habic^[12] desenvolveram em 1984 um sistema capilar aberto de extração e amostragem de compostos orgânicos com dessorção em cromatógrafo gasoso. Utilizaram dois tipos de armadilhas com dimensões de um pedaço de coluna capilar e revestidas com material adsorvente para extração de hidrocarbonetos.

No interior de uma das colunas foi derretida internamente uma quantidade de partículas de carvão. Já a outra coluna foi completamente empacotada por carvão e vedada nas extremidades com lã de vidro (Figura 22).

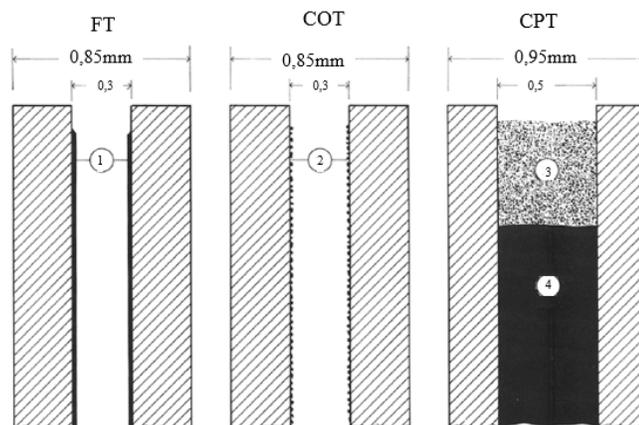


FIGURA 22. FT, ARMADILHAS TUBULARES ABERTAS REVESTIDAS COM FILME POLIMÉRICO; COT, ARMADILHAS COM REVESTIMENTO DE CARVÃO EM SISTEMA ABERTO; CPT, ARMADILHA EMBALADA POR CARVÃO COM LÃ DE VIDRO NAS EXTREMIDADES. 1; REVESTIMENTO IMOBILIZADO ESPESSO (14 μ M); 2. PARTÍCULAS DE CARVÃO VEGETAL DERRETIDO NA SUPERFÍCIE DO VIDRO; 3. PLUG DE LÃ DE VIDRO; 4. PARTÍCULAS DE CARBONO MANTIDAS ENTRE DOIS PLUGS DE LÃ DE VIDRO. ADAPTADO DE [12].

Os COT's foram preparados derretendo carbono na superfície do vidro e os FT's eram pedaços de colunas de GC com revestimento polimérico. Os sistemas com carbono derretido e embalado apresentaram maior capacidade adsorvente do que os sistemas FT's com extração nas mesmas condições^[32]. Para realizar a amostragem, as armadilhas foram conectadas a uma seringa contendo os gases a serem analisados. Os gases foram inseridos no interior das armadilhas e os analitos foram adsorvidos. Posteriormente as armadilhas foram colocadas no injetor de um cromatógrafo gasoso, conectadas a uma coluna de separação e o conteúdo extraído foi completamente dessorvido. As características típicas desse procedimento são a rapidez e a simplicidade, além da configuração geométrica das armadilhas ser compatível com a coluna e não ser necessário realizar modificação no cromatógrafo, nem inserção de equipamentos adicionais^[12].

São exibidos cromatogramas (Figura 23) que comparam os compostos obtidos por injeção direta e a partir das adsorções nos sistemas extratores desenvolvidos.

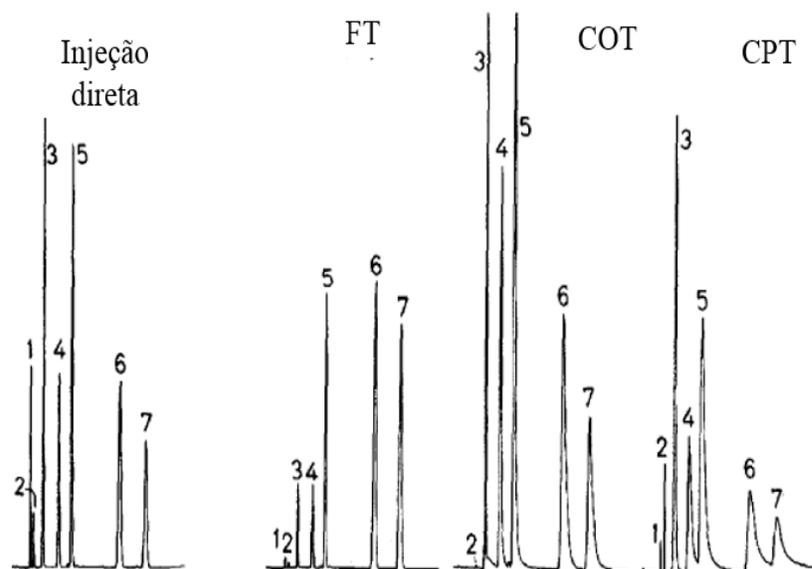


FIGURA 23. CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA O MODO DE INJEÇÃO DIRETA E PARA OS SISTEMAS EXTRATORES DESENVOLVIDOS EM GC. 1. METANO; 2. ETANO; 3. PROPANO; 4. ISOBUTANO; 5. BUTANO; 6. ISOPENTANO; 7. N-PENTANO. ADAPTADO DE [12]

Em 1986, Burger e Munro^[20], atentos às tendências dos trabalhos de Grob e Habic^[12], desenvolveram um sistema de extração de compostos orgânicos voláteis com dessorção em cromatógrafo gasoso. Os autores tinham interesse em determinar qualitativamente e quantitativamente os compostos voláteis liberados por insetos e mamíferos para comunicação química. Como esses voláteis liberados na atmosfera precisam se encontrar em concentrações específicas para provocar a resposta biológica esperada, a determinação analítica desses compostos passou a ser encarada pelos autores como um problema analítico de headspace. Para isso testaram técnicas off-line de amostragem de compostos orgânicos em sistemas capilares revestidos internamente com carbono e PDMS15 em diversas amostras. Esses pesquisadores testaram quatro tipos de armadilhas extratoras utilizando sistemas capilares: FOTT's, FACOTT's, FOPOTT's e FOTT/FACOTT15^[11].

Armadilhas FOTT's (armadilhas tubulares abertas revestidas): constituídas por colunas capilares de 1,12 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno e revestidas internamente com PDMS. Foram preparadas a partir da remoção completa da fase estacionária das extremidades, imobilizadas com radiação através de uma fonte de ⁶⁰Co, enxaguadas com solvente e condicionadas a 230°C. Para as armadilhas FOTT's foram

preparados dois tipos: FOTT-3 e FOTT-12, cujas espessuras dos revestimentos eram 3 e 12 μm , respectivamente.

Armadilhas FACOTT's (armadilhas tubulares abertas com revestimento de carbono ativado): revestidas com 3 μm de PDMS e com remoção completa da fase estacionária das extremidades. A fase estacionária da região central dessas armadilhas foi revestida com carbono ativado para que os analitos fossem adsorvidos. A camada revestida com carbono ativado também foi tratada com radiação como as FOTT's. Para as armadilhas FACOTT's foram preparados dois tipos: FACOTT-10 e FACOTT-80, contendo espessuras de 1-10 e 10-80 μm de carbono ativado, respectivamente.

Armadilhas FOPOTT's (armadilhas tubulares abertas de polímero de película orgânica): armadilhas com partículas de Porapak Q pulverizado embebidas em uma camada de PDMS, com espessura de 1-10 μm . O revestimento formado também foi imobilizado por radiação.

Armadilhas FOTT/FACOTT (combinação de armadilhas tubulares abertas revestidas e com revestimento de carbono ativado): usando os métodos de preparação descritos para as armadilhas anteriores, foram preparadas armadilhas de 1,12 m, onde metade delas foi revestida com carbono ativado (1-10 μm) suportado em PDMS (3 μm) e a outra metade com PDMS (12 μm). Essas armadilhas foram chamadas de FOTT-12/FACOTT-10.

Uma série de experiências foi realizada para determinar a capacidade dessas diferentes armadilhas extrair vários tipos de compostos. As armadilhas foram utilizadas para analisar voláteis em headspace de cascas de frutas cítricas, bebida fresca comercial, amostras de urina canina e terpenos termicamente lábeis. Os analitos extraídos foram dessorvidos em cromatógrafo gasoso conectando-se as armadilhas nas regiões de injeção, apresentando resultados analíticos satisfatórios^[11].

No final da década de 1980, outra tendência nas pesquisas químicas era a determinação de poluentes ambientais que apresentavam alta toxicidade. Os efeitos adversos potenciais de pequenas quantidades de produtos halogenados para humanos e para o meio ambiente eram motivo de grande preocupação devido à persistente ocorrência e toxicidade demonstrada em espécies de ecossistemas naturais^[37]. Os principais contaminantes halogenados o hexaclorobenzeno (HCB) e o lindano (γ -hexaclorociclohexano ou γ -HCH) que apresentavam ocorrência como material residual na produção de numerosos produtos

químicos, inseticidas e evaporação de águas contaminadas^[37]. Esses compostos entram na atmosfera e retornam para o ambiente a partir de processos de volatilização e ressuspensão. Lane et al.^[33] desenvolveram em 1988 um sistema para amostragem de compostos organoclorados de alto peso molecular, como HCB e lindano, presentes no ar ambiente. Para isso construíram um dispositivo anular constituído por tubos concêntricos revestidos (Figura 24), que foi conectado a um gerador de vapor que utilizava cristais purificados de HCB e lindano^[37].

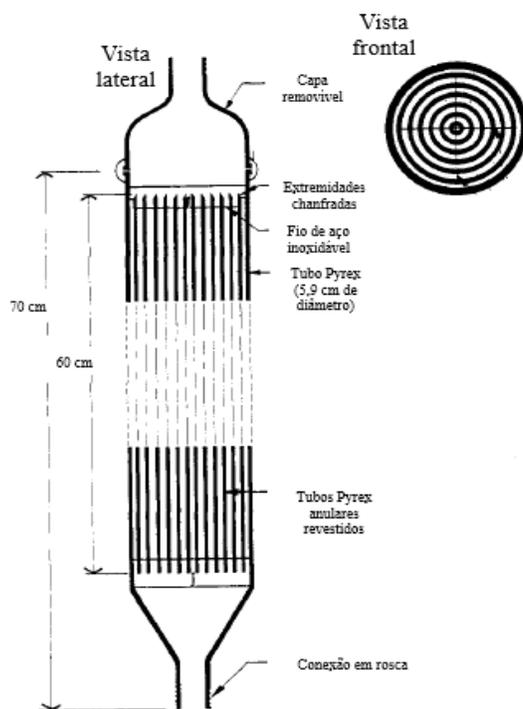


FIGURA 24. REPRESENTAÇÃO DO DISPOSITIVO ANULAR DE TUBOS CONCÊNTRICOS REVESTIDOS. ADAPTADO DE [37].

Esse dispositivo era formado por 6 tubos Pyrex de 60 cm de comprimento, que se mantinham unidos através de um fio de aço inoxidável. Os tubos internos foram revestidos em ambas as faces com três tipos de materiais extratores: Tenax GC, goma de silicone e Tenax GC depositado sobre goma de silicone. Os dispositivos foram conectados a um gerador de vapor, onde os analitos foram extraídos. Após a extração o dispositivo foi lavado com solvente orgânico e alíquotas do material resultante foram analisadas em GC^[37].

Em 1989, Roux et al.^[13], influenciados principalmente pelos trabalhos de Grob e Habic^[32], desenvolveram armadilhas tubulares abertas de GC para determinação de

compostos voláteis liberados por *Leuconostoc oenos* ML34 em três diferentes meios de cultura (MR, AGJ e YGC)^[13]. Para isso, utilizaram armadilhas de 80 mm de comprimento, imobilizadas com carbono ativado em um filme de 12 µm de PDMS. A determinação qualitativa e quantitativa dos analitos extraídos ocorreu através da conexão das armadilhas com uma coluna cromatográfica e dessorção direta em equipamento GC-FID, cuja temperatura do injetor foi de 180°C.

As Figuras 25, 26, e 27 representam os cromatogramas obtidos por GC-FID para extração em headspace de voláteis liberados por *Leuconostoc oenos* ML34, nos três diferentes meios de cultura.

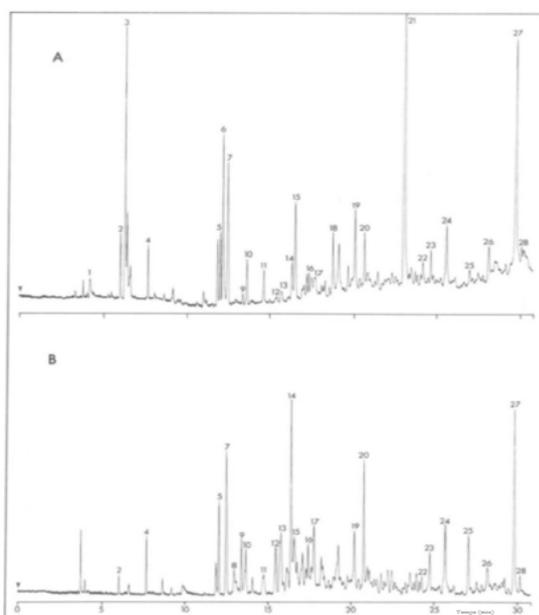


FIGURA 25. CROMATOGRAMAS DE EXTRAÇÃO EM HEADSPACE DE (A) *L. OENOS* ML34 EM MR E (B) MR ESTÉRIL. ADAPTADO DE [13].

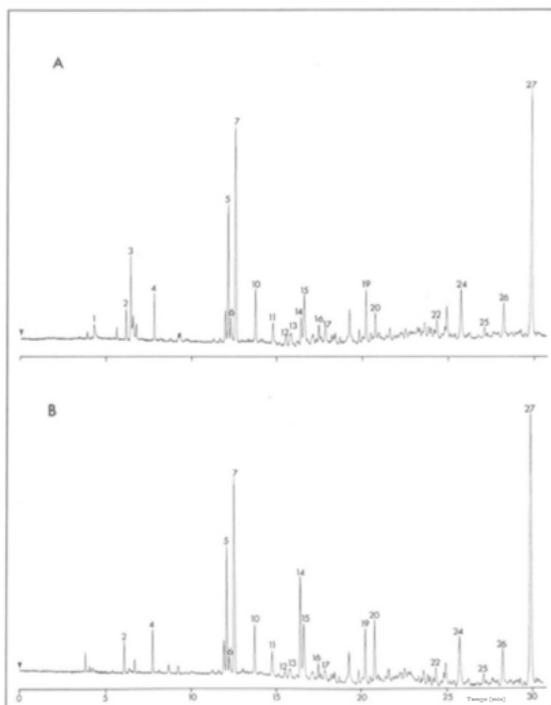


FIGURA 26. CROMATOGRAMAS DE EXTRAÇÃO EM HEADSPACE DE (A) *L. OENOS* ML34 EM AGJ E (B) AGJ ESTÉRIL. ADAPTADO DE [13].

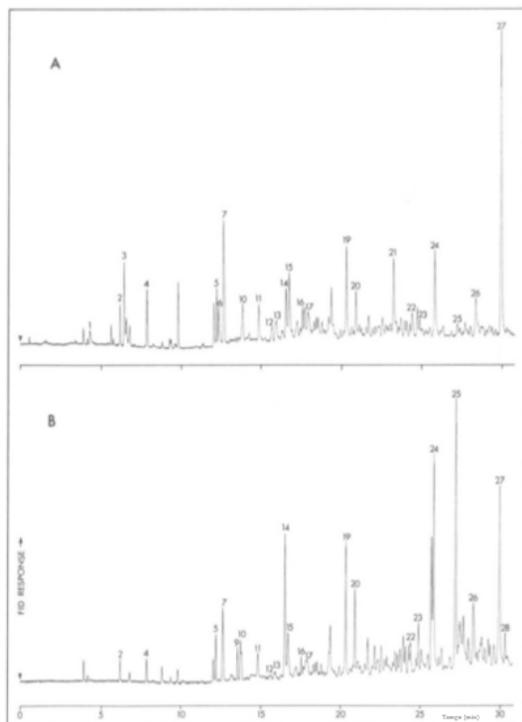


FIGURA 27. CROMATOGRAMAS DE EXTRAÇÃO EM HEADSPACE DE (A) *L. OENOS* ML34 EM YGC E (B) YGC ESTÉRIL. ADAPTADO DE [13].

