

# Extração de pesticidas em amostras de alimentos através de sorção em ponteiros descartáveis

**Thaís Camarotto Oliveira**

**Fernando Mauro Lanças\***

Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.

Avenida Trabalhador São-carlense, 400, CEP 13566-590, São Carlos - SP - Brasil

\*flancas@iqsc.usp.br

## Resumo

Ao longo dos anos, o mercado agrícola tornou-se cada vez mais competitivo, e a busca por aumento da produção, qualidade, e controle de pragas faz com que haja uma crescente necessidade do uso de pesticidas. A toxicidade dessas substâncias e potenciais riscos a saúde geram uma constante cobrança da sociedade quanto à presença de resíduos de pesticidas em alimentos. Técnicas cromatográficas são largamente empregadas na identificação e quantificação dessas substâncias. Por estarem presentes em matrizes complexas e em baixas concentrações, o preparo de amostra torna-se fundamental para adequação dos analitos para a análise instrumental.

Técnicas miniaturizadas baseadas em fases extratoras estão sendo cada vez mais empregadas, por proporcionarem alto rendimento e reduzirem a quantidade de solvente, amostra e tempo consumido. Dentre as técnicas mais recentes, destaca-se a extração em ponteira descartável (DPX), a qual emprega material sorvente contido em ponteiros de pipeta para extração e concentração dos analitos presentes na matriz.

O presente trabalho apresenta uma revisão sobre os fundamentos da técnica DPX e suas recentes aplicações na área de pesticidas em matrizes alimentares.

**Palavras-chave:** extração em ponteiros descartáveis, DPX, preparo de amostra, pesticidas em alimentos.

## Abstract

Over the years, the agricultural market is facing a growing competition, and the search for increased production, quality, and pest control makes the use of pesticides increasingly necessary. The toxicity of these substances and potential health risks generate a constant charge to society for the presence of pesticide residues in food. Chromatographic techniques are widely used in the identification and quantification of these substances. Because they are present in complex matrices and low concentrations, the sample preparation becomes fundamental for the adequacy of the analytes for instrumental analysis.

Miniaturized techniques based on extracting phases are being used more and more, as they provide high performance and reduce the amount of solvent, sample, and time consumed. Among the most recent techniques, disposable pipette extraction (DPX) stands out, which uses sorbent material contained in pipette tips for extraction and concentration of the analytes present in the matrix.

The present work presents a review of the fundamentals of the DPX technique and its recent applications in the area of pesticides in food matrices.

**Keywords:** Disposable Pipette Tip Extraction, DPX, sample preparation, pesticides in food.

## 1. Introdução

Pesticidas podem ser definidos como substâncias químicas usadas na prevenção, controle e eliminação de pragas indesejáveis ou prejudiciais à agricultura e pecuária (1). A competitividade nestes setores, e a busca por aumento da produção e qualidade dos alimentos, resultam em uma necessidade crescente do uso dessas substâncias.

Com o uso extensivo de pesticidas nas plantações (muitas vezes, de forma inadequada) e o fortalecimento do comércio internacional de alimentos, a qualidade e segurança alimentar têm sido temas cada vez mais discutidos.

Agências governamentais de vários países estabeleceram limites máximos de resíduos (LMR) permitidos para vários alimentos. No Brasil, o órgão responsável por esta regulamentação é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Os resíduos de pesticidas estão presentes em baixas concentrações, na ordem de partes por bilhão (ppb) e partes por trilhão (ppt), além de estarem em matrizes complexas. Assim, o preparo adequado das amostras torna-se fundamental para análises seletivas, eficientes e com resultados confiáveis. Essa etapa visa extrair e concentrar os compostos de interesse, assim como eliminar os interferentes da matriz, tornando a amostra adequada para análise instrumental (2).

Diversas técnicas de preparo de amostras estão disponíveis. As técnicas de extração Soxhlet, LLE e SPE são mencionadas como convencionais ou clássicas.

A extração por Soxhlet convencional, criada pelo cientista de mesmo nome, faz uso do aumento da temperatura e processos de destilação para extrair os compostos de interesse. Desde sua criação, foram incorporadas melhorias no dispositivo de extração, adaptando-o para necessidades mais atuais (3).

A técnica de extração líquido-líquido (LLE- “*liquid-liquid extraction*”) atua na extração de amostras na fase líquida, a qual está baseada na partição dos analitos entre uma fase aquosa e um solvente imiscível, geralmente orgânico (4).

A extração em fase sólida (SPE- “*Solid Phase Extraction*”) ocorre em um cartucho contendo material sorvente. A amostra passa pelo cartucho, o qual retém os interferentes e os analitos de interesse. Um solvente orgânico é usado para retirar os interferentes do cartucho e outro solvente é empregado na eluição dos analitos (5).

As técnicas clássicas de preparo de amostra, além de serem demoradas, tornam-se caras e ambientalmente incorretas, devido o alto consumo de solventes orgânicos e, conseqüentemente, a geração de grande quantidade de resíduos.

Visando minimizar estes problemas, nas últimas décadas as técnicas clássicas têm sido substituídas por técnicas miniaturizadas que, além de estarem de acordo com os princípios da química verde, também visam à automação e redução do tempo gasto com preparo de amostra.

