

Avanços recentes da MSPD para extração de resíduos de agrotóxicos, PPCPs, compostos inorgânicos e organometálicos

Sergiane Souza Caldas, Caroline Rombaldi, Maristela Barnes Rodrigues Cerqueira,
Bruno Meira Soares, Ednei Gilberto Primel*

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande – FURG,

Cep 96203900, Rio Grande, RS, Brasil

e-mail: dqmednei@furg.br

Resumo

Para a determinação de agrotóxicos, fármacos e produtos de higiene e cuidado pessoal (PPCPs), compostos inorgânicos e espécies organometálicas em amostras sólidas, semissólidas e viscosas tem se empregado uma vasta gama de técnicas de preparo de amostra. O enfoque dado atualmente é para técnicas com baixo custo, alta eficiência, reduzida quantidade de solvente, e possibilidade de automação. Dentre estas técnicas, a Dispersão da Matriz em Fase Sólida (MSPD) apresenta-se como uma interessante alternativa para o preparo de amostra e está baseada na dispersão da amostra com auxílio de um suporte sólido que atua como abrasivo, promovendo a ruptura da estrutura física da amostra. A MSPD apresenta como principais vantagens o uso de pequenos volumes de solventes, alta eficiência de extração e a possibilidade da realização da limpeza e a extração em uma única etapa. Esta revisão apresenta fundamentos e aplicações da MSPD para determinação de agrotóxicos, PPCPs, contaminantes inorgânicos e organometálicos em diferentes tipos de amostras.

Palavras-chave

Preparo de amostra; matrizes complexas; Compostos orgânicos; metais; MSPD.

Recent advances in MSPD for the extraction of pesticide residues, PPCPs, inorganic and organometallic compounds

Abstract

Determination of pesticides, Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs), inorganic compounds and organometallic species in solid, semi-solid and viscous samples have been carried out using a wide number of sample preparation techniques. Low cost, high efficiency, low consumption of solvent, besides the possibility of automation have been the target. The Matrix Solid Phase Dispersion (MSPD) technique seems to be an interesting alternative for the sample preparation. MSPD is based on the sample homogenization with a solid support, which acts as an abrasive, and promotes the disruption of the physical structure of the sample. MSPD shows as the main advantages the low consumption of solvent and the high extraction efficiency. Besides, there is the possibility to carry the clean-up and the extraction in only one step. This review presents the fundamentals and applications of MSPD for the determination of pesticides, PPCPs, inorganic and organometallics contaminants in different complex samples.

Keywords

Sample preparation; complex samples; organic compounds; inorganic compounds; MSPD.

1 Introdução

Nos últimos anos, as técnicas de preparo de amostra vêm se modernizando com o objetivo de desenvolver métodos miniaturizados, mais rápidos e simples, visando um menor consumo de solventes e o emprego de materiais alternativos e/ou renováveis, que tenham o melhor custo-benefício.

Na determinação de compostos orgânicos como agrotóxicos, fármacos e produtos de higiene e cuidado pessoal (PPCPs, do inglês *Pharmaceutical and Personal Care Products*), de compostos inorgânicos e organometálicos, a etapa de preparo de amostra é fundamental, uma vez que estes compostos geralmente estão presentes em matrizes complexas e em níveis traço.

Os PPCPs se referem, em geral, a qualquer produto usado pelos indivíduos para a saúde humana, para fins cosméticos, ou empregados no agronegócio para promover o crescimento e a saúde da pecuária. Os PPCPs compreendem um conjunto diversificado de milhares de substâncias químicas, incluindo drogas, medicamentos veterinários, perfumaria e cosméticos^[1].

A etapa de preparo da amostra tem como objetivo principal isolar os componentes de interesse de outros compostos presentes na matriz, os quais podem interferir posteriormente na determinação analítica^[2]. No caso da determinação de resíduos, é desejável que, além do isolamento dos analitos, a técnica de preparo de amostra permita a pré-concentração e enriquecimento destes compostos.

Quando se trata de matrizes complexas, como amostras ambientais, fluidos biológicos e de alimentos, a etapa de limpeza da amostra (*clean up*) é desejável, uma vez que nesta etapa o objetivo é a eliminação de um maior número possível de interferentes proporcionando melhor

seletividade durante a análise, diminuindo interferentes durante a determinação e possíveis efeitos de matriz (ME, do inglês *matrix effect*).

Para a determinação de agrotóxicos e PPCPs em amostras sólidas e semissólidas existe uma variedade de técnicas de preparo de amostra, e, entre elas, pode-se destacar a Dispersão da Matriz em Fase Sólida (MSPD, do inglês *Matrix Solid Phase Dispersion*). A grande vantagem está na possibilidade de realizar, em uma única etapa, a extração e a limpeza da amostra. Além disso, esta etapa geralmente é realizada à temperatura ambiente e pressão atmosférica, não necessitando de instrumentação para o controle destes parâmetros^[3].

A técnica de MSPD foi introduzida por Barker et al. em 1989, para a extração de resíduos de drogas em tecidos^[4]. A técnica surgiu como uma alternativa à Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*) para extração de contaminantes de amostras viscosas, sólidas e semissólidas, uma vez que na SPE a amostra necessita ser homogênea e estar em estado líquido antes da eluição pelo cartucho ou disco. Além disso, amostras com particulados podem representar complicações na SPE, já que a presença de material particulado impede e bloqueia a eluição, pois estes podem ocupar espaços vazios existentes no suporte sólido^[5].