Utilizando-se a armadilha de extração dos voláteis liberados por *L. oenos* nos três diferentes meios de cultura com dessorção do conteúdo em GC-FID, foram identificados os seguintes compostos³⁴: 1. butan-1-ol; 2. 2,4,4-trimetil-pent-1-eno; 3. metilpentan-1-ol; 4. tolueno; 5. 1,4-dimetilbenzeno; 6. hexan-1-ol; 7. 1,3-dimetilbenzeno; 8. 2-heptanona; 9. 1,3,5,7-ciclooctatetraeno; 10. 1,2-dimetilbenzeno; 11. nonano; 12. 2,4-dimetilexano; 13. não identificado; 14. benzaldeído; 15. não identificado; 16. não identificado; 17. ácido hexanóico; 18. 6-metil-hept-5-en-2-ol; 19. não identificado; 20. propilbenzeno; 21. octan-1-ol; 22. nonan-2-ona; 23. nonanal; 24. não identificado; 25. cânfora; 26. ácido octanóico; 27. desconhecido; 28. decanal.

Em 1990, Bloomberg e Roeraade^[14], utilizaram uma coluna capilar de 2 m de comprimento com uma fase estacionária de 95 µm preparada a partir do revestimento interno do vidro com uma fase estacionária. Esse dispositivo foi denominado OTT (armadilha tubular aberta) e foi utilizado para extrair compostos orgânicos da água e do ar. Nesse mesmo ano, Burger et. al.^[15], desenvolveram um novo método para aumentar a espessura da fase extratora inserindo um tubo de borracha de silicone em um capilar de vidro pelo método de estiramento e congelamento.

Em 1991, o professor Grob^[12], entusiasta das técnicas de microextração capilar, já havia falecido antes de concluir seus trabalhos pioneiros sobre tais extratores. Porém, como reporta a literatura, o entusiasmo de Grob por esse trabalho levou outros pesquisadores a darem continuidade às suas pesquisas. Nesse mesmo ano, Burger et. al., complementando seu trabalho de amostragem de voláteis em amostras biológicas^[11], propuseram inovações técnicas para as armadilhas capilares que haviam desenvolvido^[15]. Produziram três tipos de armadilhas capilares: COT's, FT's e UFT's^[15].

COT's (armadilhas capilares de carvão ativado): armadilhas capilares revestidas com uma camada de carvão ativado.

FT's (armadilhas capilares revestidas com filmes espessos): armadilhas capilares revestidas com 15 µm de PDMS.

UFT's (armadilhas capilares revestidas com filmes ultra espessos): armadilhas capilares revestidas com 145 µm de PDMS.

Essas armadilhas foram produzidas revestindo-se longas colunas capilares de sílica e borosilicato com as fases extratoras que foram termicamente condicionadas em fornos de

GC e cujas longas colunas revestidas foram divididas em armadilhas curtas (5-7 cm) para que a amostragem fosse realizada^[15]. As armadilhas curtas foram inseridas no injetor de um GC conforme exibido na Figura 28.

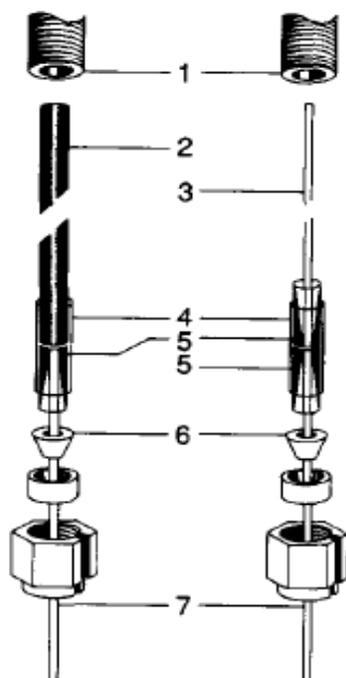
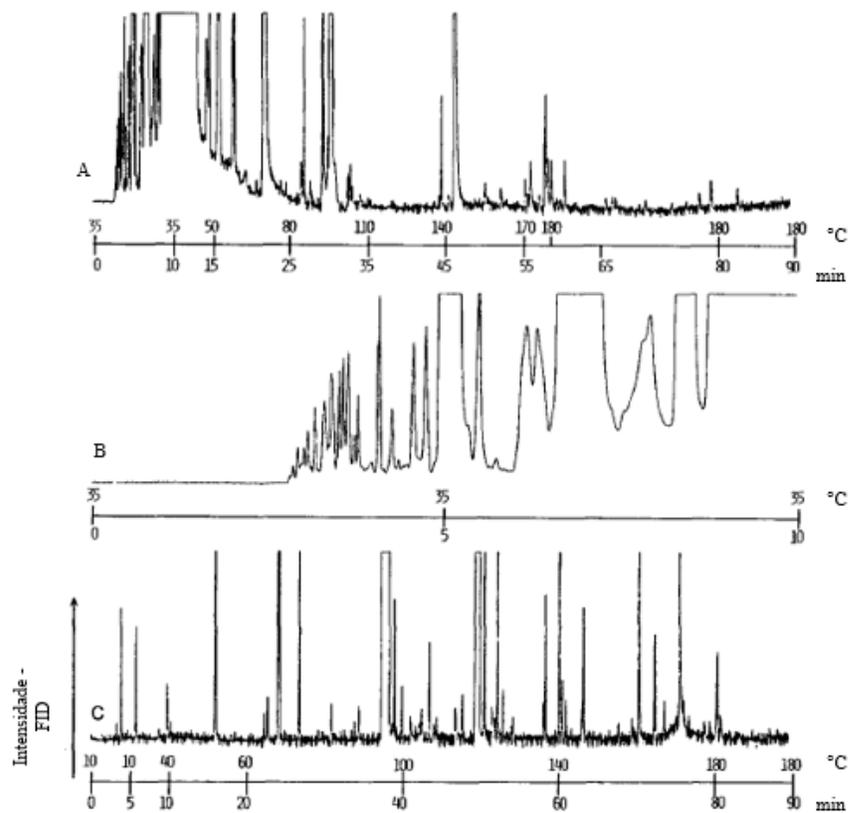


FIGURA 28. CONEXÃO DAS ARMADILHAS CAPILARES A UMA COLUNA CAPILAR PARA DESSORÇÃO DE VOLÁTEIS EXTRAÍDOS. 1. INJETOR; 2. VIDRO DE BOROSILICATO COM PARTÍCULAS DE CARVÃO ATIVADO INCORPORADAS NA SUPERFÍCIE INTERNA (COT); 3. CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA REVESTIDO COM FILMES ESPessos DE FASE ESTACIONÁRIA (FT); 4. TUBO DE POLITETRAFLUORETILENO ; 5. CONECTOR DE PRESSÃO; 6. CONECTOR; 7. COLUNA DE SÍLICA FUNDIDA. ADAPTADO DE [15].

Utilizando-se sistemas de amostragem em headspace, voláteis de amostras de vinho branco, ar de um laboratório de síntese orgânica, ar de uma rua de Stellenbosch, respiração humana e polpa de laranja de macaco foram extraídos com os capilares, conforme mostram as Figuras 29, 30, 31, 32 e 33, respectivamente.



FIGURAS 29. CROMATOGRAMAS DE VOLÁTEIS DE VINHO BRANCO OBTIDOS POR AMOSTRAGEM EM HEADSPACE. (A) VOLÁTEIS EXTRAÍDOS POR COT (AMOSTRAGEM EM HEADSPACE, 11 ML); (B) SEÇÃO EXPANDIDA DE (A); (C) VOLÁTEIS EXTRAÍDOS POR FT (AMOSTRAGEM EM HEADSPACE, 34 ML). ADAPTADO DE [15].

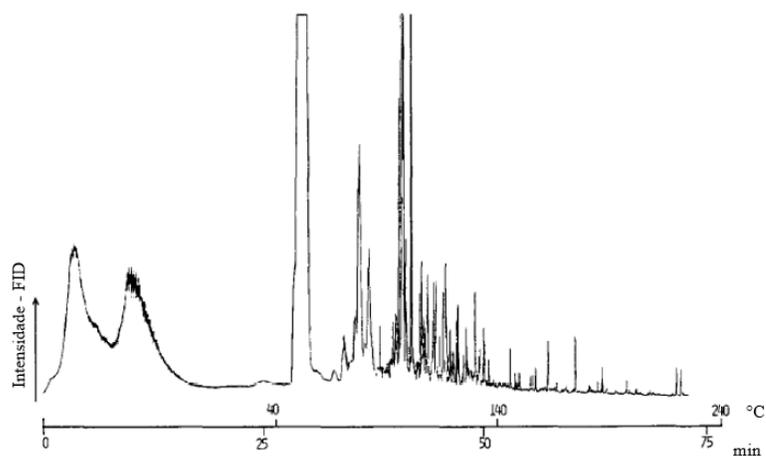


FIGURA 30. CROMATOGRAMA DE VOLÁTEIS ORGÂNICOS EXTRAÍDOS DO AR DE UM LABORATÓRIO DE SÍNTESE ORGÂNICA. OS VOLÁTEIS FORAM EXTRAÍDOS DE 1,2 L DE AR UTILIZANDO-SE UM UFT. ADAPTADO DE [15].

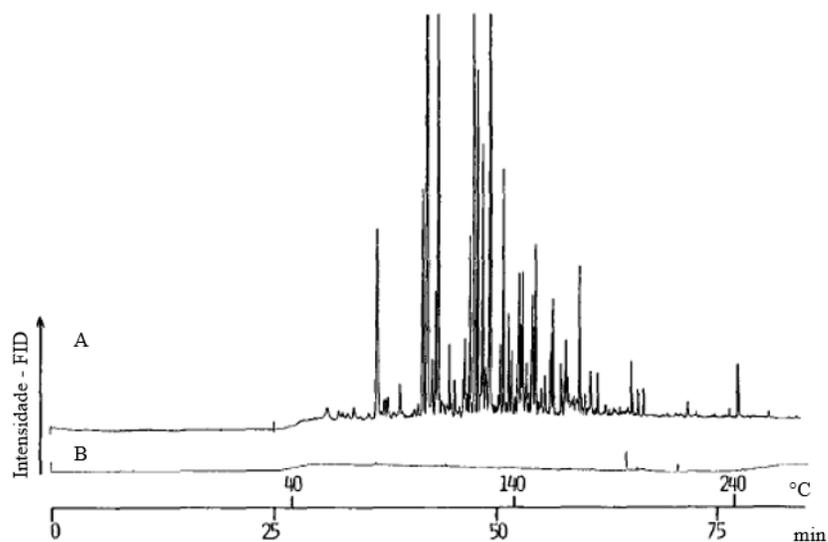


FIGURA 31. (A) CROMATOGRAMA DE COMPOSTOS VOLÁTEIS EXTRAÍDOS DO AR DE UMA RUA DE STELLENBOSCH. OS VOLÁTEIS FORAM EXTRAÍDOS DE 1,3 L DE AR UTILIZANDO-SE UM UFT E A TEMPERATURA DE DESSORÇÃO FOI DE 100°C. (B) BRANCO DO UFT. ADAPTADO DE [15].

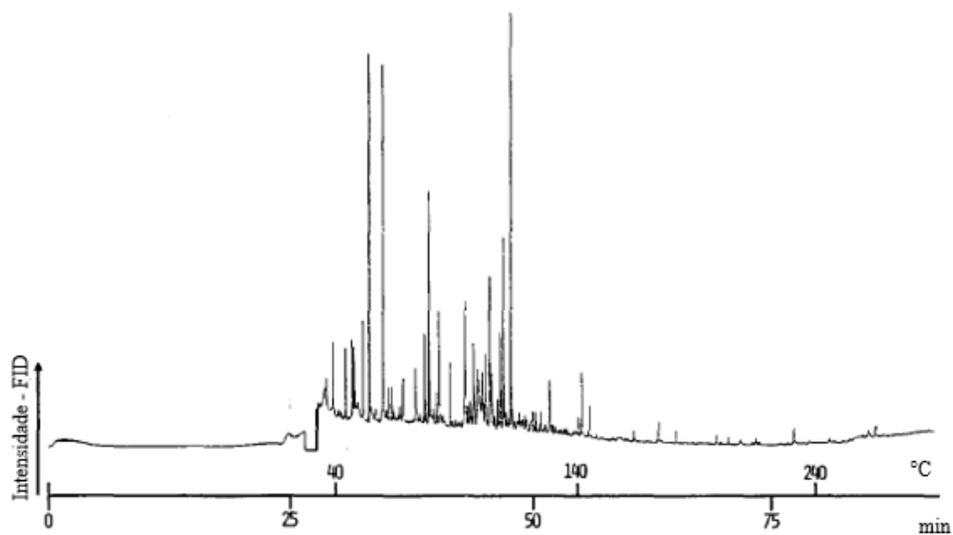


FIGURA 32. CROMATOGRAMA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EXTRAÍDOS DE 1,3 L DE RESPIRAÇÃO HUMANA UTILIZANDO-SE UM UFT; TEMPERATURA DE DESSORÇÃO IGUAL A 100°C. ADAPTADO DE [15].

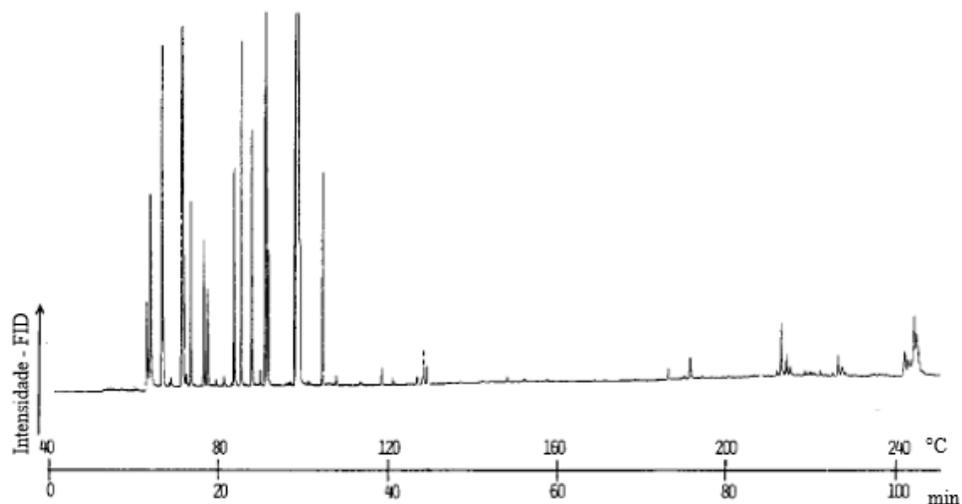


FIGURA 33. ANÁLISE QUANTITATIVA EM HEADSPACE DE 20 G DE POLPA DE LARANJA DO MACACO (*STRYCHNOS MADUGUSCARIENSIS*). AMOSTRAGEM EM HEADSPACE (1 ML) UTILIZANDO-SE UM UFT. CONSTITUINTES DETERMINADOS: 1-BUTANOL (0,7 μG); METILBUTANOATO (1,5 μG); ETIL 2-METILPROPANOATO (2,6 μG); BUTIL ACETATO (1,4 μG); ETIL 2-METILBUTANOATO (1,1 μG); PROPILBUTANOATO (1,6 μG); BUTILPROPANOATO (2,6 μG); METILEXANOATO (1,9 μG); BUTIL 2-METILPROPANOATO (16,2 μG); BUTILBUTANOATO (45,1 μG). A QUANTIFICAÇÃO FOI REALIZADA A PARTIR DA INJEÇÃO DIRETA DOS PADRÕES SINTÉTICOS DOS COMPOSTOS. ADAPTADO DE [15]

Ortner e Rohwer, desenvolveram em 1996, um sistema de amostragem de poluentes orgânicos no ar através da extração dos analitos por tubos de borracha de silicone em uma configuração multicanal^[38], conforme apresentado na Figura 34. Eles inseriram tubos de polisiloxano de 0,65 mm de diâmetro externo e 0,30 mm de diâmetro interno em tubos abertos de quartzo de 105 mm de comprimento, que serviram como dispositivos amostradores multicanais. Esses dispositivos apresentaram as configurações MC3 e MC8, sendo cada um composto por três e oito tubos extratores internos, respectivamente. Os dispositivos foram condicionados a 280°C e conectados a bombas geradoras de gás. O gás padrão era constituído por tolueno, naftaleno, 1,2,4-trimetilbenzeno, α -metilestireno, 2-metilnaftaleno e 2,6-dimetilnaftaleno. Após a extração dos compostos os dispositivos foram inseridos no injetor de um cromatógrafo gasoso para quantificação das espécies químicas, apresentando resultados promissores da técnica^[38].