As técnicas miniaturizadas baseadas nos princípios da extração em fase sólida têm ganhado lugar de destaque nos últimos anos, destacando-se a SPME, SBSE e MEPS.

A microextração em fase sólida (SPME – “*solid-phase microextraction*”) foi introduzida por Pawliszyn e colaboradores (6). O processo de extração é baseado no equilíbrio de partição dos analitos com a fase extratora. O dispositivo empregado consiste de uma fibra de sílica fundida ou de metal, recoberta com a fase extratora. Na primeira etapa da extração, a fibra é colocada dentro da amostra e os analitos são sorvidos na fibra. Em seguida, esta é encaminhada para o instrumento analítico para a dessorção, separação e quantificação dos analitos (7).

A técnica SPME é simples, não necessita de solventes se a dessorção for térmica, e apresenta

possibilidade de automatização. As fibras disponíveis comercialmente apresentam algumas limitações, como alto custo, fragilidade e capacidade de sorção restrita (8,9).

A extração sortiva em barra de agitação (SBSE-*Stir Bar Sorptive Extraction*), desenvolvida por Baltussen e colaboradores (10), ocorre em uma barra de agitação magnética revestida com uma camada de polidimetilsiloxano (PDMS). A solução é agitada e os analitos são adsorvidos na barra. Em seguida, os analitos podem ser desorvidos termicamente para análise por GC ou por solvente líquido para LC (11). A quantidade de fase extratora e área superficial são maiores, quando comparadas com SPME, resultando em uma melhor capacidade de extração (12).

A microextração em solvente empacotado (MEPS- (*“Microextraction by packed sorbent”*)) foi

proposta em 2004 por Abdel-Rehim (13), na qual uma pequena quantidade de material sorvente é empacotada no interior de uma seringa. O material é condicionado com um solvente forte, seguido de água. A amostra é então aspirada e entra em contato com o material empacotado. Após uma etapa de lavagem para remoção de interferentes e aplicação de um solvente de eluição, os analitos seguem para a próxima etapa do procedimento analítico (14). A técnica permite a análise de pequenos volumes de amostra e o acoplamento direto com instrumentos cromatográficos, porém, apresenta limitações em relação a amostras altamente concentradas ou viscosas (15).

Essas técnicas descritas resumidamente são largamente empregadas na área de pesticidas em alimentos. Algumas aplicações típicas são ilustradas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Aplicações típicas de algumas microtécnicas de extração na determinação de pesticidas em alimentos.

Técnica	Matriz	Analito	Refêrencia
SPME	Geleia de morango	16 pesticidas	(16)
SPME	Frutas e vegetais	Pesticidas organofosforados	(17)
SPME	Pimentão verde	Pesticidas organofosforados	(18)
SBSE	Milho	Herbicidas triazinas	(19)
SBSE	Vinho	33 pesticidas	(20)
SBSE	Uvas	Pesticidas organoclorados	(21)
MEPS	Suco de frutas	Pesticidas carbamato	(22)
MEPS	Farinha de trigo	Pesticidas e fungicidas	(23)
MEPS	Caldo de cana	6 pesticidas	(24)

Dentre as técnicas de extração que surgiram nos últimos anos, destaca-se a técnica de extração em ponteira descartável, conhecida pela sigla DPX (do inglês *Disposable Pipette Tip Extraction*). Esta técnica é considerada uma variação da extração em fase sólida (SPE), porém utiliza material sorvente inserido em ponteiros descartáveis de pipeta (25).

Além de ser uma técnica simples, rápida e eficiente, a DPX necessita de pequenas quantidades de amostra e solvente orgânico, apresenta boa recuperação e possibilidade de automatização (25).

Este artigo tem como objetivo apresentar uma revisão sobre a técnica de extração em ponteira descartável (DPX), e suas aplicações na área de pesticidas em alimentos, durante a última década.

## 2. Um breve resumo da técnica DPX

### 2.1. Histórico

Apesar de ter sido introduzida com este termo há poucos anos, a técnica DPX tem como base conceitos mais antigos.

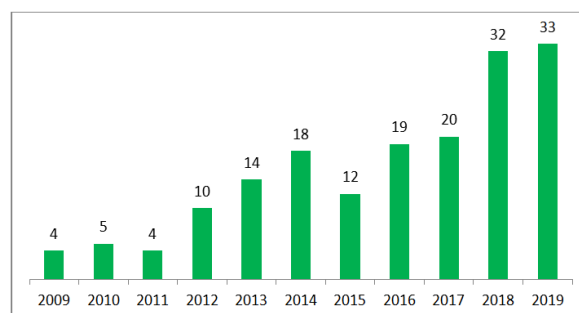
Em 1989, Barker e seus colaboradores apresentaram pela primeira vez o método de extração conhecido como dispersão da matriz em fase sólida (MSPD), capaz de ser aplicado para matrizes sólidas e semi-sólidas (26). A técnica consiste na mistura da amostra sólida com material sorvente, que, após ser homogeneizada, é colocada em um cartucho vazio de SPE, entre dois filtros. A amostra sofre dispersão na superfície do material suporte, proporcionando o isolamento dos analitos da matriz. Um solvente é aplicado para a eluição, e os compostos de interesse seguem para a próxima etapa de análise (27).

