

Síntesis y caracterización de partículas de SiO₂ y TiO₂ modificadas con poliestireno para extracción por dispersión de matriz en fase sólida

Cristian Carrera-Figueiras¹, Santiago Torres-Miranda¹, Salvador Medina-Peralta², David Muñoz-Rodríguez^{1*}

¹Facultad de Ingeniería Química, Campus de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad Autónoma de Yucatán, Periférico Norte Kilómetro 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, C.P. 97203 Mérida, Yucatán, México

²Facultad de Matemáticas, Campus de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad Autónoma de Yucatán, Periférico Norte Kilómetro 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, C.P. 97203 Mérida, Yucatán, México.

Fecha de recepción: 21 de marzo de 2023 - Fecha de aceptación: 30 de mayo de 2024

Resumen

Se sintetizaron partículas de SiO₂ y TiO₂ por sol-gel, utilizando como precursores el tetraetil ortosilicato e isopropóxido de titanio, respectivamente. Las partículas se funcionalizaron con grupos vinilo, sobre los cuales se polimerizó el estireno; las partículas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido con análisis por espectroscopía de energía dispersiva, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y análisis termogravimétrico. Estas partículas se emplearon para la extracción de tres plaguicidas organofosforados de puré de tomate por dispersión de matriz en fase sólida (MSPD). Los plaguicidas se eluyeron con acetato de etilo y los extractos resultantes se analizaron por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas. Se observó que el área de los tres plaguicidas en el extracto obtenido utilizando partículas de SiO₂-poliestireno fue mayor que las áreas en los extractos obtenidos usando TiO₂-poliestireno o en ausencia de partículas. Estos resultados sugieren la viabilidad de utilizar partículas de SiO₂-poliestireno como sorbentes para la extracción de plaguicidas de frutas y hortalizas por MSPD.

Palabras claves: Sol-gel, partículas híbridas, poliestireno, plaguicidas, extracción en fase sólida

Synthesis and characterization of polystyrene-modified SiO₂ and TiO₂ particles for matrix solid-phase dispersion extraction

Abstract

SiO₂ and TiO₂ particles were synthesized by sol-gel. The tetraethyl orthosilicate and titanium isopropoxide were used as precursors, respectively. The particles were functionalized with vinyl groups onto which the styrene was polymerized. The particles were characterized by scanning

*david.mr@correo.uady.mx

electron microscopy with analysis by dispersive energy spectroscopy, Fourier transforms infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The synthesized particles were applied to extract three organophosphorous pesticides from tomato puree by matrix solid-phase dispersion extraction (MSPD). The pesticides were eluted with ethyl acetate, and the extracts were analyzed by gas chromatography with mass spectrometry. The area of the three pesticides in the extract obtained with the SiO₂-polystyrene particles was significantly higher than the pesticide area in the extracts obtained with TiO₂-polystyrene and without particles. The results suggest that the SiO₂-polystyrene particles can be applied as a sorbent for extracting pesticides from fruits and vegetables by MSPD.

Key words: Sol-gel, hybrid particles, polystyrene, pesticides, solid-phase extraction

Introducción

Los nanomateriales (NM), como las nanopartículas (NP) de óxidos metálicos y mixtos (Yang et al., 2014), NM carbonáceos (Han et al., 2016), nanosorbentes basados en polímeros (Lu et al., 2017) y NP magnéticas (Lian et al., 2018), se han incorporado en técnicas de pretratamiento analítico para la extracción y preconcentración de especies químicas a nivel ultra traza (Azzouz et al., 2018). Por ejemplo, se han preconcentrado contaminantes orgánicos como los colorantes aniónicos y herbicidas por extracción en fase sólida (SPE) usando adsorbentes basados en una estructura metal-orgánica denominada ZIF-67 y óxido de grafeno funcionalizado, respectivamente (Dai et al., 2018; M. Li et al., 2016). También se han utilizado nanoadsorbentes a base de polímeros para la adsorción de benceno y xileno por microextracción en fase sólida (SPME) (Cui et al., 2009). Otras técnicas que han integrado los NM incluyen la extracción en fase sólida magnética (MSPE), extracción en fase sólida dispersiva (d-SPE), extracción en fase microsólida dispersiva (d-μ-SPE), extracción en fase microsólida (μ-SPE), extracción por sorción con barras de agitación (SBSE) y dispersión de matriz en fase sólida (MSPD)

(Azzouz et al., 2018; Celeiro et al., 2022; Gutiérrez-Serpa et al., 2021; Tang et al., 2022).

La MSPD es una técnica de preparación de muestras ampliamente aplicada a muestras sólidas, semisólidas o viscosas, incluyendo tejidos biológicos y alimentos con alto contenido de lípidos, entre otros (Ramos, 2019; Tu & Chen, 2018). Entre sus ventajas destacan su fácil implementación, bajo costo, rapidez y eco-compatibilidad (Capriotti et al., 2010). La técnica de MSPD consiste en colocar el adsorbente y la muestra en un mortero para mezclarlos. Esto rompe y disgrega la matriz de la muestra sobre las partículas del adsorbente. Posteriormente, la mezcla muestra-matriz se empaca en un cartucho y se pasa a través de él un solvente que permite la elución de los analitos y la reducción de los compuestos interferentes en función de las características fisicoquímicas del solvente y el adsorbente utilizado (Capriotti et al., 2010; Śmiełowska & Zabiegała, 2019; Tu & Chen, 2018).