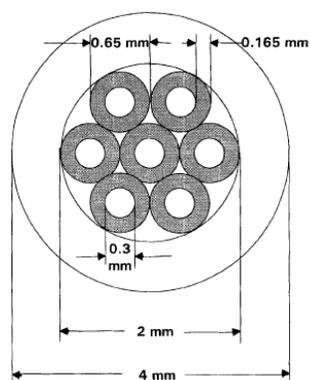


FIGURA 34. CORTE TRANSVERSAL DE UM DISPOSITIVO DE AMOSTRAGEM MULTICANAL CONSTITUÍDA POR SETE TUBOS EXTRATORES DE POLISSILOXANO. ADAPTADO DE [38].

A estrutura multicanal é uma configuração atrativa para reduzir o tempo de extração, onde soluções a serem analisadas podem fluir rapidamente através da estrutura^[34,38]. Em 2012, Yan *et. al.*^[34] desenvolveram outro dispositivo com estrutura multicanal para uma técnica de preparo rápido de amostras, utilizando um dispositivo capilar para microextração em fase sólida denominado ACIT-SPME. Esse dispositivo foi empregado na extração direta de poluentes orgânicos em amostras de água. O dispositivo ACIT-SPME consistiu em um cartucho formado por um liner estrangulado utilizado em cromatografia gasosa de 4 mm de diâmetro interno, preenchido com 19 tubos capilares de vidro de 0,5 mm de diâmetro interno e revestidos com PDMS, apresentado na Figura 35^[34].



FIGURA 35. ACIT-SPME PARA AMOSTRAGEM DE POLUENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA [34].

A grande área superficial da fase de extração do cartucho ACIT-SPME melhorou o processo dinâmico de transferência de analitos entre a amostra e a fase de extração^[34]. Após a extração os analitos foram dessorvidos termicamente no interior de um GC-FID. Nesse estudo, o método ACIT-SPME foi desenvolvido usando PDMS como fase de extração e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA's) como analitos modelo.

Os HPA's utilizados foram naftaleno, acentaftaleno, fenantreno, antraceno, fluorateno, pireno, que foram dissolvidos em metanol de modo a obter-se uma concentração final igual a 100 ppm. Posteriormente as soluções alcoólicas foram diluídas em água até as concentrações experimentais desejadas.

Utilizou-se um liner estrangulado preenchido por capilares de vidro de 33 mm de comprimento. Os capilares de vidro foram ativados em solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ durante 4 horas, seguido de desativação em solução de HCL 0,1 mol.L⁻¹ por 30 minutos. Após esse procedimento, os capilares foram lavados em água pura e secos em um forno de GC a 100°C.

Para o preparo da fase extratora, fenitrietoxisiloxano (PTES) foi adicionado como precursor para introduzir a interação π - π entre os HPA's e o grupo fenil no revestimento sol-gel. A solução sol foi preparada utilizando 500 mg de OH-PDMS e 500 μ L de PTES que foram dissolvidos em 200 μ L de cloreto de metileno e completamente misturados. A essa mistura foi adicionado 125 μ L de TFA por 30 minutos. O sol foi utilizado para revestir o cartucho conforme a Figura 36. Primeiramente, a solução foi empurrada para o cartucho ACIT-SPME sob pressão de nitrogênio no canal (a), depois, o excesso de solvente no cartucho foi removido por sucção de vácuo (b). Para gelificação o cartucho foi colocado à temperatura ambiente de 12°C. Então o cartucho foi termicamente tratado nas seguintes condições: 40°C por 60 min, 40°C até 320°C aumentando-se 1°C/min, e 320°C por 420 minutos. Após envelhecimento térmico, o cartucho foi submetido a extração Soxhlet usando cloreto de metileno por 12 horas e voltou a envelhecer nas mesmas condições descritas para o tratamento térmico^[34].

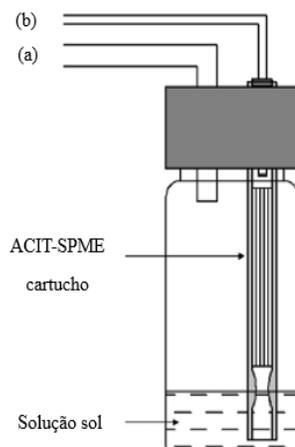


FIGURA 36. REVESTIMENTO PDMS SOL PARA O DISPOSITIVO ACIT-SPME. ADAPTADO DE [34].

O procedimento de amostragem e análise do ACIT-SPME/CG-FID é mostrado na Figura 37. A solução é passada através do cartucho por gravidade (a), o cartucho é centrifugado a 3000 rpm durante 1 minuto para remover o excesso de água (b) e os analitos são termicamente dessorvidos em GC-FID a 260°C por 5 minutos.

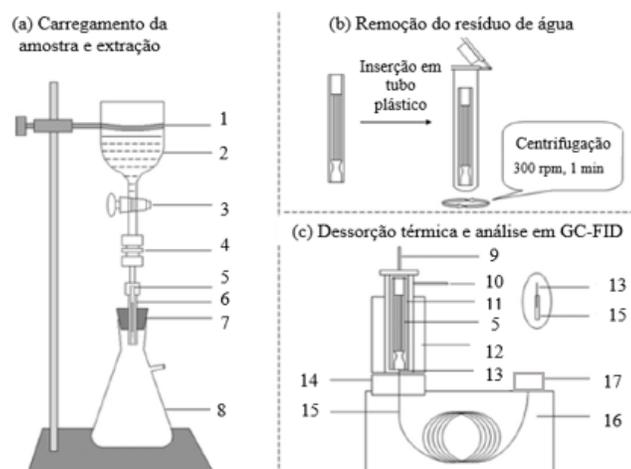


FIGURA 37. DIAGRAMA REPRESENTANDO TODAS AS ETAPAS DO PROCEDIMENTO ACIT-SPME/CG-FID (A) CARREGAMENTO DA AMOSTRA E EXTRAÇÃO; (B) REMOÇÃO DO RESÍDUO DE ÁGUA (C) DESSORÇÃO TÉRMICA E ANÁLISE EM GC-FID; (1) ANEL METÁLICO, (2) FUNIL CARREGADO COM SOLUÇÃO AQUOSA, (3) TORNEIRA PARA CONTROLE DA VAZÃO, (4) CONECTOR, (5) CARTUCHO ACIT-SPME, (6) TUBO DE AÇO INOXIDÁVEL, (7) BORRACHA DE VEDAÇÃO, (8) FRASCO DE VIDRO, (9), GÁS TRANSPORTADOR, (10) GÁS DE MAQUIAGEM, (11) CÂMARA DE DESSORÇÃO, (12) AQUECEDOR, (13) LINHA DE TRANSFERÊNCIA, (14) ENTRADA DO GC, (15) COLUNA DO GC, (16) FORNO DO GC, (17) DETECTOR FID. ADAPTADO DE [34]

Em 2014, Fan e Almirall^[39] desenvolveram um dispositivo capilar de 2 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno, denominado CMV (capilar para microextração de voláteis) para amostragem de voláteis liberados por drogas e explosivos militares. Inseriram lâminas de vidro revestidas com solução sol-gel de PDMS^[40] em capilares de vidro e submeteram o dispositivo a vapores de nitroglicerina, 2-4-dinitrotolueno e difenilamina. A Figura 38 mostra o dispositivo desenvolvido^[39].

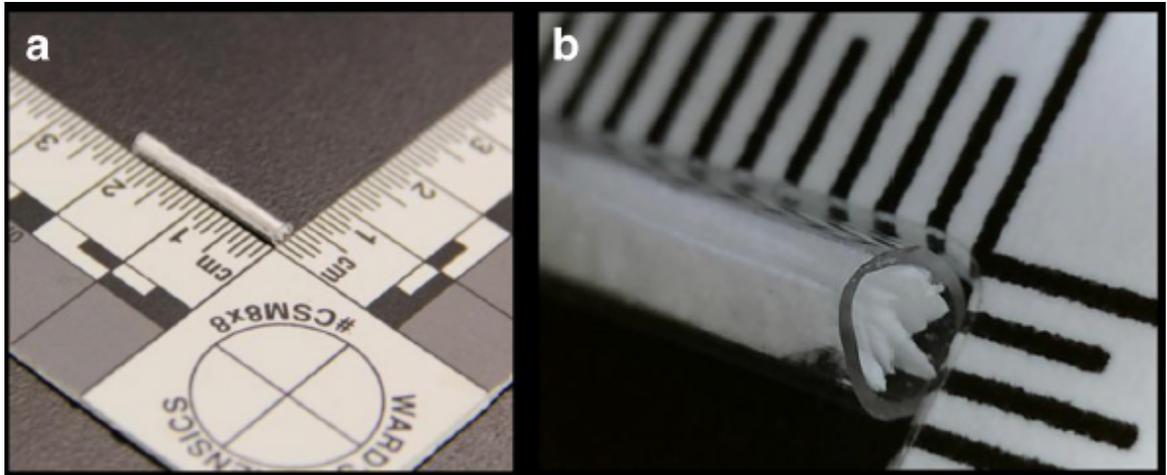


Figura 38. (a) Dimensões do dispositivo CMV. (b) Lâminas de vidro revestidas com revestimento sol-gel de PDMS.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Desenvolvimento de um protótipo contendo revestimento líquido seletivo para amostragem estática e pré-concentração de compostos orgânicos em solução aquosa com posterior dessorção térmica em cromatógrafo gasoso para determinação qualitativa e quantitativa dos analitos.

3.2. Objetivos Específicos

- Desenvolvimento do processo de obtenção de polidimetilsiloxano (PDMS) oriundo de um adesivo comercial;
- Avaliação da estabilidade térmica do polidimetilsiloxano (PDMS) obtido;
- Desenvolvimento do processo de revestimento de um tubo de vidro aberto e reto (liner de GC), incluindo condições operacionais e desenvolvimento de equipamentos acessórios;
- Desenvolvimento de um sistema de bombeamento das soluções aquosas utilizadas no interior do protótipo até que o equilíbrio de partição seja atingido no sistema bifásico;
- Avaliação da capacidade extratora do revestimento para compostos orgânicos de diferentes polaridades;
- Avaliação das condições ótimas de temperatura, pressão e fluxo gasoso do injetor cromatográfico e do modo de injeção durante a dessorção térmica dos analitos;
- Avaliação estatística da reprodutibilidade, repetibilidade, limites de detecção e quantificação para o dodecanol empregando-se a técnica.

4. Materiais e métodos

4.1. Preparo do protótipo contendo revestimento líquido seletivo

4.1.1. Preparo da solução de polidimetilsiloxano (PDMS)

A solução de polidimetilsiloxano (PDMS) foi preparada a partir da extração do polímero de um adesivo comercial de silicone (Silicone Acético Transparente – Tekbond). O produto comercial foi imerso em solução concentrada de tolueno (5,0088 g de silicone em 24 mL de solvente), a mistura foi homogeneizada em agitador magnético durante 4 h à temperatura ambiente e foi posteriormente centrifugada a 1500 rpm por 3 min.

4.1.2. Preparo dos filmes de polidimetilsiloxano (PDMS) para análise termogravimétrica

A solução preparada foi espalhada sobre a superfície de placas de Petri com posterior exposição ao ar atmosférico para evaporação do solvente e formação do filme polimérico (técnica de inversão de fases). Um dos filmes obtido foi submetido a tratamento térmico em estufa (240 °C por 2 horas).

4.1.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi efetuada no equipamento Shimadzu DTG- 60H nas seguintes condições: gás: nitrogênio; vazão: 50 mL/min; taxa de aquecimento: 10 °C/min; temperatura inicial: 25 °C; temperatura final: 700 °C. Realizou-se a análise para o filme sem tratamento térmico e para o filme com tratamento térmico no Laboratório INTECH do CEFET-MG.

4.1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada no espectrômetro de infravermelho da Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21, com transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR. A análise foi efetuada no filme

polimérico sem tratamento térmico e também no filme que passou pelo tratamento térmico no Laboratório INTECH do CEFET-MG.

4.1.5. Revestimento do protótipo

A solução de PDMS preparada foi adicionada no interior do tubo de vidro reto e aberto (liner de GC), que foi colocado no equipamento acessório da Figura 39, projetado para fazê-lo girar e formar um revestimento polimérico delgado e uniforme.

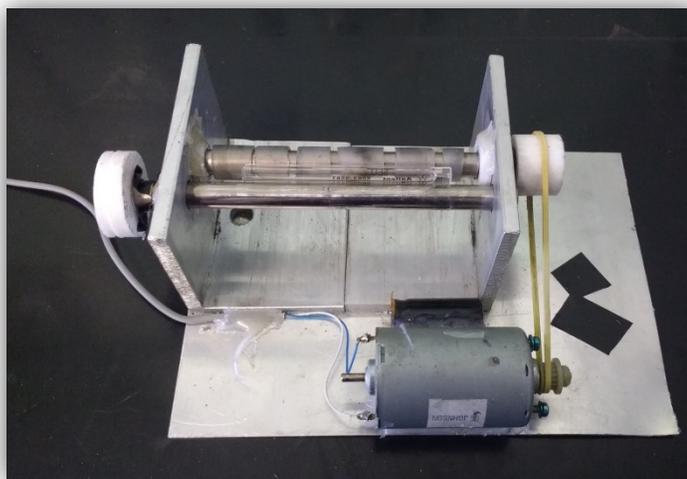


FIGURA 39. EQUIPAMENTO ACESSÓRIO PROJETADO PARA REVESTIR O PROTÓTIPO COM A FASE POLIMÉRICA.

4.2. Preparo de soluções e amostragem dos compostos no interior do protótipo

Foram preparadas soluções metanólicas de dodecanol e fenol de concentração igual a 500 ppm, utilizando-se os reagentes de grau analítico metanol (Vetec), fenol (Vetec) e dodecanol (Fluka). As soluções metanólicas foram posteriormente diluídas em água destilada de modo a se obter soluções aquosas nas concentrações 50; 5,0; 0,5; 0,05 e 0,00005 ppm. Foram utilizados 40,00 mL de solução em cada uma das concentrações para as amostragens no interior do protótipo até que o equilíbrio de partição fosse atingido. Para a realização das amostragens foram utilizadas uma bomba peristáltica de bancada no primeiro conjunto de testes do experimento, que foi substituída posteriormente por um amostrador desenvolvido pelo Laboratório INTECH do CEFET-MG, exibidos nas figuras 40 e 41, respectivamente. Para a realização do branco do método, foram utilizados 40,00 mL de água

destilada que permaneceu em contato com o protótipo durante o tempo de equilíbrio obtido experimentalmente para cada composto avaliado. Após cada amostragem, o protótipo foi agitado manualmente para a retirada efetiva de gotículas de solução que eventualmente estivessem em seu interior, antes da sua inserção no injetor do GC-MS.



FIGURA 40. BOMBA PERISTÁLTICA DE BANCADA UTILIZADA PARA A AMOSTRAGEM DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO.



FIGURA 41. AMOSTRADOR DESENVOLVIDO PELO LABORATÓRIO INTECH DO CEFET-MG UTILIZADO PARA A AMOSTRAGEM DURANTE A SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO QUE SUBSTITUIU A UTILIZAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA. OS RESERVATÓRIOS FORAM UTILIZADOS PARA O ACONDICIONAMENTO DE 40,00 ML DAS SOLUÇÕES A CADA AMOSTRAGEM REALIZADA E O SISTEMA FOI COLOCADO EM UMA PLATAFORMA EM MOVIMENTO DE MODO A GARANTIR A ABSORÇÃO COMPLETA DOS ANALITOS PELO REVESTIMENTO ATÉ QUE O EQUILÍBRIO DE PARTIÇÃO FOSSE ATINGIDO.