A MSPD está baseada na dispersão da amostra com auxílio de um suporte sólido que atua como abrasivo causando a ruptura da estrutura física da amostra, a qual sofre uma dispersão na superfície do material suporte, formando uma nova fase o que proporciona o isolamento dos analitos em várias matrizes^[2,5].

A instrumentação necessária para o emprego da técnica é bastante simples, necessitando somente de gral, pistilo, tubos para empacotamento da mistura e um sistema de vácuo, o qual é opcional, pois é possível seu emprego apenas com auxílio de uma seringa.

Outra grande vantagem da técnica é que o extrato final, na maioria das vezes, é compatível com as técnicas de determinação mais comumente utilizadas, como a Cromatografia Gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) com detecção por Espectrometria de Massas (MS, do inglês *Mass Spectrometry*) ou por Captura de Elétrons (ECD, do inglês *Electron Capture Detector*), a Cromatografia Líquida (LC, do inglês *Liquid Chromatography*) com detecção por MS, por Ultravioleta Visível (UV, do inglês *ultraviolet*), por Arranjo de Diodos (DAD, do inglês *Diode Array Detection*), além da Cromatografia Eletrocínica Micelar (MEKC, do inglês *Micellar Electrokinetic Chromatography*) e da Eletroforese Capilar com detecção por Eletroquimioluminescência (CE-ECL, do inglês *Capillary Electrophoresis with Electrochemiluminescence Detection*).

A técnica tem recebido atenção crescente de pesquisadores, como pode ser verificado em diversos artigos de revisão publicados nos últimos anos^[3,5-8].

Nesse artigo, é apresentada uma revisão atualizada sobre a técnica de MSPD, aplicada para a extração de agrotóxicos, PPCPs, compostos inorgânicos e organometálicos de amostras complexas, como alimentos, fluidos biológicos, solos, sedimentos e lodos de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), enfatizando as características da MSPD para cada amostra e discutindo as inovações da técnica. As tabelas de revisão resumem a aplicação da técnica desde 2008.

2 Princípios da MSPD

2.1 Princípios básicos

O princípio básico da MSPD está baseado na pesagem da amostra em um gral, que pode ser de porcelana, ágata ou vidro, seguido da maceração da amostra com o suporte sólido. A dispersão é realizada por um tempo suficiente para que

ocorra a completa homogeneização da amostra no suporte sólido e a ruptura da amostra em pequenas partículas. Após a dispersão, a amostra e o suporte sólido formam uma fase única, que é então empacotada em uma coluna vazia, na qual é colocada uma frita (filtro de polietileno) antes e após o empacotamento. As colunas mais empregadas são seringas vazias ou tubos de SPE. Após esta etapa, é realizada a eluição e o extrato está pronto para análise^[5].

Na Figura 1, estão mostradas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), representando a morfologia de partículas de (a) Florisil; (b) Florisil + amostra; (c) sílica; (d) sílica + amostra, após 5 min de dispersão/maceração com amostras de sedimento marinho. É possível visualizar as pequenas partículas de amostra dispersas na superfície dos suportes sólidos após 5 min de dispersão.

2.2 Suporte sólido

O suporte sólido empregado na técnica possui várias funções e a seletividade da MSPD está diretamente relacionada com a combinação entre o suporte sólido e o solvente empregado^[7]. O suporte sólido atua primeiramente como um abrasivo, o qual promove, juntamente com a maceração, a ruptura da estrutura geral da amostra. Além disso, quando uma fase lipofílica do tipo C18 é empregada, o suporte sólido age como um solvente, auxiliando na ruptura das membranas celulares de amostras biológicas e de alimentos^[2].

Materiais clássicos de fase reversa como C18 e C8, assim como suportes sólidos de fase normal como alumina, Florisil e sílica encontram grande aplicação na MSPD. Além destes suportes tradicionalmente utilizados, materiais alternativos como Polímeros Molecularmente Impressos (MIPs, do inglês *Molecularly Imprinted Polymers*)^[9], Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