El uso de adsorbentes comerciales como la sílica gel, alúmina o carbón negro grafitizado en MSPD en ocasiones no garantiza la extracción del analito. Los materiales más utilizados hasta la fecha están basados en partículas de sílica funcionalizada con grupos orgánicos de carácter no polar como C8 y C18;

o polar como el cianopropil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) y aminopropil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). Una alternativa es el empleo de materiales híbridos orgánico-inorgánicos preparados funcionalizando sólidos inorgánicos porosos con nuevos grupos orgánicos. La unión química de estos grupos orgánicos ocasiona efectos sinérgicos que no están presentes en el material inicial ni en el grupo funcional por separado. Esto puede aprovecharse para favorecer interacciones con los analitos e interferentes presentes en la muestra (Pérez et al., 2020; Tu & Chen, 2018).

Otra opción es utilizar los polímeros orgánicos como recubrimiento en materiales núcleo-coraza (Ahmadi et al., 2017). En comparación con la funcionalización con grupos orgánicos, los polímeros orgánicos tienen una estructura muy ramificada con un gran número de grupos funcionales orgánicos reactivos. Además, tienen una configuración molecular tridimensional única con sistemas químicos bien ordenados y una gran superficie externa e interna que los convierte en fuertes agentes aglutinantes para la adsorción de una amplia variedad de especies químicas, incluso a nivel de ultratraza (Azzouz et al., 2018; Gutiérrez-Serpa et al., 2021; Huang et al., 2017; Sajid, 2018; Wu et al., 2017; Zhang et al., 2017). Por lo tanto, se han realizado esfuerzos para obtener polímeros híbridos inorgánicos avanzados, como estructuras metal-orgánicas (MOF) (Abdi et al., 2017), xerogeles y capas núcleo-coraza, para la separación y preconcentración de compuestos orgánicos (Azzouz et al., 2018; Sun et al., 2021). Estos nanomateriales tienen excelentes propiedades, como una alta área superficial específica, porosidad alta y ajustable, que los hacen más prometedores que otros materiales (Azzouz et al., 2018; Hashemi et al., 2017; Sun et al., 2021).

La incorporación de materiales inorgánicos con polímeros facilita la dispersión de éstos sin

cambiar su morfología o estructura, lo que les permite utilizarse favorablemente como adsorbentes en aplicaciones ambientales (Wee et al., 2010). Las especies inorgánicas también se han mezclado con conectores orgánicos para fabricar materiales porosos novedosos con área superficial alta, alta estabilidad térmica, alta porosidad y cavidades uniformes para la preparación de muestras en química analítica (Alejo-Molina et al., 2016; Gutiérrez-Serpa et al., 2021; Medina-Dzul et al., 2015; Pérez et al., 2020; Sun et al., 2021). En este sentido, hay reportes que destacan que la adición de nanopartículas como TiO_2 y SiO_2 puede aumentar la superficie del sorbente, lo que lleva a una mayor capacidad de adsorción y mejora la selectividad del sorbente hacia analitos específicos (Fresco-Cala & Cárdenas, 2022). Además, el uso de materiales poliméricos como poliestireno entrecruzado con divinilbenceno (DVB), polimetilmetacrilato (PMMA), entre otros como sorbentes puede ofrecer ventajas como facilidad de preparación, bajo costo y reutilización.

Así, el objetivo de este trabajo fue la síntesis y caracterización de partículas híbridas de SiO_2 y TiO_2 modificadas superficialmente con poliestireno (PS). Las partículas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido con análisis por espectroscopía de energía dispersiva, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y análisis termogravimétrico. Las partículas se aplicaron como adsorbentes para la extracción de diclorofenol, metilparatión y fensulfotión en MSPD de un puré de tomate fortificado con dichos plaguicidas como analitos modelo. Estos compuestos son relevantes debido a su presencia en alimentos como frutas y hortalizas, suelo y agua. Pueden afectar la salud de los seres humanos, varias especies de aves, anfibios y mamíferos a nivel del sistema nervioso (Chawla et al., 2018). La capacidad de extracción de los plaguicidas se evaluó por

cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas. El desarrollo y validación de un procedimiento analítico con las partículas sintetizadas está fuera del alcance de este trabajo.

Metodología

Reactivos

Todos los reactivos y solventes fueron adquiridos en Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA). Se utilizaron viniltrimetoxisilano (VTMOS, 97%), tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%), isopropóxido de titanio (IPT, 97%), estireno (99%), divinilbenceno (DVB, 85%), peróxido de benzoilo (BPO, 98%), NH_4OH (27–29% v/v), tolueno, etanol, agua destilada, acetona, n-butanol, acetonitrilo, acetato de etilo, isooctano, fensulfotión (F), diclorfentión (D) y metil-paratión (M). La pureza de los plaguicidas fue mayor o igual a 98.5%.

Síntesis de las partículas

Para sintetizar las partículas híbridas se siguió un método reportado (Y. S. Li et al., 2003). En el primer paso, se funcionalizaron partículas de SiO_2 con grupos vinilo (SiO_2 -VTMOS) en una solución de HCl y etanol. Luego, se agregaron TEOS y VTMOS, seguido de una solución de H_2O , NH_4OH y etanol. Tras 24 horas de reposo, se obtuvo un precipitado blanco que se filtró, lavó y secó a 70°C en una estufa de vacío.