4.3 Análise em GC-MS e condicionamento térmico do protótipo

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso Agilent-7890 (Figura 42) contendo coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (5% difenil e 95% polidimetilsiloxano), de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme. O cromatógrafo gasoso utilizado foi acoplado a um espectrômetro de massas Agilent-5975C com os modos de aquisição *full scan* (intervalo de varredura entre 70 e 350 m/z) e SIM (*select ion monitoring*) utilizando-se ionização por elétrons com energia de 70 eV, para avaliação da performance de obtenção dos dados cromatográficos. Foi utilizado utilizado gás hélio como gás de arraste do cromatógrafo.

Foram realizados diferentes modos de injeção dos analitos no cromatógrafo para a escolha do método mais apropriado de obtenção dos resultados cromatográficos.

4.4- Condicionamento do Protótipo.

Após a extração dos analitos no interior do protótipo, ele foi inserido no injetor do equipamento cromatográfico, onde diferentes temperaturas e tipos de injeção, fluxo do gás no injetor e modos de aquisição foram combinados durante as dessorções. A cada amostragem o protótipo foi condicionado no injetor de um GC-FID a uma temperatura de 320 °C para a dessorção completa de possíveis analitos interferentes, conforme mostrado na Figura 43.



FIGURA 42. GC-MS DO LABORATÓRIO DE CROMATOGRAFIA DO CEFET-MG UTILIZADO PARA O EXPERIMENTO.

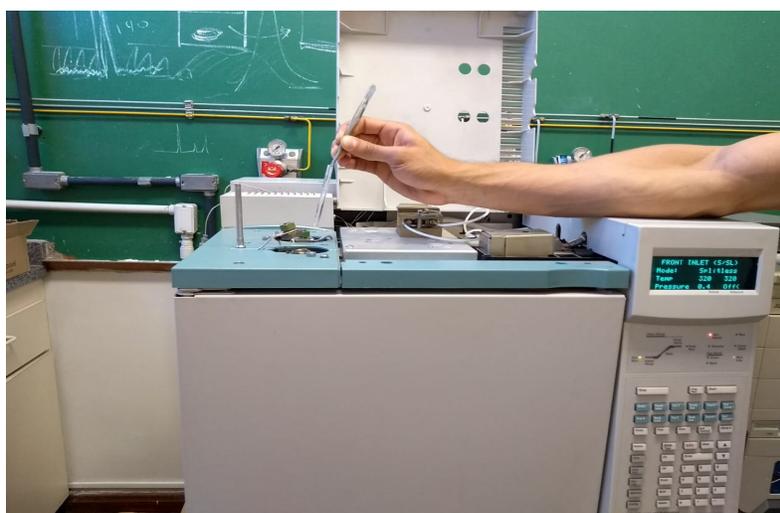


FIGURA 43. GC-FID DO LABORATÓRIO DE CROMATOGRAFIA DO CEFET-MG CUJO INJETOR FOI UTILIZADO PARA O CONDICIONAMENTO DO PROTÓTIPO A CADA AMOSTRAGEM.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização química do revestimento e obtenção do protótipo

Antes de efetuar o revestimento do protótipo, obteve-se membranas em placas de Petri para caracterizá-las quimicamente, de modo a avaliar o potencial de aplicação do revestimento de PDMS em cromatografia gasosa. A solução polimérica de PDMS apresentou cerca de 15% m/v do polímero. Avaliou-se também a capacidade de aderência do polímero a superfície do vidro, verificando-se que no tratamento térmico realizado em estufa a 240 °C por 3 h, o polímero não escoou, permanecendo aderido à superfície. Um dos mecanismos que explica a adesão do PDMS baseia-se na interação dos grupos siloxanos do polímero com os grupos silanóis da superfície do vidro utilizado como suporte, conforme mostrado na Figura 44.

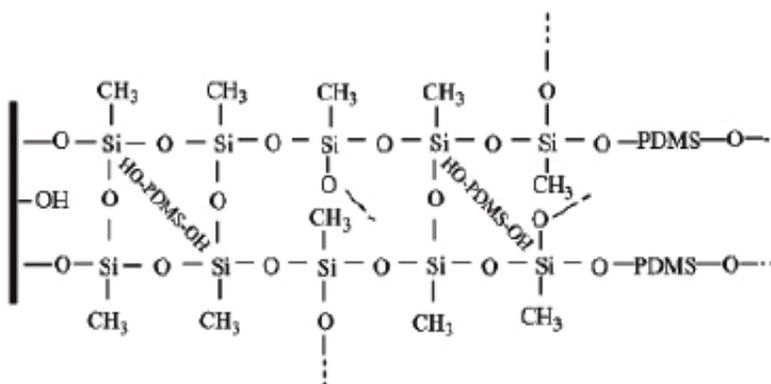


FIGURA 44. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS GRUPOS QUÍMICOS ENVOLVIDOS NA ADESÃO DO PDMS NO VIDRO: OS GRUPAMENTOS SILOXANOS DO POLÍMERO SÃO LIGADOS AOS GRUPOS SILANÓIS DA SUPERFÍCIE DO VIDRO.

Constatando a aderência do polímero à superfície do vidro, analisou-se a sua resistência térmica a partir da análise termogravimétrica. A Figura 45 apresenta o gráfico de DTG para o polímero obtido com tratamento térmico e sem tratamento térmico.

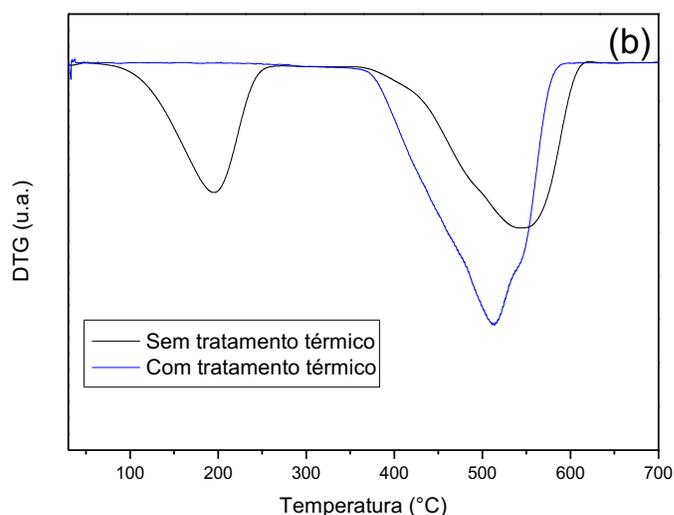


FIGURA 45. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PDMS COM E SEM TRATAMENTO TÉRMICO.

Analisando as curvas da Figura 45, verifica-se que a membrana sem tratamento térmico e cujo solvente foi evaporado à temperatura ambiente, apresentou dois estágios de perda de massa, enquanto a membrana submetida ao tratamento térmico apresentou apenas um estágio. Para a membrana sem tratamento térmico, o primeiro estágio de perda de massa tem início em 84 e 89 °C e prosseguiu até cerca de 300 °C. A perda de massa no primeiro evento está relacionada com a evaporação do solvente residual. Ambos os filmes apresentaram segundo estágio de degradação próximo a 400 °C que se refere a degradação térmica das cadeias do PDMS.

Após o tratamento térmico por 3 horas ocorreu a evaporação completa do tolueno, conforme demonstrado pela ausência do primeiro estágio de degradação na curva termogravimétrica do PDMS com tratamento térmico. Isso torna relativamente rápido o processo de produção do dispositivo desenvolvido, além de eliminar possíveis interferentes do revestimento que podem ser detectados em GC-MS. Além disso, garante a segurança operacional durante o procedimento analítico, devido à elevada temperatura que o polímero submetido ao tratamento térmico suporta.

Realizou-se também, a análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) para se determinar os grupos químicos existentes no filme polimérico que não passou pelo processo da tratamento térmico, e aqueles formados decorrentes do

tratamento térmico. A identificação dos grupamentos relacionados a estrutura química do silicone é feita na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros obtidos (Figura 46) foram comparados com as descrições apresentadas na literatura, sendo possível identificar as principais bandas de absorção na região IR do PDMS.

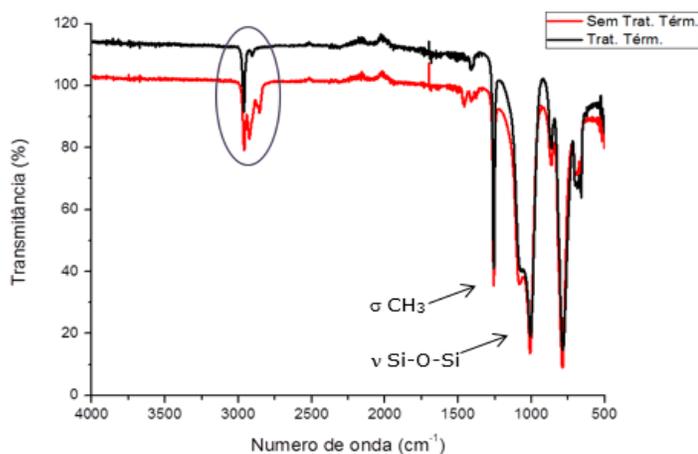


FIGURA 46. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IR DO PDMS.

As bandas de absorção no IR mais importantes na caracterização do PDMS são a vibração de estiramento assimétrico Si—O—Si, que ocorre entre 1100 e 1000 cm^{-1} e a deformação simétrica de CH_3 na região de 1260 cm^{-1} . A presença destas bandas características confirma a membrana como sendo de PDMS. A existência das bandas características tanto no polímero que não sofreu tratamento térmico como no polímero que passou pelo processo de tratamento térmico, indicou que o tratamento térmico não alterou a estrutura química do polímero.

No entanto observou-se uma mudança espectral na região de 3000 cm^{-1} após o aquecimento do PDMS. As bandas nesta região estão associadas à absorção de água e grupos hidroxila. A mudança nesta região possivelmente ocorreu devido à formação de silanóis em decorrência do aquecimento ao qual o polímero foi submetido no tratamento térmico.

Após a realização das análises de TG e IR, constatou-se que o PDMS apresentava potencial de aplicação como membrana de revestimento, e só então revestiu-se a superfície do tubo de vidro com o material polimérico, dando origem ao protótipo desejado, conforme exibido na Figura 47.



FIGURA 47. FOTOGRAFIA DO PROTÓTIPO REVESTIDO COM PDMS UTILIZADO PARA AMOSTRAGEM DINÂMICA E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ANALITOS ORGÂNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA. A ESPESSURA DO REVESTIMENTO FOI DE 80 μM .

Foi realizada a análise microscópica para se determinar a medida da espessura do revestimento polimérico, mostrada na Figura 48.

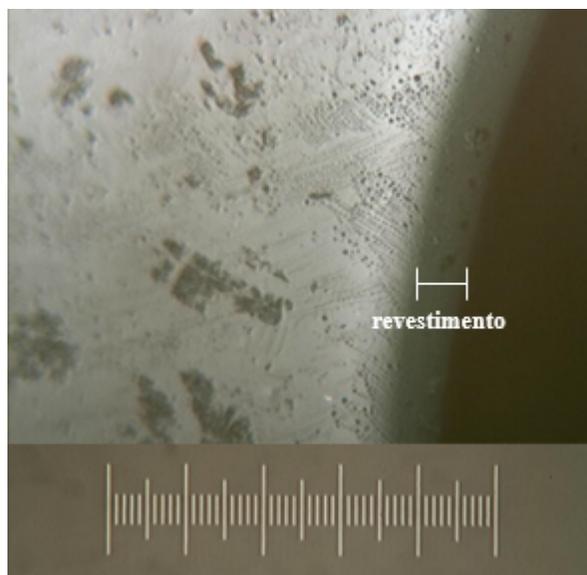


FIGURA 48. FOTOGRAFIA DA ESPESSURA DO FILME DE PDMS OBTIDA NO MICROSCÓPIO (TOTAL DA ESCALA = 0,5 MM).

A partir da análise microscópica, verificou-se a presença do revestimento de PDMS de maneira homogênea ao longo do diâmetro do liner. A espessura medida do revestimento foi equivalente a 80 μm . Quando comparada a espessura de membranas usadas em outros amostradores, como o SPME, cujo intervalo de variação está entre 40 a 100 μm , avaliou-se a camada de revestimento do liner como adequada e dentro da faixa recomendada para esse tipo de análise.

5.2. Caracterização analítica do protótipo utilizando a bomba peristáltica de bancada

5.2.1. Avaliação da capacidade extratora do revestimento para compostos orgânicos de diferentes polaridades e cinética de absorção

Para a avaliação da capacidade extratora do revestimento para compostos orgânicos de diferentes polaridades, foi realizada a amostragem de soluções aquosas de fenol e dodecanol com o protótipo durante 30 min., utilizando-se a bomba peristáltica de bancada e seguida pela injeção em GC-MS nas seguintes condições de Tabela 2.

Tabela 2. Condições cromatográficas para injeção manual da solução de fenol de concentração igual a 50 ppm após extração pelo protótipo.

	Tipo de injeção	Temperatura do injetor	Temperatura do forno	Fluxo inicial	Modo de aquisição
Fenol	Manual	220 °C	80 °C min ⁻¹ aumentando-se 10 °C min ⁻¹ até 200 °C por 15 min	1,4 mL min ⁻¹	Scan
Dodecanol	Manual	220 °C	100 °C min ⁻¹ aumentando-se 15 °C min ⁻¹ até 300 °C por 2 min	1,4 mL min ⁻¹	Scan

As Figuras 49 e 50 apresentam respectivamente os cromatogramas típicos de GC-MS obtidos para as soluções aquosas de fenol e dodecanol nas concentrações de 50 ppm.

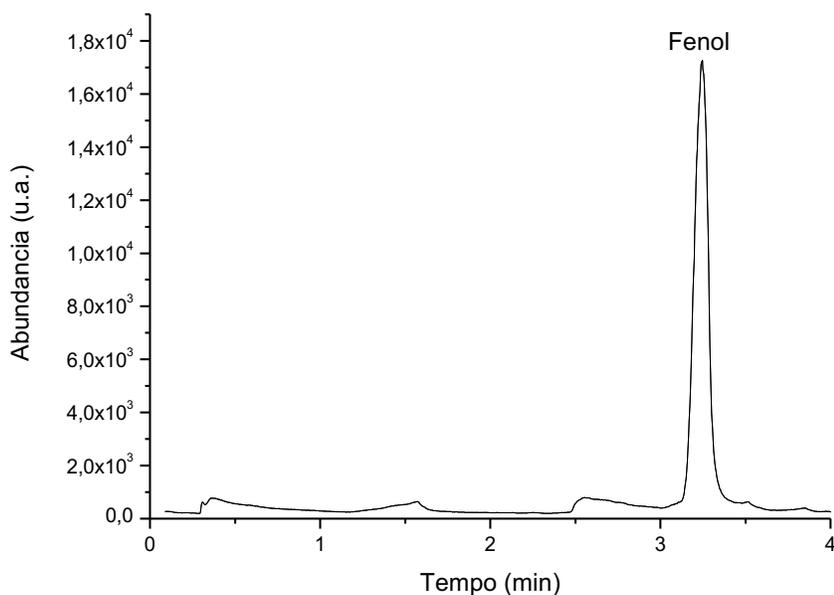


FIGURA 49. CROMATOGRAMA TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTE À EXTRAÇÃO DE 40 ML DE SOLUÇÃO DE FENOL 50 PPM POR 30 MIN. UTILIZANDO O PROTÓTIPO.