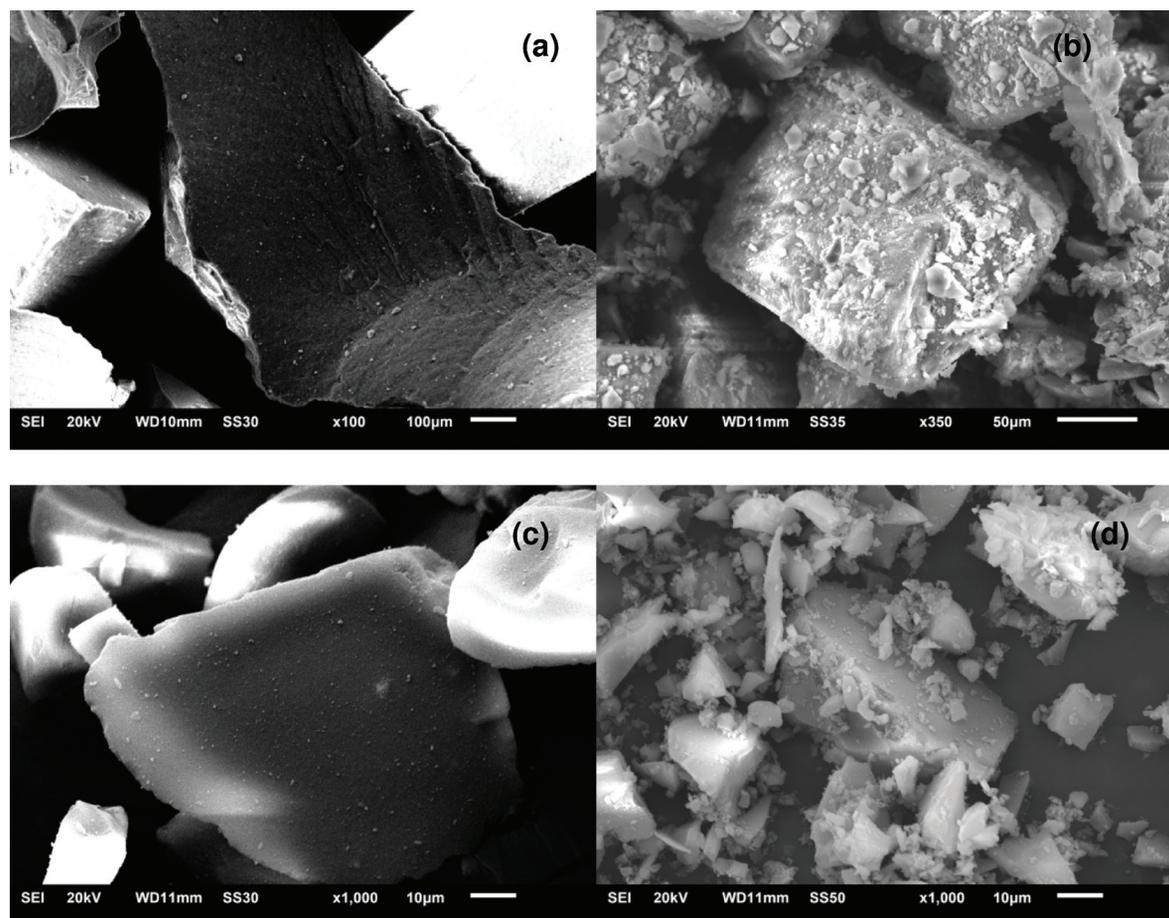


Figura 1 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) representando a etapa de dispersão, utilizando amostras de sedimento marinho: (a) Florisil; (b) Florisil + amostra; (c) sílica; (d) sílica + amostra.

(MWCNTs, do inglês *Multiwalled Carbon Nanotubes*)^[10], terra diatomácea^[11] e areia^[12] também têm sido empregados na MSPD.

O caráter lipofílico de materiais de fase reversa facilita a ruptura, dispersão e retenção de compostos lipofílicos. No caso de suportes sólidos apolares, a amostra e o suporte sólido formam uma fase ligada, a qual consiste do suporte, dos lipídeos e da própria amostra associada com os compostos que ficam adsorvidos na fase ligada de acordo com suas polaridades^[4].

Uma alternativa interessante que pode ser observada nos trabalhos é o reaproveitamento do C18 de cartuchos de SPE, os quais foram previamente empregados para extração de compostos orgânicos em amostras de água. O suporte é

retirado dos cartuchos usados, colocado em uma coluna de vidro e lavado com solventes de diferentes polaridades. Após a limpeza, o C18 é seco em estufa e reaproveitado como suporte sólido para MSPD apresentando a mesma eficiência que o C18 novo^[13,14].

A proporção entre a massa de suporte sólido e a massa de amostra é um dos parâmetros otimizados durante o estudo da técnica. Originalmente, Barker et al.^[4] utilizaram uma proporção de amostra:suporte sólido de 1:4 (m/m), mas ultimamente diferentes proporções tem sido utilizadas.

Algumas características do suporte sólido, como o capeamento e o percentual de carbono têm demonstrado não ter grande influência no

resultado analítico, assim como o tamanho do poro do suporte sólido^[5]. O tamanho de partícula também é um parâmetro bem robusto para a MSPD. Tamanhos de partículas variando entre 40 e 100 µm têm demonstrado boa eficiência de extração. De acordo com Barker et al.^[5], o uso de tamanhos de partículas de 3 a 20 µm levam a um baixo ou inexistente fluxo para eluição, devendo ser evitadas.

2.3 A natureza do solvente de eluição e a sequência de adição

Assim como na SPE, a polaridade do solvente de eluição e do suporte sólido tem um papel importante na seleção do que permanece na “coluna” e o que é eluído. O ideal é que ocorra uma eluição seletiva, de maneira a eluir os compostos de interesse e deixar os componentes da matriz retidos na coluna. Muitas vezes isso não ocorre de maneira eficiente, sendo necessária uma nova etapa para realizar a limpeza do extrato; entretanto, em outros casos, após simples eluição com o solvente adequado, o extrato está pronto para determinação^[14].

A eluição também pode ocorrer de maneira que, primeiramente seja percolado um solvente que remova os interferentes do material empacotado (solvente de lavagem), e depois sejam eluídos os compostos de interesse com outro solvente^[7].

Com relação à extração de PPCPs e agrotóxicos, o solvente mais utilizado é a acetonitrila. Mas aplicações utilizando hexano^[15], acetato de etila^[16], metanol^[17], água^[18], acetona^[19] e diclorometano^[20] também têm sido relatadas.

2.4 Limpeza da amostra

Uma característica desejável da amostra resultante da dispersão é que esta esteja seca, pois a presença de água durante o empacotamento e

a eluição da amostra pode dificultar estas etapas^[5]. Em muitos trabalhos, sais como o sulfato de sódio são empregados para realizar a secagem da amostra^[21,22].

A limpeza da amostra pode ser realizada em uma única etapa ou em uma etapa adicional ao final da extração. Muitas vezes a lavagem da coluna com um solvente antes da eluição é suficiente para remoção dos interferentes.