En una segunda etapa, se recubrieron las partículas de SiO_2 -VTMOS con estireno a través de una polimerización por radicales libres y usando DVB como agente entrecruzante. Se estableció una atmósfera inerte con N_2 , y la mezcla se sometió a reflujo con agitación constante durante 24 h. Las partículas resultantes se sometieron a extracción Soxhlet con tolueno por 1 h. Luego, las partículas se secaron a 100°C durante 24 h en una estufa de vacío. El mismo

procedimiento se aplicó para obtener partículas de TiO_2 recubiertas con PS (TiO_2 -PS) utilizando IPT en lugar de TEOS.

Caracterización de las partículas

Se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) utilizando un equipo Jeol JSM-6360LV operado a un voltaje acelerado de 15 ~ 25 kV y a alto vacío. Posteriormente, se realizó un análisis termogravimétrico con un equipo Perkin Elmer TGA 7; aplicando un barrido de temperatura de 40 a 600°C con una tasa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en presencia de N_2 con un flujo de 20 mL/min. Por último, las partículas se analizaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en un espectrofotómetro ThermoNicolet 380, con 32 barridos en el intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} .

Aplicación de las partículas híbridas como sorbente en MSPD

Las partículas híbridas SiO_2 -PS y TiO_2 -PS se utilizaron para obtener extractos por MSPD. La muestra fue puré de tomate al cual se añadieron el diclorfentión, metil-paratión y fensulfotión cada uno a una concentración final de $1\text{ }\mu\text{g/g}$. Para realizar la extracción se colocaron 0.375 g de partículas y 0.5 g de puré de tomate en un mortero de vidrio. El puré junto con las partículas se disgregó con el pistilo en el mortero hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, la mezcla se empacó en una columna de polipropileno, se pasaron 5 mL de acetato de etilo a través de la columna y se recuperó el extracto en un vaso de precipitados de 10 mL. El extracto se evaporó a sequedad y se reconstituyó con 2 mL de isooctano.

Para evaluar la influencia de las partículas en la extracción, como control también se realizó la extracción de los plaguicidas en ausencia de partículas. Se usaron 0.5 g de muestra

fortificada y los plaguicidas se eluyeron con 5 mL de acetato de etilo.

Finalmente, todos los extractos se centrifugaron a 10 000 rpm durante 2 min. El acetato de etilo (sobrenadante) se transfirió a un vial para su análisis por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GC-MS). Todos los experimentos de extracción se hicieron por triplicado.

Condiciones de la cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas

Se utilizó un cromatógrafo de gases de la marca Agilent Technologies (6890N) acoplado a un espectrómetro de masas de la misma marca (5973N). El gas utilizado fue He de ultra alta pureza (99.999%) con un flujo de 1 mL/min. Este pasó a través de una columna capilar EquityTM-5MS (30 m x 250 μ m x 0.25 μ m de espesor de una película de 5% fenil/95% dimetilsiloxano). Se inyectó 1 μ L del extracto MSPD en un inyector split/splitless a 250 °C. La temperatura del horno inició con 120 °C, luego aumentó a 15 °C/min hasta 180 °C, donde se mantuvo durante 3 min y finalmente se incrementó hasta 280 °C con una razón de 15°C/min. La temperatura de la interfase fue 325 °C. El intervalo de masas del detector fue de 45 a 450 m/z con una temperatura de la fuente de iones y cuadrupolo de 230 y 150°C, respectivamente.

Análisis estadístico

Se aplicó el análisis de varianza para un diseño de dos vías (Montgomery, 2017), para determinar el efecto del plaguicida (diclorfention, metilparation, fensulfotion) y el tipo de partícula (muestra, SiO₂-PS, TiO₂-PS) en el área debajo del pico cromatográfico; con un volumen de acetato de etilo de 5 mL. En el caso del área del pico cromatográfico, se obtuvo la raíz cuadrada para cumplir los supuestos de normalidad e igualdad de varianzas. La comparación múltiple empleada fue la Diferencia Mínima Significativa (MDS) (Montgomery, 2017). En todas las pruebas estadísticas el nivel de significancia fue $\alpha = 0.05$ y el software estadístico utilizado fue el Statgraphics (STATGRAPHICS Centurion XVIII, 2018).

Resultados y discusión

Las micrografías del SiO₂-PS y TiO₂-PS (Figura 1) muestran partículas de una forma irregular, diferentes diámetros en el intervalo de 30 a 100 nm. Predominan diámetros inferiores a 50 nm para SiO₂-PS y menores a 100 nm para TiO₂-PS. Además, las partículas están formadas por racimos del orden de 0.3 μ m en una forma irregular, que les otorga una textura rugosa.

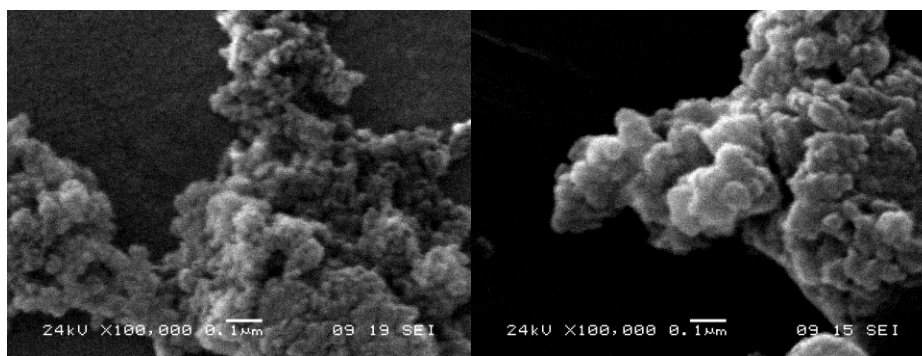


Figura 1. Micrografía de partículas híbridas de SiO₂-PS (izquierda) y de TiO₂-PS (derecha).