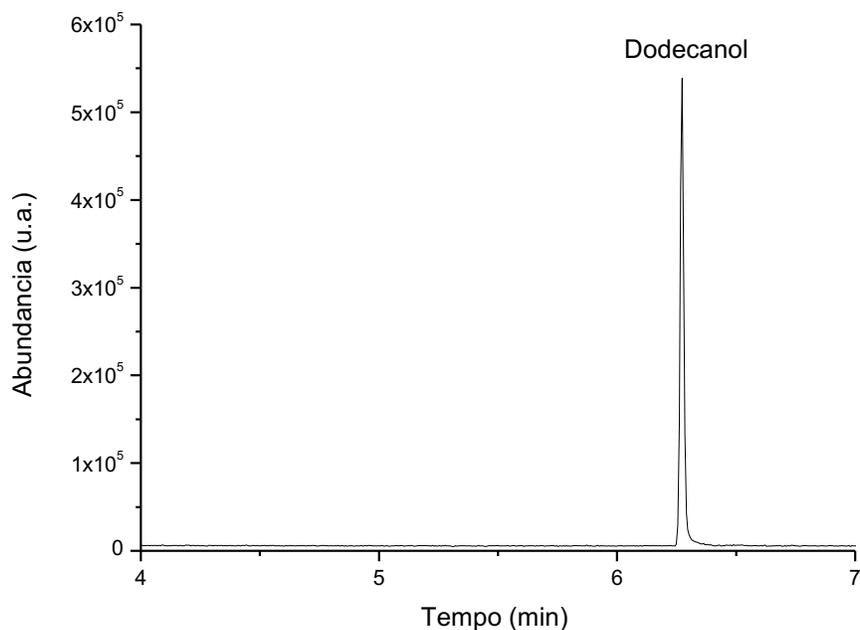


FIGURA 50. CROMATOGRAMA TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTE À EXTRAÇÃO DE 40 ML DE SOLUÇÃO DE DODECANOL 50 PPM POR 30 MIN. UTILIZANDO O PROTÓTIPO.

Desse modo, verificou-se que o revestimento aplicado no protótipo desenvolvido apresentou uma elevada capacidade de extração para compostos orgânicos de diferentes polaridades.

As Figuras 51 e 52 apresentam os perfis de absorção para extração estática por amostragem direta para a solução padrão de fenol e dodecanol nas concentrações de 50 ppm, respectivamente. As amostragens foram realizadas através do bombeamento utilizando-se a bomba peristáltica de bancada. Os analitos extraídos foram dessorvidos no interior do GC-MS em intervalos de 5 min.

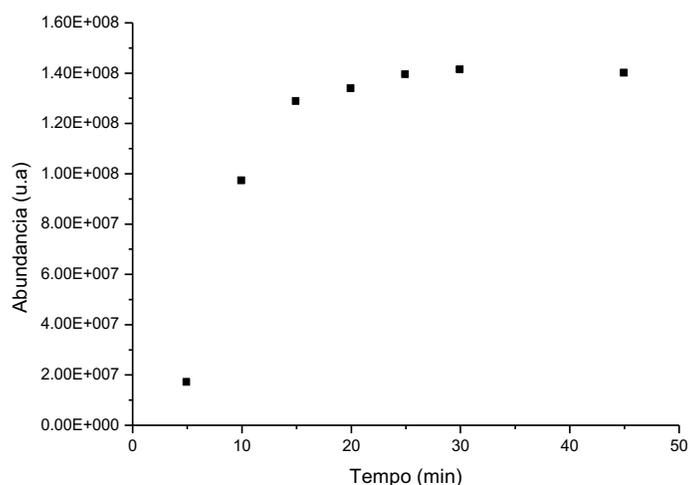


FIGURA 51. PERFIL DE EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE FENOL (50 PPM)

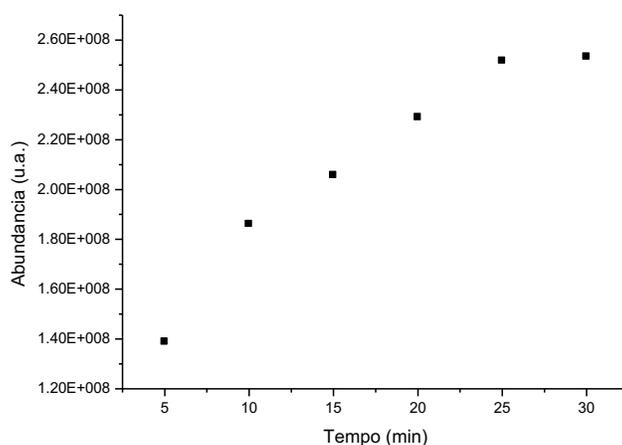


FIGURA 52. PERFIL DE EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE DODECANOL (50 PPM)

Como pode ser observado nos gráficos anteriores, o tempo em que os sistemas avaliados atingiram o equilíbrio de partição foi de 25 min para ambos os analitos e os perfis das curvas obtidas apresentaram-se compatíveis com as curvas teóricas para o tempo de extração. Comparando-se o tempo gasto com os dispositivos desenvolvidos por Yan *et. al.*^[34] e Fan^[39] - que apresentam maior similaridade com o protótipo descrito nesse trabalho – notou-se que os tempos de equilíbrio do ACIT-SPME e do OTT-PSME são significativamente inferiores. O tempo significativamente superior obtido pode ser explicado pelo efeito memória causado pelo sistema de bombeamento das soluções pelo interior do protótipo. Além disso, revestimentos preparados por química sol-gel^[10]

apresentam baixos tempos de extração e o revestimento do protótipo foi obtido por inversão de fases a partir de um adesivo comercial, o que também pode explicar o tempo de equilíbrio relativamente alto.

A partir desses resultados, optou-se pela utilização das soluções padrão de dodecanol para realizar os testes quantitativos e qualitativos com o protótipo desenvolvido. Essa escolha foi realizada levando-se em consideração a polaridade similar entre o revestimento e o analito, pois ambos são apolares.

5.2.3. Análise qualitativa e quantitativa das soluções padrão de dodecanol

Após a obtenção do tempo de retenção do dodecanol para o método implementado, a solução metanólica de dodecanol na concentração de 500 ppm foi diluída de modo a se obterem soluções de concentrações iguais a 5,0; 0,5; 0,05 e 0,00005 ppm. Aliquotas de 40 mL da solução aquosa de concentração igual a 5 ppm foram bombeadas no interior do protótipo durante 25 minutos e injetadas manualmente no GC-MS testando-se a qualidade do pico cromatográfico para os diferentes modos de injeção aplicados. As injeções foram realizadas utilizando a função MMI (Multimode Inlet) do equipamento cromatográfico que apresenta os seguintes modos de injeção: Solvent Vent, Split, Pulsed Splitless, Splitless, Pulsed Split e Direct Injection.

A Figura 53 apresenta os diferentes cromatogramas típicos de GC-MS obtidos para cada um dos modos de injeção utilizados.

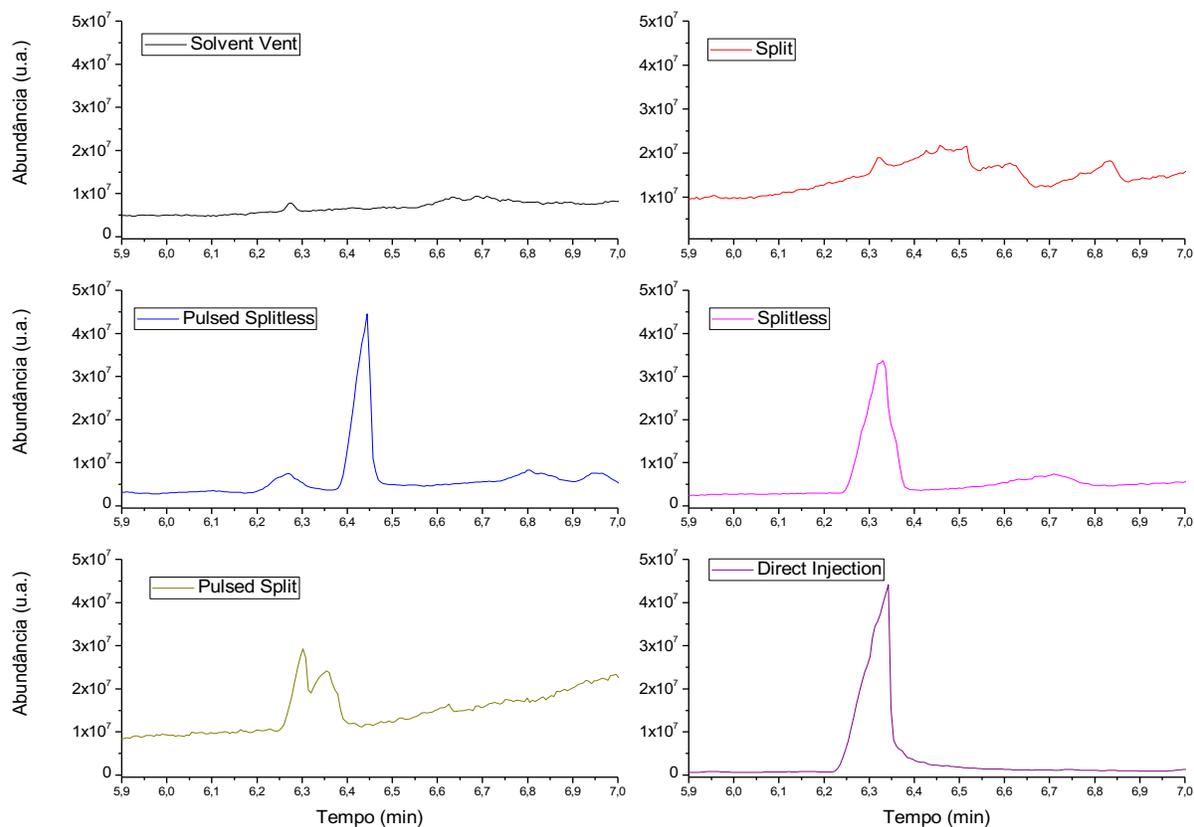


FIGURA 53. CROMATOGRAMAS TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTES À EXTRAÇÃO DO DODECANOL PELO DISPOSITIVO NOS MODOS DE INJEÇÃO SOLVENT VENT, SPLIT, PULSED SPLITLESS, SPLITLESS, PULSED SPLIT E DIRECT INJECTION.

A Tabela 3 apresenta os valores de comprimento da base do pico cromatográfico e abundância para os diferentes modos de injeção.

Tabela 3. Abundância e comprimento da base do pico cromatográfico obtidos para os diferentes modos de injeção.

Modo de injeção	Abundância (u.a.)	Comprimento da base do pico (u.c.)
Solvent Vent	n.i.	n.i.
Splitless	1.25E+08	0,167
Pulsed Split	7.89E+07	0,149
Pulsed Splitless	9.49E+07	0,120
Direct Injection	1.65E+08	0,203
Split	n.i.	n.i.

n.i. não identificado

O modo Pulsed Splitless foi escolhido como modo de injeção das amostras devido ao menor comprimento da base do pico cromatográfico, embora tenha apresentado menor abundância quando comparado aos modos Splitless e Direct Injection. Um pico com comprimento de base baixa (fino) significa mais pratos teóricos e conseqüentemente maior capacidade de separação de compostos. Um pico simétrico é associado à uma extração rápida e completa do dispositivo.

A função MMI (Multimode Inlet) presente em um equipamento cromatográfico, aumenta a capacidade analítica do sistema. Essa função consta de diferentes modos de injeção dos analitos na coluna cromatográfica e promove um aumento drástico da sensibilidade e um bom formato dos picos para os compostos analisados. Além disso, para melhorar a performance analítica, os modos de injeção por MMI não necessitam de aumentos substanciais de temperatura, o que é vantajoso para a manutenção da integridade de compostos termolábeis e da coluna de separação.

A partir da escolha apropriada do modo de injeção, realizou-se modificações na pressão do injetor cromatográfico, aplicando pressões de 20, 30 e 40 PSI, de modo a se obter uma maior abundância para o modo de injeção Pulsed Splitless. A Figura 54 mostra os perfis cromatográficos obtidos para cada uma das pressões aplicadas.

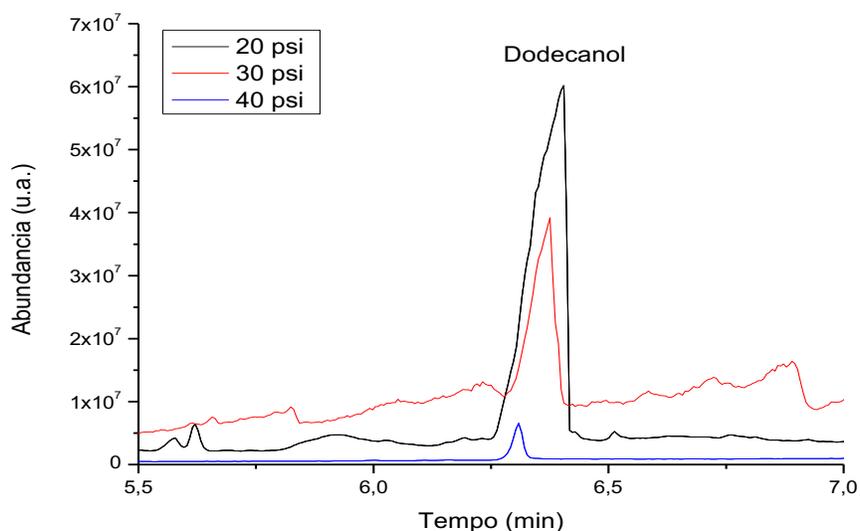


FIGURA 54. CROMATOGRAMAS TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTES À EXTRAÇÃO DO DODECANOL PELO DISPOSITIVO EM DIFERENTES PRESSÕES NO INJETOR CROMATOGRÁFICO.

No modo Pulsed Splitless e aplicando-se uma pressão de 40 PSI no injetor, o pico cromatográfico apresentou abundância superior aos demais, sendo assim, escolhido para a dessorção térmica dos analitos. Posteriormente avaliou-se a capacidade de dessorção completa dos analitos extraídos em uma única etapa. Para isso, após a extração de 40 mL de solução aquosa de dodecanol utilizando a bomba peristáltica, o dispositivo foi inserido no interior do cromatógrafo. Na Figura 55, A1 corresponde ao cromatograma obtido para uma primeira dessorção do dodecanol (5 ppm) extraído pelo dispositivo após 25 minutos de amostragem e A2 corresponde a uma segunda dessorção do mesmo dispositivo A1, sem realização de uma nova amostragem.

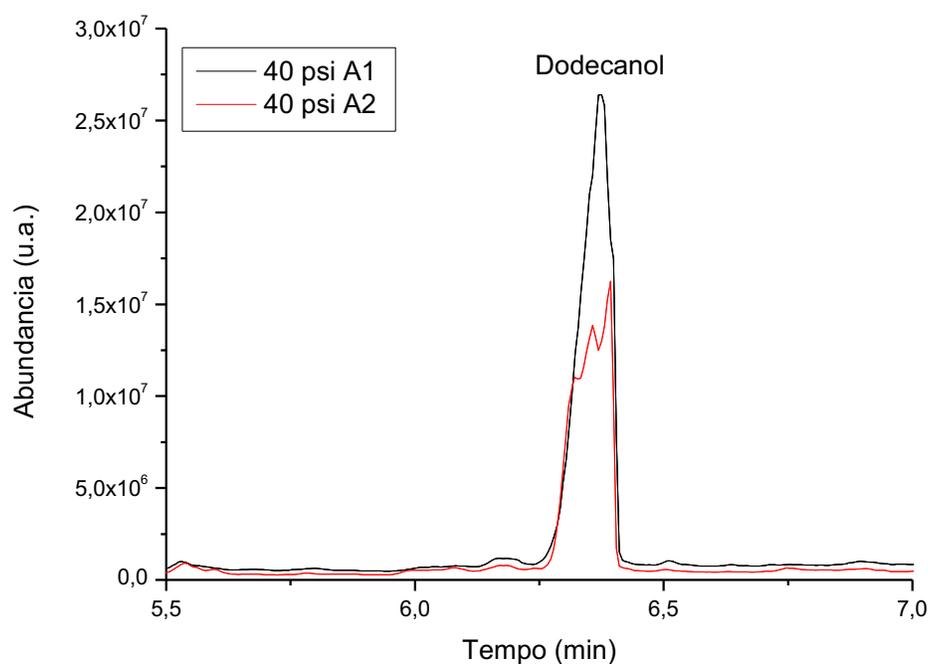


FIGURA 55. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTES À DUAS DESSORÇÕES SIMULTÂNEAS NA PRESSÃO DO INJETOR CROMATOGRÁFICO IGUAL A 40 PSI.