O procedimento mais empregado é o uso de materiais sorbentes na parte inferior da coluna, e com isso, os interferentes ficam retidos neste material durante a eluição. Florisil é o suporte sólido mais empregado na etapa de limpeza, mas podemos citar ainda o uso de C18^[23], sílica^[24], alumina^[25] e amina primária secundária (PSA, do inglês *Primary Secondary Amine*)^[26]. Além destes, com menos frequência, mas também utilizado é o carbono grafitizado (GCB, do inglês *Graphitized Carbon Black*)^[21].

3 Aplicações da MSPD

3.1 Amostras biológicas

Estudos de MSPD para tecidos de animais e fluidos humanos têm sido empregados com sucesso^[3]. Os trabalhos apresentam discussões a respeito do uso de diferentes suportes sólidos, da eficiência da etapa de limpeza, do tipo de solvente de eluição, entre outros, os quais são determinantes na eficiência da extração, sendo afetados diretamente pela natureza e composição da amostra em estudo.

Um dos principais obstáculos na análise de amostras biológicas é a interferência causada por lipídios e proteínas. Recentemente, foi estudado o uso do Florisil para a extração de agrotóxicos organoclorados em amostras de pulmão humano^[27]. Os autores concluíram que o uso do Florisil é indispensável para a remoção dos

coextrativos polares como os lipídeos e que a sua proporção com relação à massa de amostra é determinante para obter boas recuperações. Empregando uma proporção de amostra/suporte sólido de 1:4 (m/m), recuperações entre 65 e 106% e RSDs menores que 9% foram obtidos para todos os analitos. Em outro estudo, foi comparada a eficiência entre C18, C8 e GCB para a extração de agrotóxicos de amostras de abelhas. Embora as recuperações não tenham demonstrado muita variação entre os três suportes sólidos, os autores relatam que C18 gerou extratos mais limpos devido à afinidade com os lipídios^[28]. Similarmente, em outros trabalhos, foi utilizado C18 para a extração de resíduos de agrotóxicos organofosforados assim como para fluoroquinolonas, sulfonamidas e tetraciclinas em amostras de tecido bovino e suíno^[23,24,29]. Nesses estudos, as recuperações variaram na faixa entre 80 e 99% para todos os analitos.

Em um estudo desenvolvido para tecido de peixe, C18 foi considerado o melhor sorbente, apresentando aplicabilidade para sulfonamidas e alta resistência mecânica. Recuperações entre 69 e 96% foram obtidas, com valores de RSD menores que 10%^[30]. Sendo assim, tanto C18 quanto Florisil são largamente utilizados como suporte sólido na etapa de dispersão e também na etapa de limpeza, pois retêm interferentes não polares devido à capacidade de adsorção^[31]. Alumina^[15,32] também mostrou boa aplicabilidade em amostras de tecido suíno e cabelo humano. As proporções mais empregadas de massa de amostra/suporte sólido para amostras biológicas estão entre 1:1 e 1:4 (m/m)^[15,26].

Na etapa de limpeza, suportes sólidos como o GCB^[21] e PSA^[26] mostraram boa aplicabilidade em amostras de peixe e pólen de abelha, respectivamente.

Novos suportes sólidos, mais baratos e de fácil obtenção, têm sido o foco de alguns estudos. Como exemplo, podemos citar os MIPs, os quais atuam seletivamente por reconhecimento molecular^[33]. Ainda que poucos, já existem trabalhos com resultados promissores empregando MIPs para extração em tecido de galinha e em soro humano^[34,35], como para extração de agrotóxicos em músculo de galinha^[9,36]. Qiao et al.^[34] sintetizaram um suporte a base de MIP e empregaram como suporte sólido para extração de enrofloxacin e ciprofloxacina em tecidos de galinha. O suporte apresentou alta afinidade pelos compostos e enriqueceu seletivamente os compostos, mantendo o extrato suficientemente limpo para as determinações cromatográficas. As recuperações ficaram entre 83 e 102%, com RSDs menores que 7%.

A eficiência da eluição frente a natureza do solvente também tem sido estudada. A eluição de agrotóxicos e PPCPs de amostras biológicas têm sido realizada principalmente com hexano, acetato de etila, metanol e diclorometano. Hexano foi empregado para extração de agrotóxicos em amostra de tecido de peixe. A amostra (1,5 g) foi macerada com 1,5 g de C18 e depois colocada em um tubo contendo 2 g de sílica ácida e 1,5 g de alumina. A eluição foi realizada com 30 mL de hexano, devido à lipofobicidade dos compostos em estudo^[37]. Solventes com características mais polares, como a acetonitrila, também tem sido muito utilizados, pois reduzem a coextração de lipídios e de açúcares uma vez que não os dissolvem; além disso, colaboram com a precipitação de proteínas muito polares e com a desnaturação de enzimas, reduzindo significativamente o efeito matriz em diversos casos^[31].

Alguns autores empregaram misturas de solventes. Totti et al.^[28], avaliaram o uso de diferentes solventes para a eluição de agrotóxicos de amostras de abelhas. Com 100% de

metanol foram obtidas as maiores recuperações ($R > 100\%$), mesmo com o extrato contendo ceras e pigmentos inerentes da amostra. Com 100% de diclorometano, recuperações médias menores que 50% foram obtidas. Então, as melhores recuperações (entre 61 e 99%) com RSDs menores que 14% foram obtidas com a mistura de metanol e diclorometano (85:15, v/v), a qual gerou extratos mais limpos do que os gerados apenas com metanol.