Outro meio de extração com fundamentos que podem ser aplicados à DPX é a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE), a qual foi introduzida em 2003 (28). Nessa técnica, o material sorvente é adicionado ao extrato da amostra e agitada a fim de proporcionar uma maior interação entre ambos. O sorvente age como filtro, retendo os co-extrativos da matriz. A etapa final consiste de centrifugação, onde o material sorvente é separado e o extrato segue para análise instrumental (29).

Em 2003, Willian E. Brewer descreveu pela primeira vez a técnica de extração realizada através de um material sorvente contido entre dois filtros (conhecidos em inglês como *frits*) em ponteira de pipeta, a qual denominou DPX (30).

Desde então, a técnica é mencionada com diversos nomes na literatura. A técnica (DPX) é também citada como PT-SPE (31), PT- $\mu$ SPE (32), *dispersive pipette tip* (33) e QuEChers Tip (34).

Para este trabalho, foi realizado um levantamento na literatura com os principais termos em que a técnica é conhecida. O resultado obtido (Figura 1) mostra o número de publicações anual (2009-2019) empregando a extração em ponteiros descartáveis. Os resultados obtidos



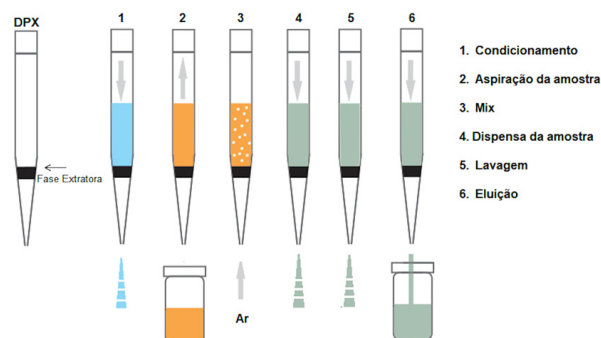
**Figura 1.** Número de publicações empregando DPX na última década.

evidenciam o interesse crescente dos pesquisadores nesta técnica de preparo de amostra.

## 2.2. Procedimento de extração (25,35,36)

As ponteiras empregadas em DPX usualmente possuem volume de 1 ou 5 mL (volumes menores são também empregados). O material sorvente é colocado entre dois filtros, conhecidos também como fritas (“frits” em inglês), e podem ser de diversos materiais, como algodão desengraxado (37–39) e lã de vidro (40,41). O primeiro filtro é colocado na extremidade inferior da ponteira, proporcionando uma barreira permeável para a passagem dos fluídos nos sentidos de aspiração e dispersão da amostra. O segundo filtro é colocado na extremidade superior da ponteira, com a finalidade de prevenir a contaminação da pipeta ao impedir a passagem do material para o interior da mesma, assim como evitar turbulência (35).

Na maioria dos procedimentos de extração com DPX (Figura 2), o material a ser inserido na ponteira precisa ser condicionado, para ativação dos sítios de ligações. Após essa etapa, a amostra é aspirada para o interior da ponteira e misturada com a fase extratora através da entrada de ar pela extremidade inferior da ponteira. A suspensão formada pode ser dispensada após atingir o tempo de equilíbrio dinâmico (geralmente segundos) entre analito e fase extratora. O próximo passo é a lavagem com solvente para a remoção de interferentes. Por último, o solvente de eluição é aspirado com ar, várias vezes, para a dessorção dos analitos, que migram para o solvente de eluição. O eluato então segue para a análise instrumental.



**Figura 2.** Esquema ilustrando as principais etapas envolvidas em uma extração típica empregando DPX.

## 3. Determinação de pesticidas em amostras de alimentos através de DPX

Desde o seu surgimento, a técnica de extração em ponteiras descartáveis tem sido empregada em diversos segmentos, destacando-se a área de resíduos de pesticidas em matrizes alimentares.

Carbendazim é um fungicida empregado no controle de diversas pragas na agricultura (42). Pequenas concentrações dessa substância causam danos no sistema endócrino, além de apresentar efeitos mutagênicos e teratogênicos em animais (43).

Recentemente a técnica de DPX foi utilizada na determinação de resíduos deste pesticida em suco de laranja (44). Ponteiras contendo 150 mg de poli(glicidoxipropilmetil-co-dimetilsiloxano) ancorado em sílica [Si(PGDMS)] como sorvente, foram utilizadas no preparo de amostras de suco de laranja. O processo de extração foi realizado em menos de três minutos; em seguida a amostra foi analisada por HPLC-DAD, alcançando limite de quantificação experimental de 0,33  $\mu\text{L}^{-1}$ .

Outra metodologia foi desenvolvida para determinação de carbendazim, porém aplicada para maçãs (45). Diversos polímeros de poli (estireno-divinilbenzeno) sulfonado (também conhecido como PS-DVB) com diversos grupos de aminas funcionais

foram sintetizados e aplicados em ponteiras de 100  $\mu\text{L}$ , para purificação das amostras. O material PS-DVB modificado com p-metoxianilina apresentou os melhores resultados na análise por LC/UV-VIS, atingindo valores de LOD e LOQ de 0,01 e 0,03  $\mu\text{g/mL}$ , respectivamente. O método empregando DPX apresentou os melhores resultados, quando comparado com trabalhos utilizando outras técnicas de extração.