De acordo com os perfis cromatográficos apresentados na Figura 55, observou-se que a aplicação de 40 PSI de pressão no injetor cromatográfico não foi suficiente para dessorver completamente o dodecanol extraído pelo revestimento. Desse modo optou-se por aplicar a pressão de 40 PSI e inserir rampas de temperatura no injetor, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Rampas de temperatura no injetor e abundância de dodecanol durante duas dessorções sucessivas para otimização da dessorção térmica do protótipo em GC-MS.

Modo de injeção	Código da rampa	Condições	Dessorção 1 (Abundância)	Dessorção 2 (Abundância)
Pulsed Splitless 40 PSI	1	80 °C por 0,1 min aumentando-se 700 °C min ⁻¹ até 200 °C	7.22E+07	3.41E+06
Pulsed Splitless 40 PSI	2	80 °C por 0,1 min aumentando-se 700 °C min ⁻¹ até 250 °C	1.21E+08	8.62E+06
Pulsed Splitless 40 PSI	3	80 °C por 0,1 min aumentando-se 700 °C min ⁻¹ até 300 °C	9.54E+07	9.85E+05
Pulsed Splitless 40 PSI	4	90 °C por 0,1 min aumentando-se 700 °C min ⁻¹ até 250 °C	9.85E+07	6.22E+02
Pulsed Splitless 40 PSI	5	90 °C por 0,1 min aumentando-se 700 °C min ⁻¹ até 350 °C	1.44E+08	n.i.

A Figura 56 mostra os picos cromatográficos correspondentes a duas dessorções suimultâneas para as condições de rampa descritas por “Código da Rampa 5”, conforme apresentado na Tabela 4.

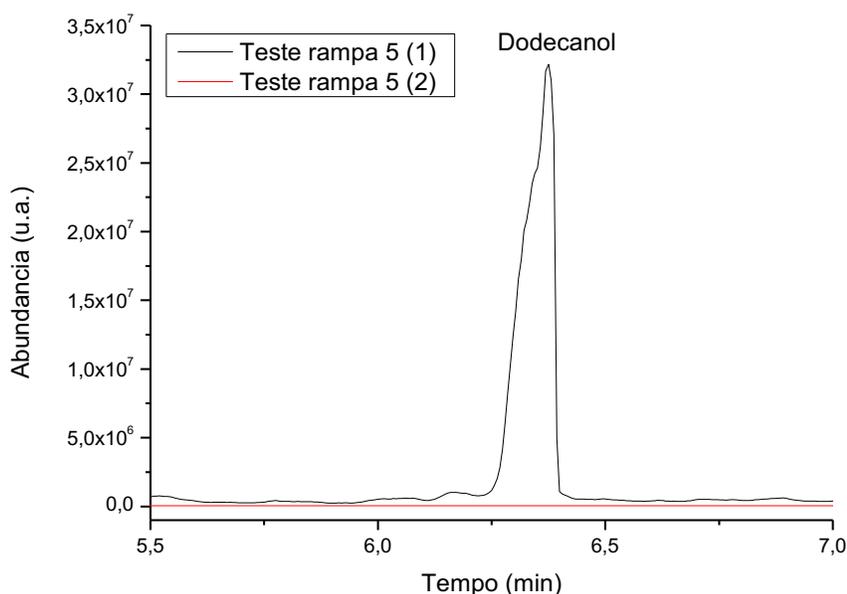


FIGURA 56. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTES A DUAS DESSORÇÕES SIMULTÂNEAS NA PRESSÃO DO INJETOR IGUAL A 40 PSI, COM A RAMPA DE TEMPERATURA “5”.

De acordo com os resultados apresentados, observou-se que na rampa de temperatura 5, não foi observado o pico correspondente ao dodecanol durante a segunda dessorção, evidenciando uma dessorção completa dos analitos.

Após a escolha adequada do modo de injeção, pressão e rampa de temperatura do injetor para a dessorção térmica completa dos analitos no GC-MS, as concentrações das soluções de dodecanol amostradas foram reduzidas de modo a obter-se os valores necessários para a determinação dos limites de detecção, quantificação e construção da curva de calibração para o método. A tabela 5 mostra as médias das triplicatas para cada concentração avaliada.

Tabela 5. Média das abundâncias para as extrações em triplicata de 40 mL das soluções de dodecanol em diferentes concentrações.

Concentração da amostra extraída pelo protótipo (ppm)	Média das abundâncias
5	8,45E+07
0,5	6,32E+07
0,05	4,11E+07
0,00005	5,93E+07

Conforme observado na Tabela 5, as abundâncias obtidas para o dodecanol em diferentes concentrações não apresentaram diferença significativa. Sabendo-se que o protótipo foi condicionado termicamente a 320°C no injetor de um GC-FID entre cada amostragem, que os cromatogramas obtidos após esse condicionamento térmico não apresentavam o pico referente ao analito e que no método utilizado, todos os analitos eram desorvidos termicamente após a primeira dessorção, a hipótese utilizada para descobrir a fonte de interferência foi o efeito memória durante a amostragem. Para isso, utilizou-se o protótipo previamente condicionado, para amostragem de água destilada de dois diferentes laboratórios (411 e 413) do Departamento de Química do CEFET-MG, mangueiras virgens no sistema de bombeamento e mangueiras submetidas ao banho ultrassônico, obtendo os resultados apresentados nas Figuras 57 e na Tabela 6. Em todos esses testes, realizou-se o branco do método, que consistiu na extração de 40 mL de água destilada durante 25 minutos, no modo de injeção Pulsed Splitless, pressão no injetor igual a 40 PSI e rampa de temperatura do injetor de 90 °C por 0,1 min aumentando-se 700 °C/min até 350 °C.

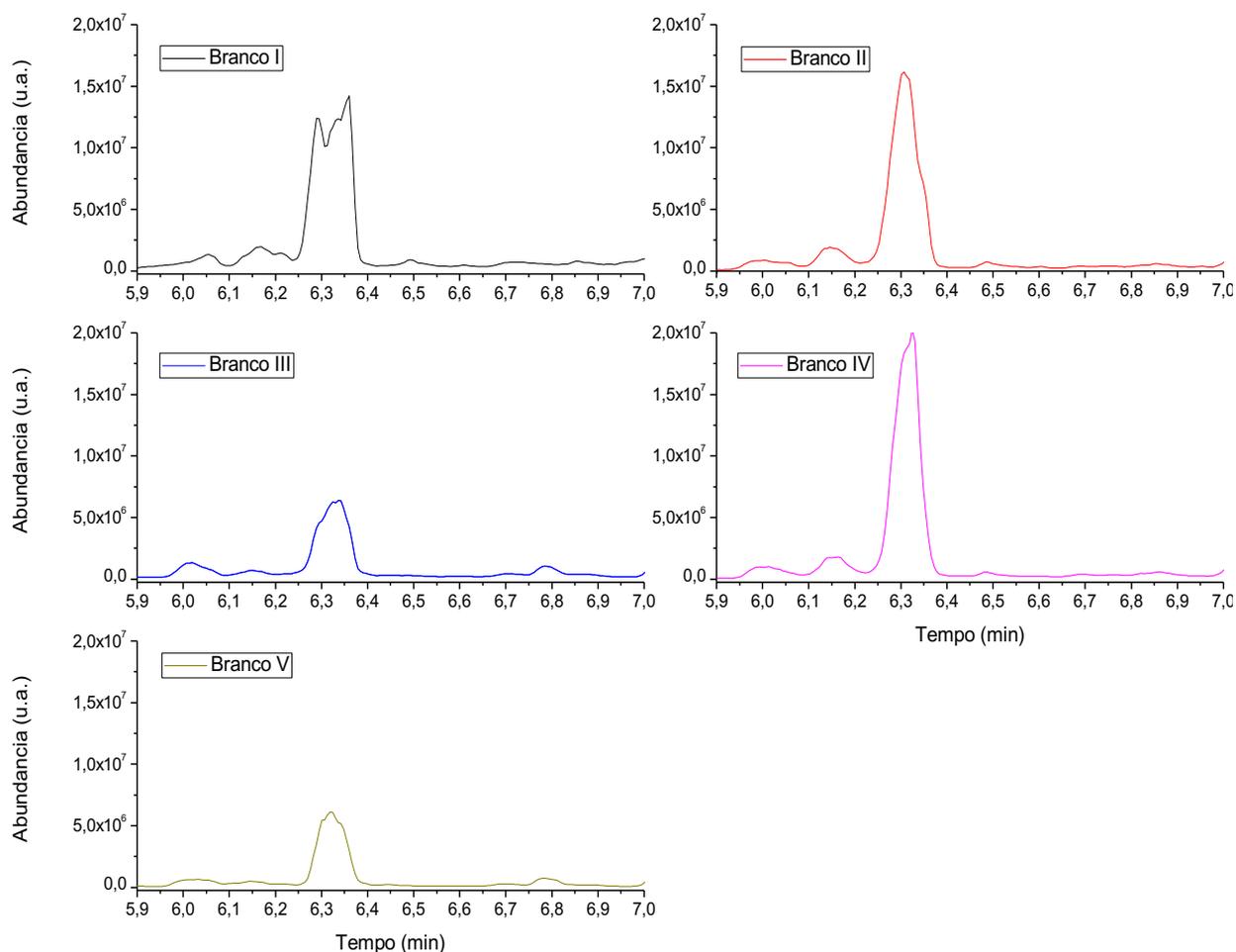


FIGURA 57. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTES A DIFERENTES “BRANCOS” DA AMOSTRA.

Tabela 6. Média das abundâncias para as extrações em triplicata de 40 mL das soluções de dodecanol em diferentes concentrações.

Código da amostra	Componentes da amostra	Abundância
Branco I	Água destilada – Laboratório 411	7,02E+07
Branco II	Água destilada – Laboratório 413	6,66E+07
Branco III	Água destilada e mangueiras virgens I	2,95E+07
Branco IV	Água destilada e mangueiras submetidas a banho ultrassônico por 2 horas	7,63E+07
Branco V	Água destilada e mangueiras virgens II	2,56E+07

De acordo com a Figura 57 observou-se o pico correspondente ao dodecanol no branco do método em todos os testes realizados. Além disso, as abundâncias observadas na Tabela 6, evidenciaram uma elevada concentração do analito em todos os testes. A partir desses testes de verificação, foi possível concluir que mesmo em água destilada e utilizando-se mangueiras virgens ou submetidas a equipamento ultrassom, o dodecanol foi determinado com abundância similar aos dos testes realizados anteriormente para as diferentes concentrações de soluções de dodecanol.

A hipótese de que a alta abundância de dodecanol observada nas amostragens realizadas era proveniente do processo de amostragem foi mantida e o único item que ainda não havia sido verificado era a bomba peristáltica de bancada utilizada para o bombeamento das soluções. As mangueiras da bomba peristáltica eram produzidas de um material de silicone altamente poroso. Desse modo, concluiu-se que o efeito memória observado nas análises era proveniente dos analitos que foram extraídos pela mangueira da bomba a cada amostragem realizada. Desse modo, o sistema de amostragem através da bomba peristáltica foi substituído pelo amostrador desenvolvido no Laboratório INTECH do CEFET-MG.

5.3. Caracterização analítica do protótipo utilizando o amostrador desenvolvido no Laboratório INTECH do CEFET-MG

5.3.1. Verificação das condições do forno para a dessorção completa dos analitos

Utilizando-se a bomba peristáltica de bancada na primeira etapa dos testes realizados, foi possível observar a existência do efeito memória atribuído inicialmente ao sistema de bombeamento. Porém, uma outra hipótese também considerada, foi a retenção do dodecanol na coluna cromatográfica entre duas corridas sucessivas, devido a sua elevada massa molar. Sendo assim, realizou-se o teste de verificação das condições do forno para a dessorção completa do dodecanol retido na coluna entre duas corridas sucessivas. Nesse teste, a solução aquosa de dodecanol foi bombeada no interior do dispositivo previamente condicionado durante 30 min. utilizando-se o amostrador desenvolvido. Posteriormente o dispositivo foi inserido no injetor do cromatógrafo onde o conteúdo extraído foi dessorvido de acordo com as condições exibidas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições cromatográficas para injeção manual da solução aquosa de dodecanol de concentração igual a 5 ppm para avaliar as condições do forno de modo a se realizar a dessorção completa dos analitos extraídos

Tipo e modo de injeção	Temperatura do injetor	Temperatura do forno	Fluxo inicial	Modo de aquisição
Manual; Splitless	225°C	100 °C min ⁻¹ aumentando-se 15 °C min ⁻¹ até 300 °C por 2 min	3,0 mL/min	Scan

A Figura 58 exibe os cromatogramas obtidos para duas dessorções simultâneas do dispositivo.

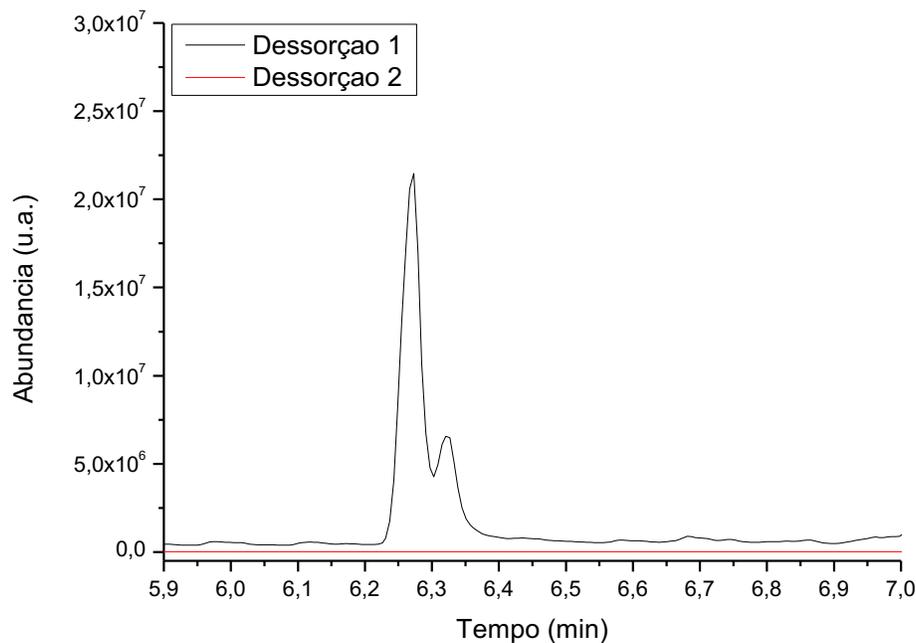


FIGURA 58. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTE A DUAS DESSORÇÕES SIMULTÂNEAS DO PROTÓTIPO PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO MEMÓRIA NA COLUNA CROMATOGRÁFICA.

Durante a primeira dessorção (Dessorção 1), realizada após a amostragem, a abundância observada para o dodecanol foi de 5,72E+08. Na segunda dessorção (Dessorção 2) que ocorreu sem a presença do protótipo no injetor, não foi observado o pico cromatográfico referente ao dodecanol. Desse modo, concluiu-se que a temperatura do forno para o método foi suficiente para a dessorção completa dos analitos em uma primeira corrida

cromatográfica, eliminando-se a hipótese de interferência do composto por retenção na coluna.

5.3.2. Verificação da temperatura do injetor necessária para dessorção completa dos analitos amostrados

Eliminando-se o efeito memória relativo à retenção do dodecanol na coluna cromatográfica entre duas corridas sucessivas, verificou-se também o efeito memória no dispositivo após a injeção no equipamento. A capacidade de dessorção completa dos analitos amostrados em uma única etapa foi verificada realizando-se testes de dessorções sucessivas do protótipo no injetor cromatográfico.

Para a dessorção completa do dodecanol em uma única etapa, a temperatura do injetor cromatográfico foi ajustada para 320 °C. A Figura 59 exibe os cromatogramas obtidos para duas dessorções sucessivas nessas condições.