Para a extração de agrotóxicos de amostras de algas marinhas, os autores utilizaram uma mistura de hexano e acetato de etila. No procedimento, 1 g de amostra foi homogeneizada com 4 g de sulfato de sódio anidro. A amostra macerada foi colocada em um tubo contendo 0,4 g de GCB e 3,6 g de Florisil. Para eluição foram testados os solventes acetato de etila, hexano e misturas de hexano/acetato de etila. Os testes foram realizados com o objetivo de extrair o maior número de agrotóxicos sem necessidade de etapas de limpezas adicionais. O uso de hexano gerou baixas recuperações ($< 20\%$) enquanto que o uso de acetato de etila resultou em recuperações entre 70 e 170%. Empregando as misturas, recuperações menores que 120% foram atingidas, indicando que para eluição destes compostos o solvente deve ter polaridade intermediária. Então, a eluição foi realizada empregando hexano e acetato de etila (60:40, v/v), pois esta mistura permitiu ampliar a faixa de polaridade dos analitos e reduzir o efeito de interferentes^[21].

A etapa de eluição da amostra é comumente conduzida em cartuchos de SPE. Entretanto, buscando diminuir o tempo durante o empacotamento e as variações decorrentes deste processo, modificações têm sido realizadas. Como exemplo, podemos citar a MSPD assistida por vórtex (Figura 2), a qual foi aplicada para amostras de fígado de peixe e hepatopâncreas de siri. Nesta modificação, após a dispersão da amostra com C18, a mistura foi colocada em tubos de polipropileno de 50 mL e neste, foi adicionado o solvente de eluição. As recuperações ficaram entre 56 e 122%, demonstrando a eficiência do método otimizado^[13].

Com relações às técnicas de determinação, os extratos provenientes de amostras biológicas têm sido determinados por GC-ECD^[27,38,39], HPLC-DAD^[23,24,29,40] e HPLC-UV^[9]. No entanto, predominam os métodos acoplados à espectrometria de massas^[13,32,37,40], os quais permitem LOQs na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$ de acordo com a matriz e os analitos analisados (Tabela 1).

3.2 MSPD para amostras de solos, sedimentos e lodo

A MSPD tem sido aplicada para extração de agrotóxicos e PPCPs em amostras de solos, sedimentos e lodos provenientes de estações de tratamento de esgoto, principalmente nos últimos anos.

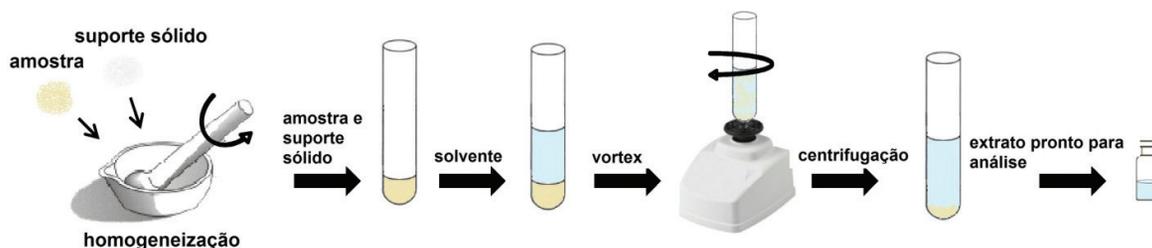


Figura 2 Esquema da MSPD assistida por vórtex (modificado de Caldas et al.^[13]).

Tabela 1 Aplicações da MSPD em amostras biológicas.

Amostra	Análitos	Sorbente (massa de amostra:massa de sorbente, m/m)	Limpeza	Solvente	Técnica de determinação	Rec. (RSD) %	ME (%)	Ref.
algas	17 agrotóxicos	Sulfato de sódio anidro (1:4)	Florisil e carbono grafitizado	hexano e acetato de etila	GC-MS	82-113 (2-13)	-	21
cabelo humano	6 drogas de abuso	Alumina (1:3)	C18	ácido clorídrico	GC-MS	87-99 (1-13)	-	32
peixe	13 sulfonamidas	C18 (1:3)	-	acetoneitrila e água	HPLC-MS/MS	69-96 (2-10)	Detectou supressão do sinal	30
fígado de peixe hepatopâncreas de siri	7 agrotóxicos	C18 Fígado (1:5) Heptapâncreas (1:2)	-	acetoneitrila	GC-MS	57-107 (<26) (<21)	Fígado >50% Hepatopâncreas <10%	13
fígado e músculo bovinos	17 agrotóxicos	C18 (1:4)	Sílica gel	acetoneitrila	HPLC-DAD GC-MS	>94 (11-15)	-	40
mexilhão e berbigão	6 agrotóxicos organoclorados	C18 (1:4)	Florisil	acetoneitrila e água	GC-ECD	55-130 (1-23)	-	38
peixe	20 agrotóxicos organoclorados	GCB (1:10)	Florisil	hexano e acetato de etila	GC-ECD	75-130 (<15)	-	39
peixe e marisco	substâncias alquifenólicas, bisfenol a e estrogênio	C18 (1:4)	Alumina	metanol e acetona	UHPLC-MS-MS	Peixe 26-109 (2-15) Marisco 30-111 (4-18)	Peixe 43-68 Marisco 27-66	41
pólen de abelha	8 agrotóxicos organoclorados	C18 (1:1)	PSA	acetoneitrila	GC-MS	41-101 (5-30)	-	26
pulmão humano	20 agrotóxicos organoclorados	Florisil (1:4)	Florisil	hexano e diclorometano	GC-ECD	65-106 (1-9)	-	27
soro humano	6 fluoroquinolonas	MIP (1:1)	-	acetoneitrila	HPLC-DAD	72-114 (1-7)	-	36

Tabela 1 Continuação...