El análisis elemental por EDS (Tabla 1) muestra que la proporción entre los elementos que conforman las partículas híbridas corresponden a la fórmula empírica SiO_{2.6}C_{4.4} y Si_{0.2}TiO_{4.7}C_{4.5}, con una relación de carbono muy parecida. Esto se debe al crecimiento del PS en la superficie de las partículas híbridas.

Tabla 1. Contenido elemental de las partículas híbridas de SiO₂-PS y TiO₂-PS

Partículas	Elemento	% En peso
SiO ₂ -PS	Carbono	43.94
	Oxígeno	33.79
	Silicio	22.28
TiO ₂ -PS	Carbono	29.76
	Oxígeno	40.88
	Silicio	3.04
	Titanio	26.31

Para determinar la cantidad de polímero unido a la superficie del núcleo cerámico de las partículas con núcleo de titanio y de silicio, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). Los termogramas (Figura 2) muestran que la proporción de la parte orgánica es de un 15% y la proporción de parte inorgánica es de 85% aproximadamente, tanto en las partículas basadas en silicio como en las de titanio. Esta proporción de parte orgánica e inorgánica permite inferir que el polímero creció de acuerdo con la cantidad de monómero utilizada

para iniciar la polimerización y que el polímero se unió a la superficie de las partículas. En la Figura 2, también se observa la derivada de la curva de TGA, que indica un máximo de pérdida de masa a los 429°C para el SiO₂-PS, atribuible a la descomposición del poliestireno. Así mismo, para el TiO₂-PS se observan dos pérdidas máximas de masa, una a los 266°C y 454°C, las cuales pueden atribuirse a oligómeros de poliestireno y al poliestireno, respectivamente.

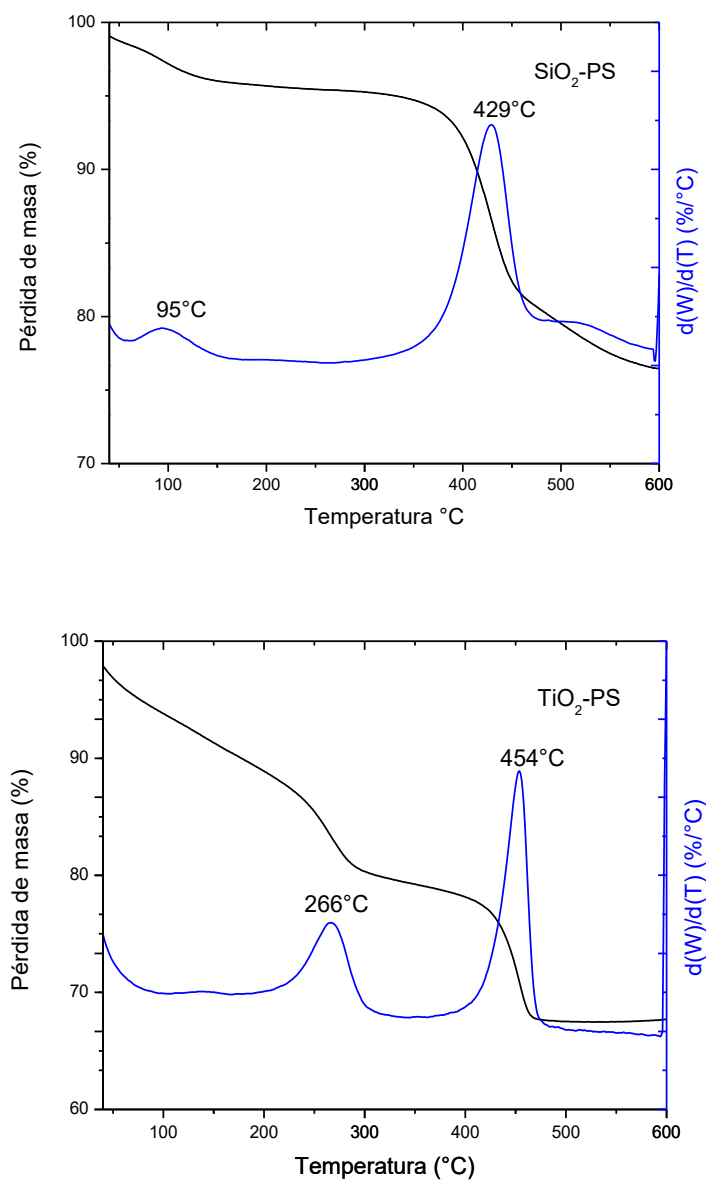


Figura 2. Termogramas de las partículas híbridas de SiO₂-PS (arriba) y de TiO₂-PS (abajo).

En el análisis FTIR se observó que las bandas características de los enlaces Si-O-Si se presentan a 1200 y 476 cm⁻¹ y las bandas de Ti-O-Ti aparecieron de 400 a 600 cm⁻¹. El enlace Si-C, correspondiente al VTMOs que se utilizó para anclar el poliestireno a los núcleos de las partículas híbridas, generó una señal a 794 cm⁻¹, mientras que los enlaces -CH₂- correspondientes al poliestireno se observaron a 2900 cm⁻¹.