A análise multiresidual de pesticidas em matrizes alimentares é alvo de crescente interesse, seja de pesticidas pertencentes à mesma classe ou de diferentes grupos de substâncias aplicados à determinada cultura.

Após o processo de vinificação, resíduos de pesticidas aplicados no cultivo de uvas ainda podem estar presentes na bebida final. Pesquisadores desenvolveram um método analítico para determinação de 28 pesticidas em vinho (46), no qual foram empregadas ponteiras com sorvente de troca iônica no preparo de amostra e posterior análise por LC-MS/MS. O método resultou em bons valores de LOD e LOQ (1,5-3,0 e 5-10 ppb, respectivamente), além de alta sensibilidade, reprodutibilidade e precisão. Os pesquisadores também fizeram um comparativo entre o método proposto e o uso de SPE e QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*), no qual o método DPX mostrou-se mais apropriado para análise dos compostos selecionados em vinho.

Um método para determinação de cinco carbamatos em suco de frutas foi proposto por Shi e colaboradores (47). As amostras de suco de uva, pera e limão foram analisadas por UHPLC-MS/MS. Na etapa de preparo de amostra, foram utilizadas ponteiras contendo grafeno como sorvente, o qual apresentou os melhores resultados quando comparado com outros materiais disponíveis comercialmente. O método apresentou boa linearidade, recuperação e precisão e LOD e LOQ de 2,2–33 e 7,4–110 ng/L, respectivamente.

Outro trabalho desenvolvido para análise multiresidual de pesticidas foi proposto por Li e

colaboradores, empregando extração em ponteiras descartáveis para determinação de 102 pesticidas em cinco vegetais (48). A técnica de DPX foi considerada mais conveniente que a extração por SPE tradicional, por necessitar de menores volumes de solventes, menor tempo de realização e não haver necessidade de etapas de centrifugação e ativação.

Pesticidas de diversas classes foram determinados em morango, sendo feito um comparativo entre as técnicas de d-SPE e DPX, na etapa de preparo de amostra (49). Foram utilizados  $\text{MgSO}_4$  anidro, PSA e  $\text{C}_{18}$  como matérias para fase extratora. Apesar dos resultados não apresentarem diferenças significativas, os autores destacaram a rapidez e facilidade do processo de extração, como as principais vantagens da técnica DPX.

A Tabela 2 traz, de forma resumida, alguns parâmetros das aplicações descritas anteriormente, bem como outras desenvolvidas ao longo da década.

**Tabela 2.** Aplicações da técnica DPX em análises de pesticidas em alimentos (anos 2009 – 2019).

Amostra	Analito (s)	Extração	Técnica analítica	LOQ	Referência
Suco de laranja	Carbendazim	Sorvente: Si (PGDMS) Va: 1,5 mL Lavagem: - Eluição: metanol acidificado (1% v/v HNO <sub>3</sub> )	HPLC-DAD	0.033 µg/mL (33 ppb)	(44)
Vinho	28 pesticidas	Sorvente: sorvente de troca iônica Va: 2,0 mL Lavagem: 1% licor de amônia, água Eluição: 1% HCl em acetonitrila	LC-MS/MS	5- 10 µg/L (5-10 ppb)	(46)
Tomate Maçã Alface	9 pesticidas e fungicidas	Indisponível <sup>a</sup>	GC-MS/MS	1,2-13,5 g/kg (1,2.10 <sup>6</sup> – 1,35.10 <sup>7</sup> ppb)	(50) *
Mel	Insecticidas neocotinóides Reguladores de crescimento de insetos	Sorvente: QAE Sephadex A-25 Va: 2,0 mL Lavagem: 0.1% amônia Eluição: acetonitrila e HCl 0.1 M	LC-MS/MS	1-10 µg/kg (1-10 ppb)	(51)
Alface	Metil Paration Fenthion	Sorvente: híbrido monolítico de acrilóilβ-ciclodextrina-sílica (A-β-CD-sílica) Va: 4,0 mL Lavagem: água, N <sub>2</sub> (secagem) Eluição: metanol	HPLC-PDA	15 µg/kg (15 ppb) 20 µg/kg (20 ppb)	(52)
Maçã	Carbendazim	Sorvente: poli (estireno divinilbenzeno) sulfonado modificado com p- metoxianilina Va: 1,0 mL Lavagem: etil acetato Eluição: amônia/ACN (5:95, v/v)	HPLC/UV-VIS	0,03 µg/mL (30 ppb)	(45)
Suco de uva, pera e limão	Pesticidas carbamato	Sorvente: grafeno Va: 3,0 mL Lavagem: água Eluição: acetonitrila-acetona (1:1; v/v)	UHPLC-MS/MS	7,4-110 ng/L (7,4-110 ppt)	(47)
Pepino	Cianazina Atrazina	Sorbent: sol-gel híbrido Va: 2,0 mL Lavagem: água Eluição: metanol	HPLC/UV-VIS	11,6 µg/kg (11,6 ppb) 17,5 µg/kg (17,5 ppb)	(53)