Amostra	Análitos	Sorbente (massa de amostra:massa de sorbente, m/m)	Limpeza	Solvente	Técnica de determinação	Rec. (RSD) %	ME (%)	Ref.
soro humano	3 fluoroquinolonas e 2 derivados de xantina	MIP (1:1)	-	acetoneitrila e ácido trifluoroacético	HPLC-DAD	90-104 (3-5)	-	35
tecido de boi	9 agrotóxicos organofosforados	C18 (1:4)	Silica Gel	acetoneitrila	HPLC-DAD	91-101 (0,1-12)	-	24
tecido de galinha	enrofloxacina e ciprofloxacina	MIP (1:1)	-	acetoneitrila e ácido trifluoroacético	HPLC-DAD	82-96 (4-7)	-	34
tecido de galinha	clenbuterol	MIP (1:1)	-	acetoneitrila ácido acético	HPLC-UV	92-99 (3-4)	-	9
tecido de porco	2 fluoroquinolonas, 2 sulfonamidas e 1 tetraciclina	C18 (1:4)	-	acetoneitrila diclorometano	HPLC-DAD	81-99 (0-6)	-	29
tecido de porco	5 fluoroquinolonas, organofosforados e n-metil carbamatos	C18 (1:4)	C18	hexano e acetoneitrila	HPLC-DAD	60-108 (1-8)	-	23
tecido de porco (fígado, rim, músculo e coração)	2 piretróides	Alumina (1:4)	Terra diatomácea	hexano	HPLC-UV	84-109 (2-6)	-	15
tecido de tartaruga	cloranfenicol	C18 (1:3)	Lavagem com água ultrapura	acetoneitrila e água	HPLC-MS/MS	92-98 (3-4)	-	30

Uma das variáveis mais importantes na MSPD é o tipo de suporte sólido utilizado como dispersor^[42]. Para a extração de agrotóxicos e PPCPs de amostras de solos, sedimentos e lodos, tem sido reportado o uso de Florisil para determinação de compostos fenólicos, inseticidas e agrotóxicos organofosforados^[43-45]; C18 para extração de hormônios, fármacos, inseticidas, parabenos e alquilfenóis^[46-49], C8 para extração de hormônios e compostos fenólicos em sedimentos^[41], alumina desativada com 3% de água para extração de agrotóxicos organoclorados em lodo de Estações de Tratamento de Efluentes (ETE)^[22]; terra diatomácea para extração de filtros UV, triclosan e metiltriclosan em sedimentos e lodo de ETE^[11,50], sílica para extração de piretróides em solo^[19] e MIPs para extração de cloranfenicol e triazinas em solos^[51,52]. Vale ressaltar que muitas vezes, durante a dispersão da amostra, o sulfato de sódio anidro é utilizado como agente secante^[43], assim como em alguns trabalhos o cobre em pó também tem sido empregado para a remoção de interferências causadas pelo enxofre presente nas amostras de lodo^[22].

As proporções entre massa de suporte sólido e massa de amostra podem variar de 1:1 até 10:1 (m/m), conforme podemos observar na Tabela 2. Na determinação de piretróides em solo, foram avaliadas as proporções de massa de suporte sólido e massa de amostra variando de 2:1 a 4:1, e os resultados indicaram que os melhores valores de recuperação foram obtidos utilizando uma proporção de 3:1. Os autores relataram que proporções maiores que 3:1 não resultaram em aumento nos valores de recuperação. Entretanto, relações de suporte sólido/amostra menores do que 2:1 resultaram na diminuição da recuperação^[19].

Em relação à etapa de limpeza, diferentes tipos de suportes sólidos vêm sendo empregados. Para a extração de triclosan e metiltriclosan

de amostras de lodo e sedimentos, foi utilizado na etapa de limpeza sílica impregnada com 15% de H_2SO_4 , a qual tem por objetivo oxidar a matéria orgânica presente na amostra^[20]. Sílica desativada com 10% de água foi utilizada para limpeza na extração de filtros UV em sedimentos, pois foi observado que os analitos ficaram retidos na sílica ativada (provavelmente devido a fortes interações por ligações de hidrogênio)^[50]. Já em lodo de ETE foi empregado PSA como sorvente de limpeza^[11]. Florisil também pode ser empregado na etapa de limpeza durante a extração de compostos fenólicos^[43,49]. Sulfato de sódio anidro foi utilizado na etapa de limpeza para determinação de inseticidas^[44,47], agrotóxicos organofosforados^[45] e piretróides^[19] em amostras de solos. Em amostras de lodo de ETE foi empregado C18 e sulfato de sódio anidro para determinação de agrotóxicos organoclorados^[22] bem como para determinação de triazinas em solo^[52].

Como solvente de eluição, a mistura de acetonitrila e metanol (90:10, v/v) tem sido utilizada^[46,47]. Alberio et al.^[46] desenvolveram um método para a extração de hormônios de 2 g de amostra de lodo homogeneizada com 1 g de C18, onde foram obtidas recuperações entre 80 e 110%, com RSDs menores que 9%. No estudo realizado por Ettiene et al.^[47], foi observado que embora o uso de metanol fosse adequado para a maioria dos inseticidas em estudo, o metabólito ácido 6-cloronicotínico (6-CNA), obteve um aumento significativo de recuperação quando empregada a mistura de acetonitrila e metanol (90:10, v/v).

Acetonitrila mostrou-se um solvente de eluição adequado para a extração de compostos fenólicos em lodo de ETE e sedimentos^[43], bem como de parabenos e alquilfenóis em solo^[49]. Acetato de etila foi utilizado para extração de filtros UV em sedimento^[11] e metanol para cloranfenicol^[51] e triazinas^[52] em solos. Também foram

Tabela 2 Aplicações da MSPD em amostras de solo, sedimentos e lodos de ETE.