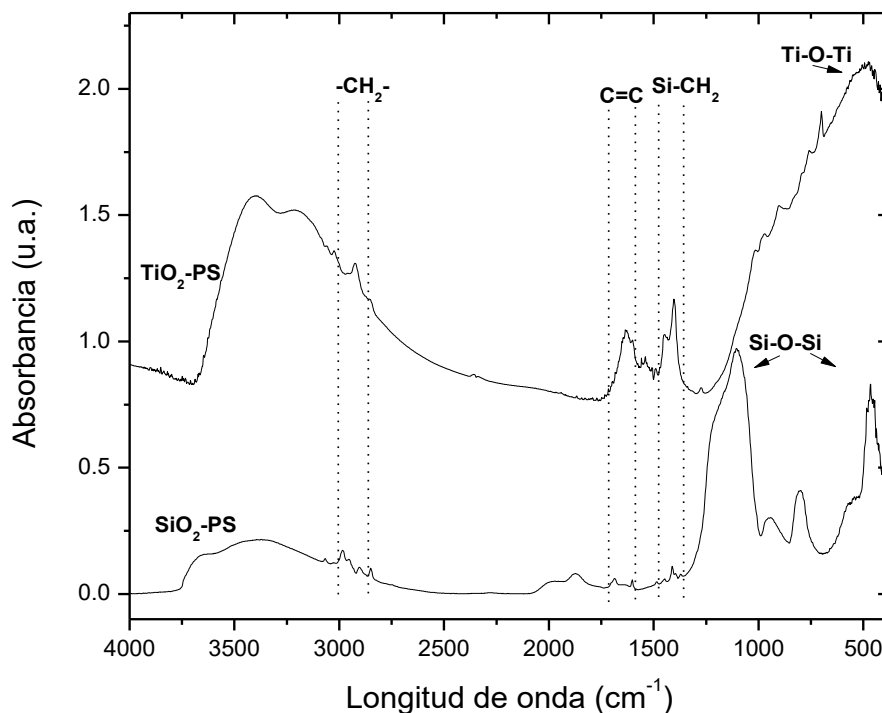


Figura 3. Espectro de FTIR de las partículas híbridas de $\text{TiO}_2\text{-PS}$ y $\text{SiO}_2\text{-PS}$

Aplicación de las partículas como sorbente en MSPD

Las partículas híbridas $\text{SiO}_2\text{-PS}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS}$ se utilizaron para obtener extractos por MSPD. La muestra fue puré de tomate al cual se añadieron los plaguicidas (Figura 3) diclorfentión, metil-paratión y fensulfotión cada uno a una

concentración final de $1 \mu\text{g/g}$. Para evaluar la influencia de las partículas en la extracción, como control se realizó la extracción de los plaguicidas en ausencia de partículas. La Figura 4 muestra el orden de elusión en GC-MS del diclorfentión (7.696 min), metil-paratión (7.924 min) y fensulfotión (11.369 min).

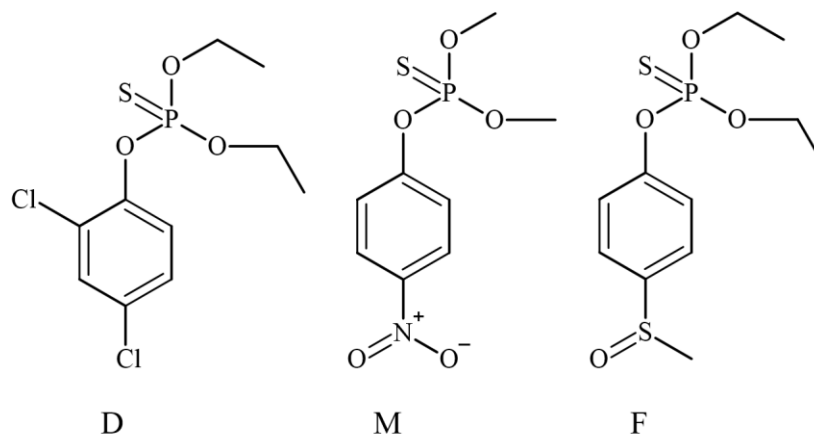


Figura 3. Compuestos de interés para la extracción por MSPD.

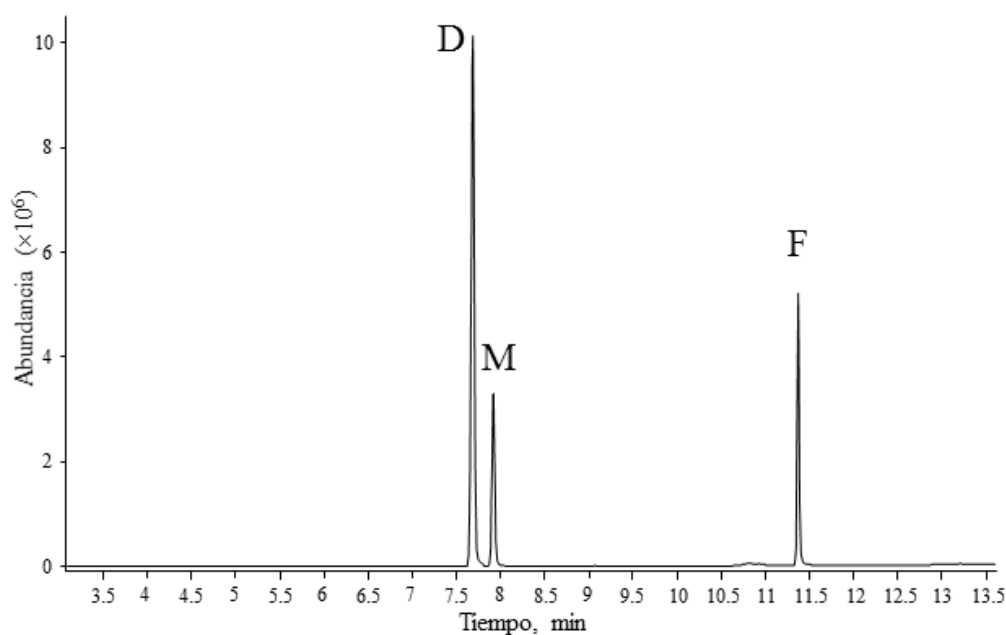


Figura 4. Cromatograma típico de una mezcla estándar de los plaguicidas (0.25 µg/mL de cada uno).