Tabela 2. continuação

Espinafre	Dicofol Diclorodifenil dicloroetano Tetradifon	Sorvente: glyoxal–urea–formaldehyde molecularly imprinted resin (GUF-MIR) Va: 1,0 mL Lavagem: MeOH–H <sub>2</sub> O (1:1, v/v) Eluição: ciclohexano–etil acetato (9:1, v/v)	GC-ECD	1,90-2,20 ng/g (1,90-2,20 ppb)	(54)
Espinafre, tomates, pêssego amarelo, feijões e brócolis	102 pesticidas	Sorvente: MgSO <sub>4</sub> , PSA, C18 e GCB Va: indisponível <sup>a</sup> Lavagem: indisponível <sup>a</sup> Eluição: indisponível <sup>a</sup>	GC-MS/MS	Indisponível <sup>a</sup>	(48) <sup>a</sup>
Aipo	Dicofol	Sorvente: IL-MIPs (polímeros contendo líquidos iônicos molecularmente impressos) Va: 1,0 mL Lavagem: ACN–H <sub>2</sub> O; 1:1, v/v Eluição: acetona–10% ácido acético (HOAc)	GC-ECD	0,19 ng/g (0,19 ppb)	(39)
Morango	36 Pesticidas	Sorvente: MgSO <sub>4</sub> anidro, PSA e C <sub>18</sub> Va: 1,5 mL Lavagem: - Eluição: -	GC-MS/ MS	0,3 -40 µg/g (0,3-40 ppb)	(49)
Suco de uva Água	Difenoconazol	Sorvente: monólito molecularmente impresso de difenoconazole Va: 5,0 mL Lavagem: água Eluição: metanol	HPLC-DAD	1,7 µg /L (1,7 ppb)	(55)
Maçã Pera Laranja	formetanato HCl (FHCl)	Indisponível <sup>b</sup>	LC/MS/MS	0,3 ng/g (0,3 ppb)	(56)
Frutas Verduras Temperos	>200 pesticidas	Sorvente: PSA, MgSO <sub>4</sub> e GCB (carbono preto grafitizado) Va: 0,5 mL Lavagem: - Eluição: -	LC-MS/MS	Não mencionado	(57)
Cenoura Tomate Grãos verdes Brócolis Aipo	>200 pesticidas	Sorvente: MgSO <sub>4</sub> , PSA, e GCB Va: 0,5 mL Lavagem: - Eluição: acetonitrila	GC-MS	Não mencionado	(34)



Tabela 2. continuação

Diversos grãos	58 pesticidas	Sorvente: MgSO <sub>4</sub> , PSA e (GCB) Va: 2,0 mL Lavagem: - Eluição: -	GC/MS- SIM	0,01 a 0,1 mg/ kg (10-100 ppb)	(58)
Cenoura	Pesticidas e fungicidas organo- clorados e organofosforados	Sorvente: estireno divinilbenzeno (SDVB) Va: 1,0 mL Lavagem: água deionizada Eluição: hexano/etil acetato (50/50, v/v)	GC/MS- SIM	0.0008- 0.0278 µg/g ( 0,8-27,8 ppb)	(59)
Laranja				0.0006-0.0962 µg/g (0,6-96,2 ppb)	
Tomate	150 pesticidas	Sorvente: MgSO <sub>4</sub> anidro, PSA, C <sub>18</sub> e GCB Va: 1,0 mL Lavagem:- Eluição: -	LP-GC/ TOFMS	10 – 1000 ng/g (10-1000 ppb)	(60)
Morango					
Batata					
Laranja					
Alface					
Frutas e vegetais (Abóbora am- arela, tomate, cenoura, tangerina)	Pesticidas apolares	Sorvente: estireno divinilbenzeno (SDVB) Va: 2,5 mL Lavagem: água deionizada Eluição: hexano /etil acetato (50:50, v/v)	GC-ECD	0,006-0,233 ppm (6-233 ppb)	(61)
Muffin de milho e grãos de cacau	Pesticidas organoclorados  Pesticidas organofosforados	Sorvente: troca aniônica fraca (WAX) Va: - Lavagem: - Eluição: acetoneitrila	GC-FID GC-MS	8,83-37,73 ppb (OC)  2,73- 36,59 ppb (OP)	(62)
Espinafre Laranja	Pesticidas	Sorvente: Não mencionado Va: 0,5 mL Lavagem: - Eluição: -	GC-MS	Não mencio- nado	(63)

Va= Volume da amostra

LOQ= Limite de quantificação

<sup>a</sup> artigo em chinês<sup>b</sup> apenas resumo disponível

#### 4. Conclusão e perspectivas futuras

DPX é uma microtécnica recente de extração, na qual o material sorvente é inserido em ponteiras de pipeta. Desde sua introdução, tem sido empregada em diversas áreas, na etapa de preparo de amostras contendo analitos em níveis traços, presentes em matrizes complexas. A técnica tem atraído grande interesse dos pesquisadores, por realizar o processo de extração de forma simples, rápida e eficiente, empregando pequenas quantidades de amostra. Outro atrativo da técnica é estar de acordo com a química verde, empregando volumes pequenos de solventes orgânicos e gerando poucos resíduos.