Amostra	Análitos	Sorbente (massa de amostra: massa de sorbente, m/m)	Limpeza	Solvente	Técnica de determinação	Recuperação	
						(RSD) %	ME (%)
lodo de ETE	7 parabenos e 2 metabólitos clorados	C18 (1:2)	Florisil	acetato de etila e metanol (90:10, v/v)	GC-MS/MS	80-125 (3-12)	53
lodo de ETE	9 filtros UV (benzotriazóis)	terra diatomácea (1:4)	PSA	acetato de etila	GC-MS	70-111 (1-13)	11
lodo de ETE	16 agrotóxicos organoclorados	Alumina (2:3)	C18 e Na ₂ SO ₄ anidro	diclorometano	GC-MS	86-104 (1-8)	22
lodo e sedimentos	triclosan e metiltriclosan	terra diatomácea (1:2)	Sílica impregnada com H ₂ SO ₄ 15%	diclorometano	GC-MS	86-113 (2-13)	20
sedimento	5 alquilfenóis	C8 (1:4)	Alumina ácida	metanol e acetona (1:1, v/v)	UHPLC-MS/MS	44-102 (<14)	41
sedimentos	6 filtros UV (benzotriazóis)	terra diatomácea (1:2)	Sílica (desativada com 10% H ₂ O purificada)	diclorometano	GC-MS/MS	79-110 (2-14)	50
sedimentos	12 fármacos	C18 (1:4)	-	acetoneitrila e ácido oxálico 5% (6:4, v/v)	LC-MS/MS	30-130 (<29)	48
solo	4 inseticidas	C18 (1:1)	Na ₂ SO ₄ anidro	acetoneitrila e metanol (90:10, v/v)	MEKC	63-99 (<3,5)	47
solo	7 parabenos e 2 alquilfenóis	C18 (1:1)	Florisil	acetoneitrila	GC-MS	92-109 (<8)	49
solo	3 piretróides	Sílica (1:3)	Na ₂ SO ₄ anidro	acetona	GC-ECD	84-98 (<7,3)	19
solo	clorantfenicol	MIP (1:2)	-	metanol	LC-MS/MS	87-93 (3-8)	51
solo	6 triazinas	MIP (1:1)	C18 e Na ₂ SO ₄ anidro	metanol	MEKC	61-96 (1-5)	52
solo tratado com lodo de ETE	10 hormônios sexuais sintéticos e naturais	C18 (1:2)	-	acetoneitrila e metanol (90:10, v/v)	GC-MS/MS	80-110 (5-8)	46

empregadas as misturas de metanol e acetona (1:1, v/v) para determinação de hormônios em sedimentos^[41].

Diclorometano foi empregado para a extração de triclosan e metiltriclosan em lodo e sedimentos^[20]. Para extração de filtros UV em sedimentos foi avaliado o uso de acetato de etila, diclorometano e a mistura de hexano e diclorometano (1:1, v/v) e foi observado que as maiores recuperações foram obtidas quando diclorometano foi utilizado^[50]. Em estudo realizado por Shen et al.^[45] para determinação de agrotóxicos organofosforados em solo, os autores avaliaram o uso de acetato de etila e diclorometano como solvente de eluição e foi observada uma maior extração dos componentes presentes na matriz quando utilizando acetato de etila. A eluição de agrotóxicos organoclorados empregando diclorometano foi realizada em banho de ultrassom e observou-se um aumento de 13 a 28% na recuperação dos analitos^[22].

Já no estudo realizado por Pavlović et al.^[48], foram extraídos fármacos em sedimentos empregando a mistura de acetonitrila e água (6:4, v/v), a qual forneceu as maiores recuperações (37 a 115%) com RSDs menores que 15%. No entanto, a roxitromicina apresentou baixa eficiência de extração e as flouroquinolonas não foram extraídas. O aumento na eficiência de extração para estes compostos, principalmente para a roxitromicina e febantel, foi obtido quando 5% (v/v) de ácido oxálico foi adicionado para a eluição.

Para a extração de piretróides em solo, as melhores recuperações foram obtidas empregando a mistura de acetona e hexano (2:8, v/v). No entanto, o cromatograma obtido indicou que muitos interferentes presentes na matriz foram eluídos simultaneamente. Sendo assim, os autores avaliaram apenas acetona como solvente de eluição, onde também foram obtidos valores de

recuperação dentro dos níveis aceitáveis, e com extratos mais limpos, sendo este, o solvente selecionado^[19].

No trabalho desenvolvido por Alberio et al.^[53] foram testados diclorometano, metanol, acetato de etila e a mistura metanol e acetato de etila como solventes de eluição para a extração de parabenos e metabólitos clorados em lodo de ETE. A mistura acetato de etila e metanol (90:10, v/v), apresentou valores de recuperação maiores que 80% para todos os compostos. Portanto, esta mistura foi selecionada como solvente de eluição. Em relação aos suportes sólidos utilizados na etapa de limpeza, foram avaliados PSA, alumina e Florisil. O uso de PSA mostrou-se inadequado, uma vez que a recuperação de metabólitos clorados foi menor que 10%. No caso da alumina, os valores de recuperação para a maioria dos parabenos foram inferiores a 70%. Florisil foi o suporte sólido que forneceu, de um modo geral, os melhores resultados para todos os parabenos estudados e, por isso, foi escolhido para ser empregado na etapa de limpeza. O efeito do ultrassom na extração dos parabenos também foi avaliado, e a análise dos extratos mostrou que o uso do ultrassom foi considerado inadequado, pois as recuperações obtidas foram, em geral, superiores a 125%. Uma possível explicação seria o aumento de interferentes extraídos e, por isso, a extração foi realizada sem o auxílio de ultrassom.