El área debajo del pico cromatográfico se utilizó para comparar la capacidad de extracción de los plaguicidas con las partículas híbridas SiO₂-PS, TiO₂-PS por MSPD y sin ellas (muestra control). El área del pico es directamente proporcional a la concentración

de plaguicidas en el extracto obtenido por MSPD. La Figura 5 presenta los resultados del análisis estadístico del área del pico de cada uno de los plaguicidas en los extractos obtenidos con las partículas y en la muestra control.

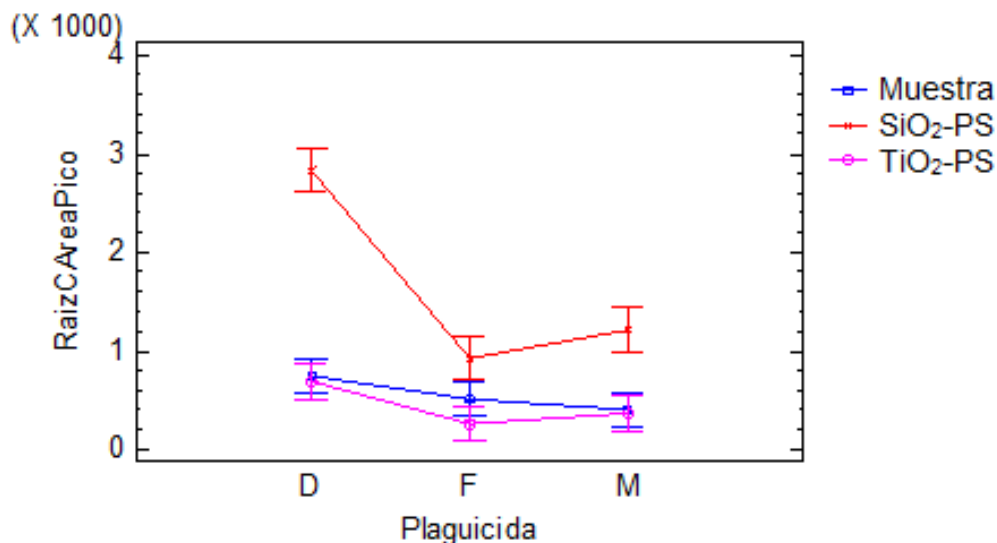


Figura 5. Raíz cuadrada del área debajo del pico cromatográfico del diclorfentión (D), fensulfotión (F) y metilparatión (M) en el extracto de puré de tomate fortificado obtenido en ausencia de partículas (muestra control) y después de la extracción por MSPD con las partículas de SiO₂-PS y TiO₂-PS.

En la Figura 5 se observa una diferencia significativamente mayor en el área de los tres plaguicidas en el extracto obtenido con partículas de SiO₂-PS en comparación con TiO₂-PS y sin partículas. Esto sugiere que las partículas de SiO₂-PS favorecen la extracción de los plaguicidas de la matriz del puré de tomate. En la mayoría de los informes sobre la extracción de plaguicidas por MSPD, los adsorbentes están constituidos por sílice debido a su alta estabilidad química, y con ellos se obtienen excelentes resultados de extracción (Bogialli & Di Corcia, 2007).

También se aprecia que el diclorfentión presentó el área de pico más grande y difirió del área del fensulfotión y metilparatión cuando se utilizaron las partículas SiO₂-PS. Esto puede deberse a que el diclorfentión es el plaguicida lipofílico con un valor de $\log K_{ow} > 5.14$. En contraste, no hubo diferencia significativa entre el área del pico del fensulfotión y metilparatión

que son compuestos menos lipofílicos con un valor de $\log K_{ow}$ entre 2 – 3.

El valor de $\log K_{ow}$ describe la relación de concentraciones de un compuesto en una fase orgánica (octanol) y una fase acuosa (Lambert et al., 2022). Dicho valor suele usarse como medida de la hidrofobicidad de un compuesto. Así, los compuestos con $\log K_{ow} < 2$ se consideran polares e hidrofílicos y aquellos con $\log K_{ow} > 3$ se consideran no polares e hidrofóbicos (Ochiai et al., 2018). Esto puede explicar por qué el diclorfentión se adsorbe mejor en el recubrimiento de poliestireno (polímero orgánico no polar) en lugar de permanecer adsorbido en la matriz acuosa del puré de tomate. Por el contrario, el fensulfotión y metilparatión son más afines a la matriz de la muestra. El valor de $\log K_{ow}$ se ha empleado como una aproximación de la afinidad de diferentes compuestos hacia polímeros como el polidimetilsiloxano en la técnica de extracción

con barras de agitación (SBSE, por sus siglas en inglés) (David et al., 2019).