Na análise de pesticidas em alimentos, a técnica tem se mostrado promissora, com um aumento de trabalhos nos últimos anos, e a geração de resultados reprodutíveis, com boa recuperação e baixos limites de detecção e quantificação.

A partir do panorama atual, é possível observar uma tendência de que no futuro, haja um aumento do emprego da técnica na área de alimentos, com o desenvolvimento de novas fases extratoras, miniaturização das ponteiras empregadas e a automatização e acoplamento online com técnicas instrumentais como a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida.

#### Agradecimentos

Este projeto foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. Os autores agradecem a FAPESP (Processos 2017/02147-0, 2015/15462-5, e 2014/07347-9) e ao CNPq (Processo 307293/2014-9) pelo suporte financeiro.

## Referências

- [1] Ribeiro ML, Lourencetti C, Polese L, Navickiene S OL. Pesticidas: Usos e Riscos para o Meio Ambiente. *Holos Environ.* 2008;8(1):53–71.
- [2] Pinto IP de, Pedroso MP. Microextração em gota única (SDME): fundamentos e aplicações. *Sci Chromatogr.* 2015;7(3):183–98.
- [3] Luque de Castro MD, Priego-Capote F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. *J Chromatogr A.* abril de 2010;1217(16):2383–9.
- [4] Rezaee M, Yamini Y, Faraji M. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. *J Chromatogr A.* abril de 2010;1217(16):2342–57.
- [5] Barrionuevo WR, Lanças FM. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. *Quim Nova.* abril de 2001;24(2):172–5.
- [6] Arthur CL, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal Chem.* outubro de 1990;62(19):2145–8.
- [7] Andrade MA, Lanças FM. Estado-da-arte na análise cromatográfica de Ocratoxina A em amostras de alimentos. *Sci Chromatogr.* 2015;7(1):31–52.
- [8] Kremser A, Jochmann MA, Schmidt TC. PAL SPME Arrow—evaluation of a novel solid-phase microextraction device for freely dissolved PAHs in water. *Anal Bioanal Chem.* 16 de janeiro de 2016;408(3):943–52.
- [9] Ghiasvand A, Yazdankhah F, Nouriasl K, Hajipour S. Extraction and determination of residual organic solvents in pharmaceutical products by SPME method using a new nanocomposite fiber. *US Patent 10 , 258 , 963 B2; 2019.*
- [10] Baltussen E, Sandra P, David F, Cramers C. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *J Microcolumn Sep.* 1999;11(10):737–47.
- [11] Abdulra'uf LB, Tan GH. Review of SBSE Technique for the Analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables. *Chromatographia.* 6 de janeiro de 2014;77(1–2):15–24.
- [12] Ridgway K, Lalljie SPD, Smith RM. Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods. *J Chromatogr A.* junho de 2007;1153(1–2):36–53.
- [13] Abdel-Rehim M. (54). Method and apparatus for sample preparation using solid phase microextraction. *US Patent Application Publication 2004 / 0231417 A1; 2004.*
- [14] Fumes BH. Emprego de materiais baseados em grafeno como sorventes em técnicas de preparo de amostra. Tese [Doutorado em Ciências]. São Carlos- USP; 2012.
- [15] Pereira J, Gonçalves J, Alves V, Câmara JS. Microextraction using packed sorbent as an effective and high-throughput sample extraction technique: Recent applications and future trends. *Sample Prep.* 2013;1:38–53.
- [16] Ruiz del Castillo ML, Rodríguez-Valenciano M, Flores G, Blanch GP. New method based on Solid Phase Microextraction and Multidimensional gas chromatography-mass spectrometry to determine pesticides in strawberry jam. *LWT.* janeiro de 2019;99:283–90.
- [17] Pang Y, Zang X, Li H, Liu J, Chang Q, Zhang S, et al. Solid-phase microextraction of organophosphorous pesticides from food samples with a nitrogen-doped porous carbon derived from g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> templated MOF as the fiber coating. *J Hazard Mater.* outubro de 2019;121430.
- [18] Ma J-K, Huang X-C, Wei S-L. Preparation and application of chlorpyrifos molecularly imprinted solid-phase microextraction probes for the residual determination of organophosphorous pesticides in fresh and dry foods. *J Sep Sci.* agosto de 2018;41(15):3152–62.
- [19] Zheng S, He M, Chen B, Hu B. Porous aromatic framework coated stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography for the analysis of triazine herbicides in maize samples. *J Chromatogr A.* novembro de 2019;460728.
- [20] Ochiai N, Sasamoto K, David F, Sandra P. Solvent-assisted stir bar sorptive extraction by using swollen polydimethylsiloxane for enhanced recovery of polar solutes in aqueous samples: Application to aroma compounds in beer and pesticides in wine. *J Chromatogr A.* julho de 2016;1455:45–56.
- [21] Simon I, Miclean M, Cadar O, Senila L. Determination of the organochlorine pesticide residues contents in grapes by SBSE-TD-GC-ECD analysis. *Stud Univ Babeş-Bolyai Chem.* 2016;61(3TOM2):431–40.
- [22] Sun T, Fan Y, Fan P, Geng F, Chen P, Zhao F. Use of graphene coated with ZnO nanocomposites for microextraction in packed syringe of carbamate pesticides from juice samples. *J Sep Sci.* 9 de junho de 2019;42(12):2131–9.