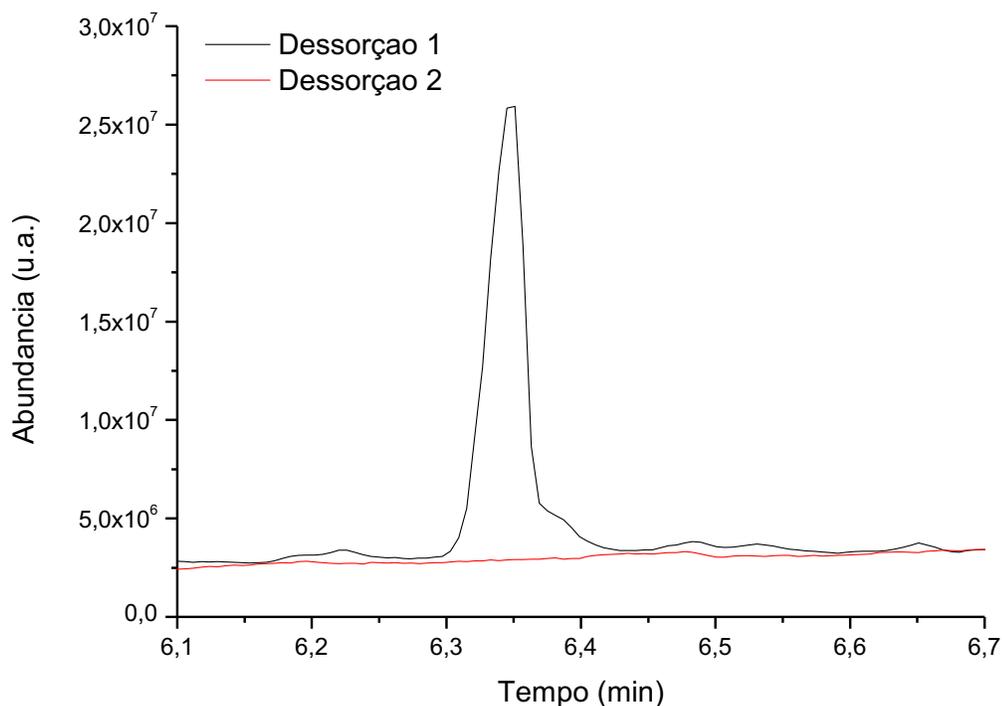


FIGURA 59. CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE GC-MS CORRESPONDENTE A DUAS DESSORÇÕES SIMULTÂNEAS DO PROTÓTIPO, COM A TEMPERATURA DO INJETOR AJUSTADA PARA 320 °C.

Durante a primeira dessorção (Dessorção 1) observou-se o pico cromatográfico correspondente ao dodecanol e sua abundância foi de 4,18E+08. Na segunda dessorção (Dessorção 2) não foi observado o pico correspondente ao dodecanol. A escolha dessa temperatura foi realizada levando-se em consideração a temperatura de condicionamento do dispositivo antes de cada amostragem e os resultados cromatográficos obtidos nos métodos de condicionamento no GC-MS, onde o método utilizado para o dodecanol é empregado no dispositivo sem amostragem prévia e não se observa pico relativo a nenhum composto orgânico. Verificou-se que o método modificado apresentou alta eficiência para dessorção completa dos analitos extraídos em uma única etapa.

5.3.3. Verificação do efeito memória no amostrador

Ajustando-se as condições operacionais para a eliminação dos efeitos memória na coluna cromatográfica e no dispositivo utilizado, o próximo passo foi verificar o efeito memória dos analitos no amostrador desenvolvido pelo Laboratório INTECH. Como as mangueiras empregadas na amostragem utilizando a bomba peristáltica apresentaram um pronunciado efeito memória, mesmo com utilização de ultrassom, o efeito memória no amostrador utilizado foi considerado um ponto crítico do processo. Desse modo, realizou-se três testes de limpeza no amostrador conforme apresentado na Tabela 11, com posterior amostragem de 40 mL de água em cada uma das corridas. Esses testes foram considerados o branco do método utilizando-se o novo amostrador, onde qualquer resíduo de dodecanol eventualmente observado seria oriundo do amostrador, já que os efeitos memória da coluna cromatográfica e do dispositivo foram previamente eliminados.

Tabela 8. Testes utilizados para a verificação do efeito memória no amostrador após três tratamentos

Teste	Modo de limpeza	Abundância do dodecanol
Branco 1	Lavagem com água destilada	4.85E+08
Branco 2	Lavagem com esponja, detergente neutro e enxágue com água destilada	9.33E+07

Branco 3	Lavagem com esponja, detergente neutro, enxágue com água destilada e imersão em banho ultrassônico por 10 min	n.i.
-----------------	---	------

n.i.: não identificado

De acordo com a Tabela 8, observou-se que o modo de limpeza do amostrador, que consistiu em lavagem com esponja, detergente neutro, enxágue com água destilada e imersão em banho ultrassônico por 10 min., apresentou eficiência completa na eliminação do resíduo de dodecanol, já que o pico cromatográfico correspondente ao composto não foi observado.

Sendo assim, para a eliminação do efeito memória na coluna cromatográfica, no dispositivo e no amostrador desenvolvido pelo INTECH, as condições completas para a análise segura sem interferência são resumidas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições completas para análise segura sem efeito memória nas etapas analíticas

Temperatura do injetor	Programação de temperatura do forno	Modo de limpeza do amostrador
320°C	100 °C min ⁻¹ aumentando-se 15 °C min ⁻¹ até 300 °C por 2 min	Lavagem com esponja, detergente neutro, enxágue com água destilada e imersão em banho ultrassônico por 10 min

5.3.4. Modos de injeção utilizando o amostrador

Utilizando as condições cromatográficas e operacionais com eliminação completa do efeito memória nas etapas analíticas, foi avaliado também o modo de injeção mais eficiente para a realização dos testes de validação empregando-se o amostrador desenvolvido. A Figura 60, apresenta os cromatogramas típicos de GC-MS obtidos com o protótipo desenvolvido para diferentes modos de injeção cromatográfica. A Tabela 10 mostra os

valores de abundância e comprimento da base dos picos cromatográficos para os diferentes modos de injeção.

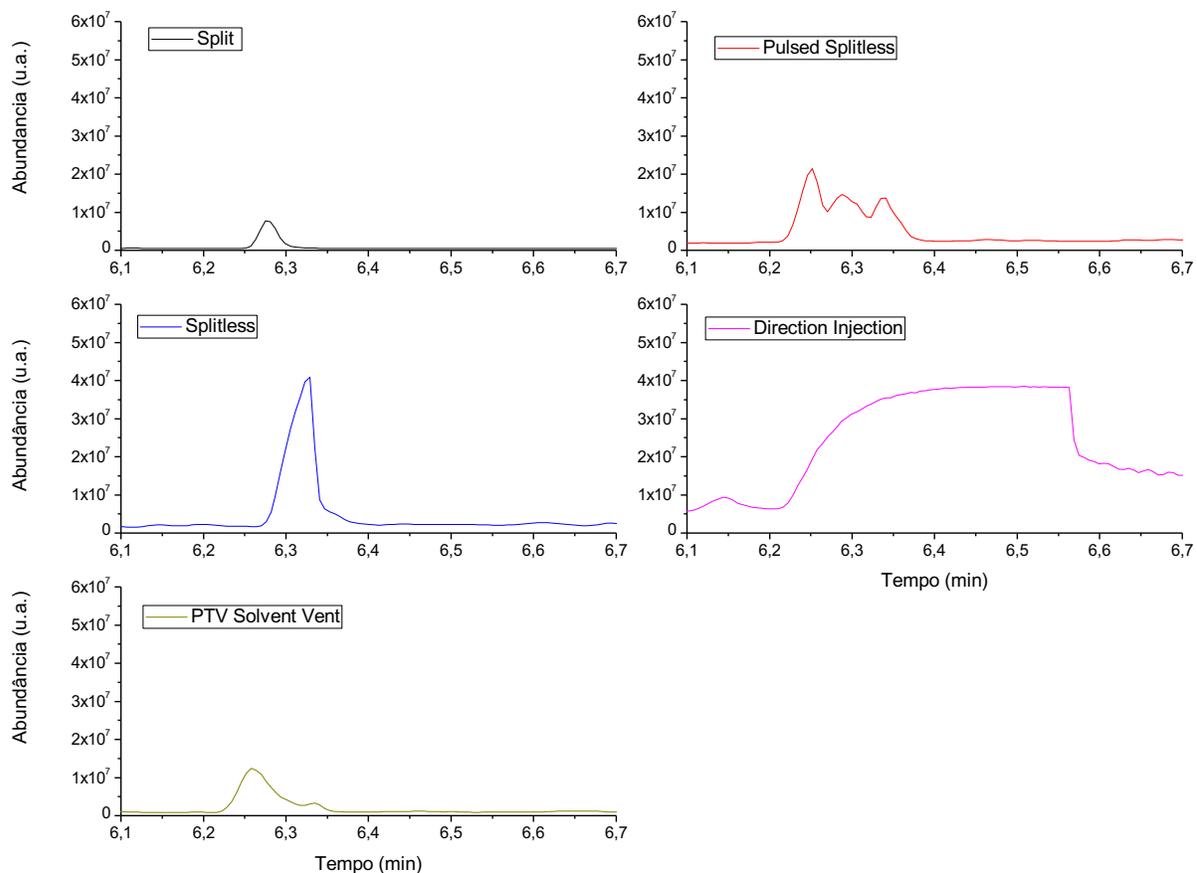


FIGURA 60. CROMATOGRAMAS TÍPICO DE GC-MS CORRESPONDENTES À EXTRAÇÃO DO DODECANOL PELO DISPOSITIVO NOS MODOS DE INJEÇÃO SPLIT, PULSED SPLITLESS, SPLITLESS, DIRECT INJECTION E PTV SOLVENT VENT.

Tabela 10. Abundância e comprimento da base do pico cromatográfico obtidos para diferentes modos de injeção.

Modo de injeção	Abundância (u.a.)	Comprimento da base do pico (u.c.)
Split (50:1)	1.19E+08	0,100
Splitless	9.19E+08	0,154
Pulsed Splitless	8.89E+08	0,236
Direct Injection	6.54E+09	0,835
PTV Solvent Vent	3.83E+08	0,183

No modo Direct Injection a abundância obtida foi superior aos demais modos, mas o comprimento da base do pico foi superior ao comprimento dos demais modos. Portanto, o modo mais eficiente para a injeção da solução de solução de dodecanol extraída pelo protótipo foi o Splitless, que apresentou o segundo maior valor de abundância e o segundo menor valor de comprimento da base do pico cromatográfico.

A partir dos testes realizados, todas as condições operacionais e cromatográficas obtidas foram aplicadas para a obtenção da cinética de absorção do protótipo e para as demais figuras de mérito empregadas na validação.

5.3.4. Curva de calibração, limites de detecção e quantificação, repetibilidade e reprodutibilidade

Utilizando-se as condições metodológicas otimizadas descritas anteriormente, o equipamento foi programado para o modo de injeção Splitless e foi construída uma nova cinética para o dodecanol. A figura 61 mostra o tempo de equilíbrio obtido para o dodecanol após aplicação das novas condições operacionais.

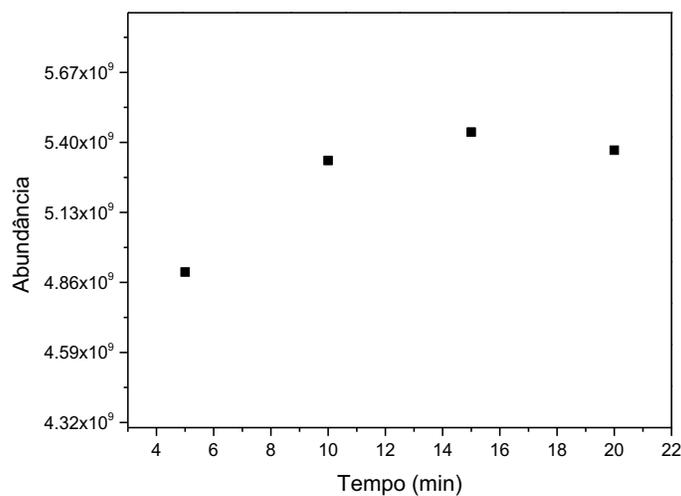


FIGURA 61. PERFIL DE EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE DODECANOL. O TEMPO DE EQUILÍBRIO FOI DE 10 MIN.

Comparando-se os tempos de equilíbrio para o dodecanol utilizando-se os dois tipos amostradores utilizados, constatou-se uma redução no tempo durante a utilização do

amostrador desenvolvido pelo Laboratório INTECH do CEFET-MG. Provavelmente a redução do tempo de equilíbrio está relacionada com a eliminação completa do efeito memória.

Após a obtenção do tempo de equilíbrio para as novas condições operacionais, foi construída a curva de calibração para o sistema de preparo, de modo a se obterem os limites de detecção e quantificação. A Figura 62 mostra o gráfico obtido plotando-se as abundâncias do decanol em função das concentrações de 50 a 250 ppb obtidas pelo modo SIM.

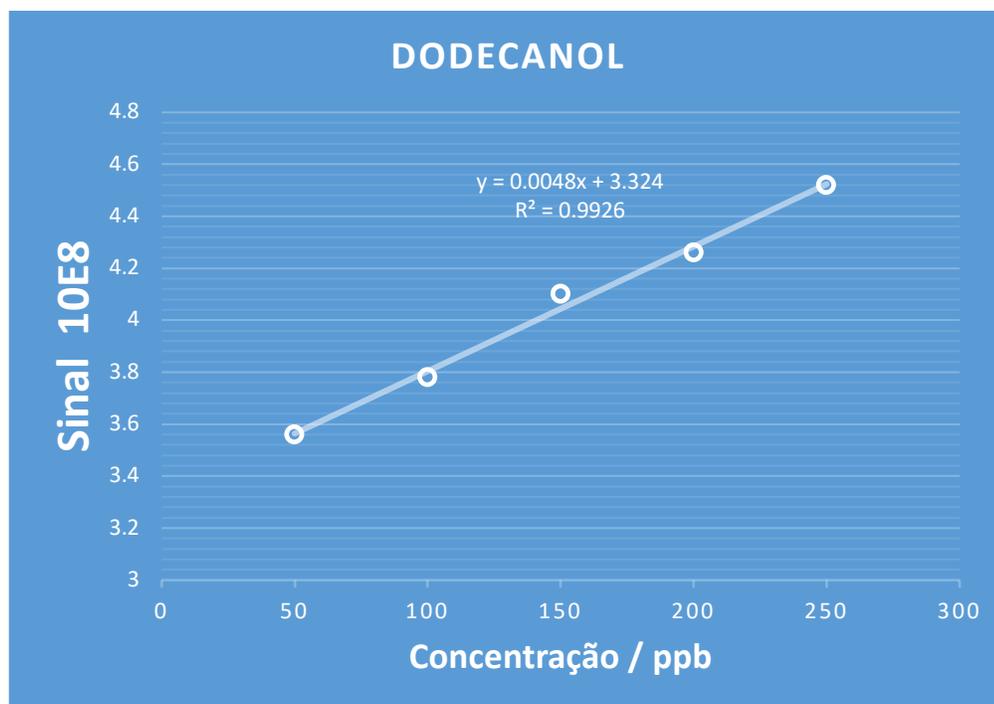


FIGURA 62. CURVA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA O DODECANOL UTILIZANDO-SE O PROTÓTIPO E O AMOSTRADOR

A curva de resposta do dodecanol para o instrumento foi gerada e a equação de regressão linear e o coeficiente de determinação foram respectivamente: $y = 0,0048 x + 3,324$ e $R^2 = 0,9926$. Fan & Almirall^[39] utilizando um protótipo tubular carregado internamente com placas de vidros revestidos com PDMS sol-gel, obtiveram para nitroglicerina, dinitrotolueno e difenilamina, coeficientes de determinação respectivamente iguais a 0,9927, 0,9997 e 0,9998. Todos esses valores foram superiores aos obtidos para injeção automática desses compostos em cromatógrafo a gás. Os limites de detecção e quantificação obtidos para o protótipo desenvolvido foram $2,30 \text{ ng L}^{-1}$ e $13,10 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Utilizando ACIT-SPME com revestimento de PDMS e realizando-se a

extração de 350 mL de amostra por 2 min., Yan *et al.*^[34] obtiveram limites de detecção para naftaleno, acenaftaleno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno, respectivamente iguais a 0,85, 1,23, 1,36, 1,73, 1,55 e 1,55 ng L⁻¹. Para esses mesmos compostos, os limites de quantificação obtidos foram respectivamente iguais a 2,83, 4,10, 4,53, 5,77, 5,17 ng L⁻¹.