Finalmente, no se observó una diferencia significativa en el área del pico de cada plaguicida en los extractos obtenidos con TiO₂-PS y en los extractos sin partículas. Esto indica una fuerte interacción de las partículas de TiO₂-PS con los plaguicidas, sin que el solvente pueda eluirlos de la columna de MSPD. Una explicación es la afinidad del TiO₂ hacia los grupos fosfato (Xu et al., 2016). Estos tienen pares de electrones no compartidos que interaccionan con los sitios ácidos de Lewis en el TiO₂. Además, heteroátomos como el Cl y el S también tienen pares de electrones que pueden interaccionar con el TiO₂. Estas interacciones también pueden estar asociadas con las menores áreas de los plaguicidas en comparación con aquellas obtenidas con las partículas SiO₂-PS.

Conclusiones

Se obtuvieron partículas híbridas de SiO₂ y TiO₂ funcionalizadas con poliestireno (PS). La morfología final de las partículas después del recubrimiento se presentó en forma de

racimos. La composición elemental fue de 22.28% Si, 43.94% C para SiO₂-PS, y 26.31% Ti, 29.76% C para TiO₂-PS, respectivamente. De los análisis de FTIR, se observó la presencia de las vibraciones características del polímero (2915 cm⁻¹) y por TGA se obtuvo la relación porcentual de la parte orgánica e inorgánica (~85% inorgánico y 15% orgánico en ambos casos).

Se evaluaron las partículas híbridas como soporte sólido para la extracción por MSPD de tres plaguicidas organofosforados de muestras de tomate fortificado (1 µg/g). Las partículas de SiO₂-PS favorecieron la extracción de los plaguicidas de la matriz de la muestra. La señal analítica fue mayor para el diclorfentión, seguida del metilparation y el fensulfotión. No hubo diferencia significativa en el área de la señal analítica de cada plaguicida en los extractos obtenidos con TiO₂-PS y extractos sin partículas.

Reconocimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por el CONACyT a través del proyecto de Ciencia Básica 83390 para llevar a cabo este trabajo.

Referencias

- Abdi, J., Vossoughi, M., Mahmoodi, N. M., & Alemzadeh, I. (2017). Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 326, 1145–1158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.054>
- Ahmadi, M., Elmongy, H., Madrakian, T., & Abdel-Rehim, M. (2017). Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 958, pp. 1–21). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.11.062>
- Alejo-Molina, E., Vilchis-Néstor, A. R., Muñoz-Rodríguez, D., & Carrera-Figueiras, C. (2016). Synthesis and characterization of TiO₂ modified with polystyrene and poly(3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate) as adsorbents for the solid phase extraction of organophosphorus pesticides. *Journal of Chemistry*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/1289592>

- Azzouz, A., Kailasa, S. K., Lee, S. S., J. Rascón, A., Ballesteros, E., Zhang, M., & Kim, K.-H. (2018). Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 108, 347–369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.009>
- Bogialli, S., & Di Corcia, A. (2007). Matrix solid-phase dispersion as a valuable tool for extracting contaminants from foodstuffs. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70(2), 163–179. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.07.007>
- Capriotti, A. L., Cavaliere, C., Giansanti, P., Gubbiotti, R., Samperi, R., & Laganà, A. (2010). Recent developments in matrix solid-phase dispersion extraction. In *Journal of Chromatography A* (Vol. 1217, Issue 16, pp. 2521–2532). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.030>
- Celeiro, M., Llompart, M., & Dagnac, T. (2022). Green analytical methodologies to determine personal care products in solid environmental matrices: Soils, sediments, sludge and biota - A review. *Advances in Sample Preparation*, 2, 100013. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100013>
- Chawla, P., Kaushik, R., Shiva Swaraj, V. J., & Kumar, N. (2018). Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 292–307. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.07.013>
- Cui, X. Y., Gu, Z. Y., Jiang, D. Q., Li, Y., Wang, H. F., & Yan, X. P. (2009). In situ hydrothermal growth of metal-organic framework 199 films on stainless steel fibers for solid-phase microextraction of gaseous benzene homologues. *Analytical Chemistry*, 81(23), 9771–9777. <https://doi.org/10.1021/ac901663x>
- Dai, J., Li, C., Xiao, S., Liu, J., He, J., Li, J., Wang, L., & Lei, J. (2018). Fabrication of novel ZIF-67 Composite Microspheres for Effective Adsorption and Solid-phase Extraction of Dyes from Water. *ChemistrySelect*, 3(21), 5833–5842. <https://doi.org/10.1002/slct.201800778>
- David, F., Ochiai, N., & Sandra, P. (2019). Two decades of stir bar sorptive extraction: A retrospective and future outlook. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 112, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.006>
- Fresco-Cala, B., & Cárdenas, S. (2022). Advanced polymeric solids containing nano- and micro-particles prepared via emulsion-based polymerization approaches. A review. *Analytica Chimica Acta*, 1208, 339669. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339669>
- Gutiérrez-Serpa, A., González-Martín, R., Sajid, M., & Pino, V. (2021). Greenness of magnetic nanomaterials in miniaturized extraction techniques: A review. *Talanta*, 225, 122053. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122053>