- [23] Di Ottavio F, Della Pelle F, Montesano C, Scarpone R, Escarpa A, Compagnone D, et al. Determination of Pesticides in Wheat Flour Using Microextraction on Packed Sorbent Coupled to Ultra-High Performance Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometry. *Food Anal Methods*. 25 de junho de 2017;10(6):1699–708.
- [24] Fumes BH, Andrade FN, Neto AJ dos S, Lanças FM. Determination of pesticides in sugarcane juice employing microextraction by packed sorbent followed by gas chromatography and mass spectrometry. *J Sep Sci*. julho de 2016;39(14):2823–30.
- [25] Bordin DCM, Alves MNR, De Campos EG, De Martinis BS. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. *J Sep Sci*. 2016;39(6):1168–72.
- [26] Barker SA, Long AR, Short CR. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion. *J Chromatogr A*. janeiro de 1989;475(2):353–61.
- [27] Lanças FM. *Extração em Fase Sólida (SPE)*. 1ª ed. São Carlos: RiMa; 2004.
- [28] Anastassiades M, Lehotaý SJ, Štajnbaher D., Schenck FJ. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *J AOAC Int*. 2003;86(2):412–31.
- [29] Cabrera L da C, Martins ML, Primel EG, Prestes OD, Adaime MB, Zanella R. Extração em Fase Sólida Dispersiva na determinação de resíduos e contaminantes em alimentos. *Sci Chromatogr*. 2012;4(3):227–40.
- [30] Brewer WE. Disposable Pipette Extraction. US Patent 6,566,145 B2; 2003.
- [31] Yuan Y, Wang M, Jia N, Zhai C, Han Y, Yan H. Graphene/multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for pipette-tip solid-phase extraction for the determination of 17 $\beta$ -estradiol in milk products. *J Chromatogr A*. 2019;1600:73–9.
- [32] Hashemi SH, Ziyaadini M, Kaykhaai M, Keikha AJ, Naruie N. Separation and determination of ciprofloxacin in seawater, human blood plasma and tablet samples using molecularly imprinted polymer pipette-tip solid phase extraction and its optimization by response surface methodology. *J Sep Sci*. 2019;98(54):1–24.
- [33] Mastrianni KR, Kemnitzer WE, Miller KWP. A Novel, Automated Dispersive Pipette Extraction Technology Greatly Simplifies Catecholamine Sample Preparation for Downstream LC-MS/MS Analysis. *SLAS Technol*. 2019;24(1):117–23.
- [34] Kaewsuya P, Brewer WE, Wong J, Morgan SL. Automated QuEChERS tips for analysis of pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS. *J Agric Food Chem*. 2013;61(10):2299–314.
- [35] Pinto MAL, Queiroz MEC. Extração em ponteiras descartáveis: fundamentos teóricos e aplicações. *Sci Chromatogr*. 2015;7(2):101–8.
- [36] Turazzi FC, Morés L, Carasek E, Merib J, De Oliveira Barra GM. A rapid and environmentally friendly analytical method based on conductive polymer as extraction phase for disposable pipette extraction for the determination of hormones and polycyclic aromatic hydrocarbons in river water samples using high-performance I. *J Environ Chem Eng*. 2019;7(3):103156.
- [37] Hashemi SH, Kaykhaai M, Jamali Keikha A, Mirmoradzehi E. Box-Behnken design optimization of pipette tip solid phase extraction for methyl orange and acid red determination by spectrophotometry in seawater samples using graphite based magnetic NiFe 2 O 4 decorated exfoliated as sorbent. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2019;213:218–27.
- [38] Deng Q, Sun L, Zhu T. Preparation of porous aromatic framework modified graphene oxide for pipette-tip solid-phase extraction of theophylline in tea. *Electrophoresis*. 2019;2954–61.
- [39] Yan H, Yang C, Sun Y, Row KH. Ionic liquid molecularly imprinted polymers for application in pipette-tip solid-phase extraction coupled with gas chromatography for rapid screening of dicofol in celery. *J Chromatogr A*. 2014;1361:53–9.
- [40] Sadeghi S, Oliaei S. Nanostructured polyaniline based pipette tip solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography for the selective determination of trace levels of three sulfonamides in honey and milk samples with the aid of experimental design met. *Microchem J*. 2019;146(November 2018):974–85.
- [41] Springer V, Jacksén J, Ek P, Lista AG, Emmer Å. Determination of fluoroquinolones in bovine milk samples using a pipette-tip SPE step based on multiwalled carbon nanotubes prior to CE separation. *J Sep Sci*. janeiro de 2014;37(1–2):158–64.
- [42] İlktaç R, Aksuner N, Henden E. Selective and sensitive fluorimetric determination of carbendazim in apple and orange after preconcentration with magnetite-molecularly imprinted polymer. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*. março de 2017;174:86–93.
- [43] Wang Z, Wang Y, Gong F, Zhang J, Hong Q, Li S. Biodegradation of carbendazim by a novel actinobacterium *Rhodococcus jialingiae* djl-6-2. *Chemosphere*. outubro de 2010;81(5):639–44.