As Figura 63 e 64 exibem a avaliação dos parâmetros de repetibilidade e preprodutibilidade para o método empregado. Para o teste de repetibilidade, os analitos nas concentrações de 250 ppb foram extraídos em 7 amostragens sucessivas durante um mesmo dia e para o teste de reprodutibilidade foram extraídos durante 5 dias de semanas diferentes.

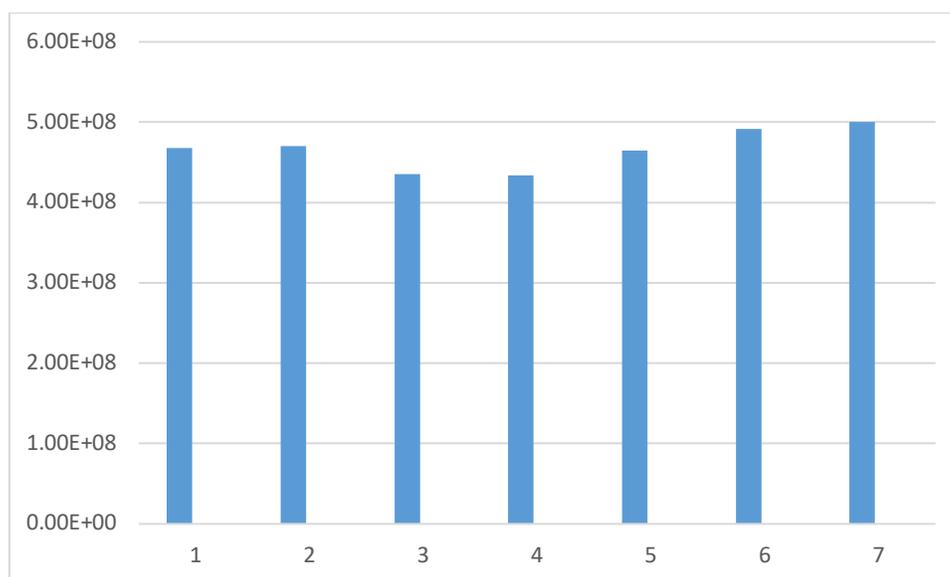


FIGURA 63. TESTE DE REPETIBILIDADE PARA O DODECANOL. A MÉDIA DOS VALORES OBTIDOS FOI IGUAL A 4,65E+08.

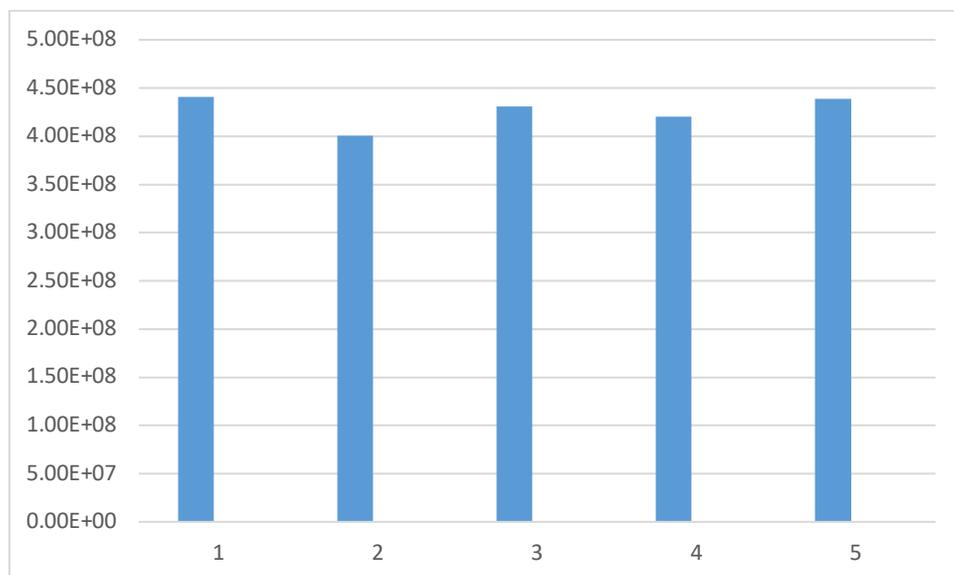


FIGURA 64. TESTE DE REPRODUTIBILIDADE PARA O DODECANOL. A MÉDIA DOS VALORES OBTIDOS FOI IGUAL A 4,26E+08.

A média obtida dos valores de repetibilidade para o dodecanol foi de 4,65E+08 e de reprodutibilidade foi de 4,26E+08. Ambos os parâmetros apresentaram Coeficientes de Variação inferiores a 10%, sendo repetibilidade e reprodutibilidade iguais 8,02 e 8,13% respectivamente. Ambos os parâmetros apresentaram Coeficientes de Variação inferiores a 10%, sendo, repetitividade e reprodutibilidade iguais 5,41 e 3,88% respectivamente.

6. Conclusões

O protótipo desenvolvido apresentou alta eficiência para amostragem estática e pré-concentração de analitos orgânicos em solução aquosa. A obtenção do revestimento polimérico a partir de um adesivo comercial de silicone pela técnica de inversão de fases configurou-se como uma alternativa barata e comercialmente interessante na elaboração do protótipo. A alta temperatura suportada pelo polímero é uma vantagem para a técnica, pois o condicionamento do revestimento e a dessorção dos analitos extraídos podem ser conduzidos em elevadas temperaturas sem o risco de degradação da fase extratora e danificação do equipamento cromatográfico. Os picos cromatográficos obtidos através da utilização do protótipo apresentaram alta resolução para concentrações de analitos relativamente baixas. Os valores de repetitividade e reprodutibilidade, utilizando a bomba peristáltica de bancada, também conferiram à técnica uma vantagem para amostragem segura de analitos presentes em sistemas em fluxo. Utilizando-se um o amostrador desenvolvido pelo Laboratório INTECH do CEFET-MG, que não apresentem efeito memória, foram obtidos o perfil cinético de absorção do dodecanol, além dos limites de detecção, quantificação, repetibilidade e reprodutibilidade. Os limites de detecção e quantificação da técnica para o dodecanol foram respectivamente iguais a $2,30 \text{ ng L}^{-1}$ e $13,10 \text{ ng L}^{-1}$. Além disso, considerando-se o estado da técnica de Microextratores Tubulares Abertos com acoplamento em GC, o protótipo desenvolvido configura-se como uma inovação simples, barata, eficiente, seletiva e ambientalmente sustentável. Desse modo, o protótipo desenvolvido, apresenta-se como um dispositivo promissor no preparo de amostras para GC que poderá ter aplicações em diversas áreas da química analítica.

7. Sugestões

- Aplicar o protocolo de validação utilizando o protótipo desenvolvido para outros grupos de compostos modelos;
- Otimizar o processo de revestimento do protótipo de modo a garantir uma maior homogeneidade e controle da espessura da fase extratora;
- Desenvolver programas interlaboratoriais com o dispositivo para avaliar os parâmetros de desempenho;
- Utilizar o dispositivo para análises de matrizes diversas como amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas, forenses, de bebidas e alimentos;
- Desenvolver um sistema de proteção para o revestimento após a extração analítica, de modo a garantir que a amostragem possa ser realizada em campo;
- Realizar parcerias entre o setor público e privado visando a produção e comercialização do dispositivo como uma alternativa de mercado altamente competitiva, inovadora e de baixo custo.

8. Referências bibliográficas

- [1] Pawliszyn, J. Handbook of Solid Phase Microextraction. 1^a. ed., Elsevier, USA, 2012.
- [2] Pawliszyn, J. Theory of Solid-Phase Microextraction. **Journal of Chromatographic Science**, v. 30, p. 270-278, 2000.
- [3] Kloskowski, A.; Chrzanowski, W.; Pilarczyk, M. Modern Techniques of Sample Preparation for Determination of Organic Analytes by Gas Chromatography. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. v. 37, p. 15-38, 2007.
- [4] Kloskowski, A. Improved Methods for Enrichment of Organic Ultra Trace Components for Analysis by Gas Chromatography . 1^a. ed., Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2003.
- [5] Pawliszyn, J.; Arthur, C. L. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, p. 2145-2148, 1990.
- [6] Pawliszyn, J.; Yan, M. J.; Zhang, Z. Solid Phase Microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 66, p. 844-853, 1994.
- [7] Pawliszyn, J.; Zhang, Z. Headspace Solid-Phase Microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 1843-1852, 1993.
- [8] Moliner-Martinez, Y.; Herráez-Hernández, R.; Verdú-Andrés, J.; Molins-Legua, C.; Campíns-Falcó, P. Recent advances of in-tube solid-phase microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 71, p. 205-213, 2015.
- [9] Kataoka, H. Automated sample preparation using in-tube solid-phase microextraction and its application – a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 31-45, 2002.
- [10] Musteata, F. M.; Pawliszyn, J. In vivo sampling with solid phase microextraction. **J. Biochem. Biophys. Methods**, v. 70, p. 181-193, 2007.
- [11] Burger, B. V.; Munro, Z. Quantitative trapping and thermal desorption of volatiles using fused-silica open tubular capillary traps. **Journal of Chromatography**, v. 370, p. 449-464, 1986.
- [12] Grob, K.; Habic, A.; Headspace gas analysis: the role and the design of concentration traps specifically suitable for capillary gas chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 321, p. 45-58, 1985.

- [13] Roux, M.; Van Vuuren, H. J. J.; Dicks, L. M. T.; Loos, M. A. Simple Headspace Concentration Trap for Capillary Gas Chromatographic Analysis of Volatile Metabolites of *Leuconostoc oenos*. **Systematic and Applied Microbiology**, v. 11, p. 176-181, 1989.
- [14] Blomberg, S.; Roeraade, J. Improved thick film open tubular traps for the enrichment of volatile organic compounds from air and water. **Journal of Separation Science**, v. 13, p. 509-512, 1990.
- [15] Burger, B. V.; Roux, M.; Burger, W. J. G. Headspace analysis: A novel method for the production of capillary traps with ultra-thick stationary phase layers. **Journal of Separation Science**, v. 13, p. 777-779, 1990.
- [16] Batista, A. D. Fibras para SPME (Microextração em Fase Sólida) recobertas com sílicas modificadas por grupos vinila. 2010. 55f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- [17] Ambrosi, A. Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a separação de gases. 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [18] Fernandes, B. M. P. Influência do processo de reticulação no comportamento de um compósito de poli(dimetilsiloxano). 2009. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, 2009.
- [19] Kataoka, H. Current Developments and Future Trends in Solid-phase Microextraction Techniques for Pharmaceutical and Biomedical Analyses. **Analytical Sciences**, v. 27, p. 893-905, 2011.
- [20] Eisert, R.; Pawliszyn, J. Automated In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 3140-3147, 1997.
- [21] Fernández-Amado, M.; Prieto-Blanco, M. C.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prada-Rodríguez, D. Strengths and weaknesses of in-tube solid-phase microextraction: a scoping review. **Analytica Chimica Acta**, v. 906, p. 41-57, 2016.
- [22] Campíns-Falcó, P.; Verdú-Andrés, J.; Sevillano-Cabeza, A.; Herráez-Hernández, R.; Molins-Lagua, C.; Moliner-Martinez, Y. In-tube solid-phase microextraction coupled by in valve mode to capillary LC-DAD: Improving detectability to multiresidue organic pollutants

analysis in several whole waters. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2695-2702, 2010.

[23] Moliner-Martínez, Y.; Molins-Legua, C.; Verdú-Andrés, J.; Herráez-Hernández, R.; Campíns-Falcó, P. Advantages of monolithic over particulate columns for multiresidue analysis of organic pollutants by in-tube solid-phase microextraction coupled to capillary liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 6256-6262, 2011

[24] Jinno, K.; Kawazoe, M.; Saito, Y.; Takeichi, T.; Hayashida, M.; Sample preparation with fiber-in-tube solid-phase microextraction for capillary electrophoretic separation of tricyclic antidepressant drugs in human urine. **Electrophoresis**, v. 22, p. 3785-3790, 2001.

[25] Djozan, D.; Amir-Zehni, M. In-Loop Solid-Phase Microextraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography. *Cromatographia*, v. 60, p. 567-572, 2004.

[26] Jincun, W.; Pawliszyn, J. Polypyrrole-Coated Capillary Coupled to HPLC for In-Tube Solid-Phase Microextraction and Analysis of Aromatic Compounds in Aqueous Samples. **Analytical Chemistry**, v. 73, p. 55-63, 2001.

[27] Ishizaki, A.; Saito, K.; Hanioka, N.; Narimatsu, S.; Kataoka, H. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 5555-5563, 2010.

[28] Kataoka, H.; Inoue, T.; Saito, K.; Kato, H.; Masuda, K.; Analysis of heterocyclic amines in hair by on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 786, p. 54-60, 2013.

[29] Saito, K.; Uemura, E.; Ishizaki, A.; Kataoka, H. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate by automated in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 658, p. 141-146, 2010.

[30] Kataoka, H.; Ehara, K.; Yasuhara, R.; Saito, K. Simultaneous determination of testosterone, cortisol, and dehydroepiandrosterone in saliva by stable isotope dilution on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, p. 331-340, 2013.

- [31] Nonaka, Y.; Saito, K.; Hanioka, N.; Narimatsu, S.; Kataoka, H.; Determination of aflatoxins in food samples by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 4416-4422, 2009.
- [32] Kataoka, H.; Itano, M.; Ishizaki, A.; Saito, K. Determination of patulin in fruit juice and dried fruit samples by in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 3746-3750, 2009.
- [33] Vitta, Y.; Moliner-Martínez, Y.; Campíns-Falcó, P.; Fernández Cuervo, A. An in-tube SPME device for the selective determination of chlorophyll a in aquatic systems. **Talanta**, v. 82, p. 952-956, 2010.
- [34] Yan, X.; Wu, D.; Peng, H.; Hao, L.; Ding, K.; Duan, C.; Guan, Y. Array capillary in-tube solid-phase microextraction: A rapid preparation technique for water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1244, p. 69-76, 2012.
- [35] Yan, X.; Wu, D.; Peng, H.; Hao, L.; Ding, K.; Guan, Y. Further investigation of array capillary in-tube solid-phase microextraction of trace organic pollutants in water samples. **Analytical Methods**, v. 6, p. 750-757, 2014.
- [36] Tsugita, T.; Imai, T.; Yoshitaka, D.; Kurata, T.; Kato, H. GC and GC-MS Analysis of Headspace Volatiles by Tenax GC Trapping Techniques. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 6, p. 1351-1354, 1979.
- [37] Lane, D. A.; Johnson, N. D.; Barton, S. C. Thomas, G. H. S.; Schroeder, W. H. Development and evaluation of a novel gas and particle sampler for semivolatile chlorinated organic compounds in ambient air. **Environmental Science & Technology**, v. 22, p. 941-947, 1988.
- [38] Ortner, E. K.; Rohwer, E. R. Trace Analysis of Semi-Volatile Organic Air Pollutants Using Thick Film Silicone Rubber Traps with Capillary Gas Chromatography. **Journal of High Resolution Chromatography**. V. 19, p. 339-344, 1996.
- [39] Fan, W.; Almirall, J. High-efficiency headspace sampling of volatile organic compounds in explosives using capillary microextraction of volatiles (CMV) coupled to gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 2189-2195, 2014.

[40] Lai, P. G. H.; Almirall, J. Analysis of the volatile chemical markers of explosives using novel solid phase microextractioncoupled to ion mobility spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 31, p. 2891-2898, 2008.