- Han, Q., Liang, Q., Zhang, X., Yang, L., & Ding, M. (2016). Graphene aerogel based monolith for effective solid-phase extraction of trace environmental pollutants from water samples. *Journal of Chromatography A*, 1447, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.032>
- Hashemi, B., Zohrabi, P., Raza, N., & Kim, K. H. (2017). Metal-organic frameworks as advanced sorbents for the extraction and determination of pollutants from environmental, biological, and food media. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 97, pp. 65–82). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.015>
- Huang, Z., Liu, S., Xu, J., Yin, L., Zheng, J., Zhou, N., & Ouyang, G. (2017). Porous organic polymers with different pore structures for sensitive solid-phase microextraction of environmental organic pollutants. *Analytica Chimica Acta*, 989, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.08.006>
- Lambert, F. N., Vivian, D. N., Raimondo, S., Tebes-Stevens, C. T., & Barron, M. G. (2022). Relationships Between Aquatic Toxicity, Chemical Hydrophobicity, and Mode of Action: Log Kow Revisited. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 83(4), 326–338. <https://doi.org/10.1007/s00244-022-00944-5>
- Li, M., Wang, J., Jiao, C., Wang, C., Wu, Q., & Wang, Z. (2016). Graphene oxide framework: An adsorbent for solid phase extraction of phenylurea herbicides from water and celery samples. *Journal of Chromatography A*, 1469, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.09.056>
- Li, Y. S., Li, B., Han, N. Y., & Xu, B. J. (2003). Studies on a poly(styrene-divinylbenzene)-encapsulated sub-micrometer sized organic–inorganic hybrid silica packing, its synthesis, some of its characteristics and applications. *Journal of Chromatography A*, 1021(1), 183–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.09.011>
- Lian, L., Lv, J., Wang, X., & Lou, D. (2018). Magnetic solid–phase extraction of tetracyclines using ferrous oxide coated magnetic silica microspheres from water samples. *Journal of Chromatography A*, 1534, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.041>
- Lu, W., Wang, X., Wu, X., Liu, D., Li, J., Chen, L., & Zhang, X. (2017). Multi-template imprinted polymers for simultaneous selective solid-phase extraction of six phenolic compounds in water samples followed by determination using capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1483, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.069>
- Medina-Dzul, K., Carrera-Figueiras, C., Pérez-Padilla, Y., Vilchis-Nestor, R. A., López-Téllez, G., Sánchez, M., & Muñoz-Rodríguez, D. (2015). SiO₂/polyvinylimidazole hybrid polymer as a sorbent for extraction by matrix solid-phase dispersion (MSPD): synthesis, characterization, and evaluation. *Journal of Polymer Research*, 22(4), 45. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0677-7>
- Montgomery, D. C. (2017). *Design and Analysis of Experiments* (9th ed.). Wiley & Sons.
- Ochiai, N., Sasamoto, K., David, F., & Sandra, P. (2018). Recent Developments of Stir Bar Sorptive Extraction for Food Applications: Extension to Polar Solutes. *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry*, 66(28), 7249–7255.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b02182>
- Pérez, R. A., Albero, B., & Tadeo, J. L. (2020). 19 - Matrix solid phase dispersion. In C. F. Poole (Ed.), *Solid-Phase Extraction* (pp. 531–549). Elsevier.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816906-3.00019-4>
- Ramos, L. (2019). Use of new tailored and engineered materials for matrix solid-phase dispersion. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 751–758.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.006>
- Sajid, M. (2018). Dendrimers based sorbents: Promising materials for analytical extractions. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 98, pp. 114–127). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.11.005>
- Śmielowska, M., & Zabiegała, B. (2019). Matrix solid-phase dispersion (MSPD) as simple and useful sample preparation technique for determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in dust. *Analytica Chimica Acta*, 1084, 33–42.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.001>
- STATGRAPHICS Centurion XVIII* (18.1.06.). (2018). STATGRAPHICS Centurion XVIII, Statgraphics Technologies Inc. www.statgraphics.com
- Sun, H., Feng, J., Han, S., Ji, X., Li, C., Feng, J., & Sun, M. (2021). Recent advances in micro- and nanomaterial-based adsorbents for pipette-tip solid-phase extraction. *Microchimica Acta*, 188(6), 189. <https://doi.org/10.1007/s00604-021-04806-0>
- Tang, Z., Liu, F., Fang, F., Ding, X., Han, Q., Tan, Y., & Peng, C. (2022). Solid-phase extraction techniques based on nanomaterials for mycotoxin analysis: An overview for food and agricultural products. *Journal of Separation Science*, 45(13), 2273–2300.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jssc.202200067>
- Tu, X., & Chen, W. (2018). A review on the recent progress in matrix solid phase dispersion. In *Molecules* (Vol. 23, Issue 11). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules23112767>
- Wee, L. H., Bajpe, S. R., Janssens, N., Hermans, I., Houthoofd, K., Kirschhock, C. E. A., & Martens, J. A. (2010). Convenient synthesis of Cu₃(BTC)₂ encapsulated Keggin heteropolyacid nanomaterial for application in catalysis. *Chemical Communications*, 46(43), 8186–8188. <https://doi.org/10.1039/c0cc01447h>
- Wu, J., Ma, R., Hao, L., Wang, C., Wu, Q., & Wang, Z. (2017). Triphenylamine-based hypercrosslinked organic polymer as adsorbent for the extraction of phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography A*, 1520, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.012>
- Xu, J., Wu, P., Ye, E. C., Yuan, B. F., & Feng, Y. Q. (2016). Metal oxides in sample pretreatment. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 80, pp. 41–56). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.027>

- Yang, J., Li, J. yuan, Qiao, J. qin, Lian, H. zhen, & Chen, H. yuan. (2014). Solid phase extraction of magnetic carbon doped Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Chromatography A*, 1325, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.052>
- Zhang, J., Liu, D., Shi, Y., Sun, C., Niu, M., Wang, R., Hu, F., Xiao, D., & He, H. (2017). Determination of quinolones in wastewater by porous β -cyclodextrin polymer based solid-phase extraction coupled with HPLC. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1068–1069, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.09.046>