- [44] Augusto Santos Aguiar Júnior C, Leandro Rodrigues dos Santos A, Marcio de Faria A. Disposable pipette extraction using a selective sorbent for carbendazim residues in orange juice. *Food Chem.* 2019;125756.
- [45] Ma Y, Liu L, Tang W, Zhu T. Sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) modified with amines and the application for pipette-tip solid-phase extraction of carbendazim in apples. *J Sep Sci.* 2017;40(20):3938–45.
- [46] Zhang H, Li Y, Zhu J, Li H, Li D, Liu Z, et al. Disposable Pipette Extraction (DPX) Coupled with Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry for the Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Wine Samples. *Food Anal Methods.* 2019;12(10):2262–72.
- [47] Shi Z, Li Q, Xu D, Huai Q, Zhang H. Graphene-based pipette tip solid-phase extraction with ultra-high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry for the analysis of carbamate pesticide residues in fruit juice. *J Sep Sci.* 2016;39(22):4391–7.
- [48] LI Kai;LIU Yong-qiang;ZHANG Jin-ling;PAN Yu-xiang;TIAN Guo-ning;SUN Jun;Weifang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau; Application of DPX-Q tips for analysis of 102 pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS. *Chinese J Anal Lab.* 2015;(2):28.
- [49] Fernandes VC, Domingues VF, Mateus N, Delerue-Matos C. Comparison of disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction in the QuEChERS method for analysis of pesticides in strawberries. *J Chromatogr Sci.* 2014;52(10):1–7.
- [50] Microsep W, Co B. Determination of 9 kinds of pesticide residues in fruits and vegetables using disposable pipette extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J Food Saf Qual.* 2019;10(10):3017–23.
- [51] Song S, Zhang C, Chen Z, He F, Wei J, Tan H, et al. Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides and insect growth regulators residues in honey using LC–MS/MS with anion exchanger-disposable pipette extraction. *J Chromatogr A.* 2018;1557:51–61.
- [52] Chen L, Dang X, Ai Y, Chen H. Preparation of an acryloyl  $\beta$ -cyclodextrin-silica hybrid monolithic column and its application in pipette tip solid-phase extraction and HPLC analysis of methyl parathion and fenthion. *J Sep Sci.* 2018;41(18):3508–14.
- [53] Wang M, Yan H, Yuan Y, Han Y. Pipette-tip solid-phase extraction by use of a sol-gel hybrid adsorbent: a new pretreatment strategy for rapid screening of cucumbers for cyanazine and atrazine. *Anal Bioanal Chem.* 2015;407(4):1231–9.
- [54] Yang C, Lv T, Yan H, Wu G, Li H. Glyoxal-Urea-Formaldehyde Molecularly Imprinted Resin as Pipette Tip Solid-Phase Extraction Adsorbent for Selective Screening of Organochlorine Pesticides in Spinach. *J Agric Food Chem.* 2015;63(43):9650–6.
- [55] Du T, Cheng J, Wu M, Wang X, Zhou H, Cheng M. An in situ immobilized pipette tip solid phase microextraction method based on molecularly imprinted polymer monolith for the selective determination of difenoconazole in tap water and grape juice. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci.* 2014;951–952(1):104–9.
- [56] Podhorniak L V. The Use of Dispersive Pipet Extraction (DPX) Tips for the Sample Cleanup of Apples, Pears, and Oranges in the Analysis of Formetanate HCl. *J AOAC Int.* 1 de maio de 2014;97(3):942–5.
- [57] Cabrices OG, Schreiber A, Brewer WE. Automated Sample Preparation and Analysis Workflows for Pesticide Residue Screenings in Food Samples using DPX-QuEChERS with LC/MS/MS. *AN/2013.* 2013;8:1–10.
- [58] Li Z, Li Y, Liu X, Li X, Zhou L, Pan C. Multiresidue analysis of 58 pesticides in bean products by disposable pipet extraction (DPX) cleanup and gas chromatography-mass spectrometry determination. *J Agric Food Chem.* 2012;60(19):4788–98.
- [59] Guan H, Brewer WE, Garris ST, Morgan SL. Disposable pipette extraction for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using gas chromatography/mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 2010;1217(12):1867–74.
- [60] Koesukiwat U, Lehotay SJ, Miao S, Leepipatiboon N. High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 2010;1217(43):6692–703.
- [61] Guan H, Brewer WE, Garris ST, Craft C, Morgan SL. Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables using disposable pipette extraction (DPX) and micro-luke method. *J Agric Food Chem.* 2010;58(10):5973–81.
- [62] Guan H, Brewer WE, Morgan SL. New approach to multiresidue pesticide determination in foods with high fat content using disposable pipette extraction (DPX) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *J Agric Food Chem.* 2009;57(22):10531–8.
- [63] Guan H, Brewer WE, Morgan SL, Stuff JR, Whitecavage JA, Foster FD. Automated Multi-Residue Pesticide Analysis in Fruits and Vegetables by Disposable Pipette Extraction (DPX) and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *AN/2009.* 2009;1:1–7.