Podemos observar em alguns trabalhos, a comparação da MSPD com outras técnicas de extração. Perez et al.^[49], realizaram um estudo comparativo entre a MSPD e a Extração Assistida por Micro-ondas (MAE, do inglês *Microwave Assisted Extraction*) para a extração de parabenos e alquilfenóis de amostras de solo. Os valores de LOQ foram menores para a MSPD (0,3-0,9 ng g⁻¹) quando comparada à MAE (1,3-3,7 ng g⁻¹). Além disso, os autores observaram que componentes presentes na matriz podem afetar forte-

mente o comportamento de parabenos e alquilfenóis na extração por MAE (recuperações entre 9 e 110%, com RSDs menores que 6%), quando comparada à MSPD (recuperações entre 90 e 107%, com RSDs menores que 8%).

A modificação na MSPD proposta para a determinação de agrotóxicos organofosforados em solos, foi a combinação com a extração sólido-líquido contínua, chamada de MMSPD (do inglês, *Modified Matrix Solid-Phase Dispersion*)^[45]. Esta técnica consistiu da dispersão da amostra de solo (10 g) com o suporte sólido (10 g de Florisil). Após esta etapa, a mistura homogeneizada foi transferida para um aparato para a extração dos analitos. Este aparato consiste em um balão de fundo redondo aquecido em banho-maria, contendo o solvente extrator (diclorometano). A circulação do solvente extrator fez com que o mesmo estivesse sempre em contato com a amostra, eluindo os analitos da matriz. Durante este processo, o sorvente atuou na etapa de limpeza, removendo interferentes que poderiam eluir com os analitos. Os autores compararam esta técnica com a MSPD tradicional e extração sólido-líquido contínua e observaram que a eluição realizada por refluxo de maneira contínua na MMSPD apresentou maiores valores de recuperação quando comparados com a eluição realizada na MSPD tradicional (92-98% para MMSPD e 25-73% para MSPD). Vale ressaltar que foi empregado o mesmo volume de solvente e o mesmo tempo de extração nas duas técnicas.

Para a determinação de piretróides em solos, foi proposto um método combinando a MSPD com UA-DLLME (do inglês, *Ultrasound-assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*). As amostras sólidas (0,1 g) foram homogeneizadas com 0,3 g de sílica e eluídas com 3 mL de acetona. O extrato da MSPD foi concentrado a 0,5 mL e juntamente com 50 µL de tetracloroetileno injetado em 5 mL de água. A DLLME foi empre-

gada para purificação e pré-concentração do extrato. Este método proporcionou recuperações entre 84 e 98%, com RSDs menores que 7%^[19].

3.3 MSPD em alimentos

Desde a sua descoberta, a MSPD tem ganhado uma vasta aplicação em matrizes alimentícias. No que diz respeito ao emprego da MSPD para extração de agrotóxicos e PPCPs em alimentos, aplicações recentes tem sido encontradas em amostras de frutas^[25,54-63], hortaliças^[14,60,64-66], cereais^[17,25,56,65], produtos lácteos^[12,67,68], ovo^[18,69], carne de frango^[9], e ração bovina^[16], conforme mostrado na Tabela 3. Dentre as técnicas mais utilizadas para quantificação desses compostos após extração por MSPD em alimentos, a LC-MS/MS^[12,14,17,18,55,59,60], e a GC-MS^[57,58,61,62,66,68,69] tem sido as mais utilizadas, além da GC-ECD^[16,25,64], LC-UV^[9,54,63], LC-DAD^[56,67] e CE-ECL^[65]. O emprego de técnicas cromatográficas muitas vezes exige uma etapa de limpeza dos extratos provenientes da MSPD, visando minimizar possíveis efeitos de matriz. Alguns autores têm utilizado entre 1,0 e 2,0 g de Florisil (ver Tabela 3) na parte inferior do cartucho, para a limpeza de amostras de azeitona^[55], ração bovina^[16], coco^[58] e ovo^[69], obtendo recuperações de 50-70%, >75%, 70-99% e 70-110%, respectivamente. Abhilash et al.^[25], desenvolveram um método para extração de isômeros do hexaclorociclohexano em frutas, legumes, trigo e plantas medicinais empregando a MSPD e determinação por GC-ECD. Neste trabalho foram utilizados como suporte sólido 0,5 g de florisil juntamente com 5,0 g de amostra e 10 mL de uma mistura de hexano e acetato de etila (70:30, v/v) como solvente de eluição. Como etapa de limpeza, 2,0 g de alumina neutra foram adicionados no cartucho. Embora o Florisil tenha sido utilizado como agente dispersante, neste trabalho os autores relatam que o Florisil tem a característica

Tabela 3 MSPD aplicada a extração de agrotóxicos e PPCPs em alimentos.

Amostra	Análitos	Sorbente (massa de amostra: massa de sorbente, m/m)	Limpeza	Solvente	Técnica de determinação	Recuperação (RSD) %	ME (%)	Ref.
água de coco	3 agrotóxicos	C18 (1:5)	-	acetoniitrila	LC-UV	74-116 (0,4-9)	1,2-1,25 ^a	54
alface	13 agrotóxicos, PPCPs, HPAs e estrógenos fenólicos	Florisil (1:2)	-	acetona e hexano (1:1, v/v)	GC-MS	31-117 (0,2-21)	-	66
arroz	agrotóxico (Imidacloprido)	MIP (1:2)	metanol e água (20:80, v/v)	metanol	LC-MS/MS	84-92 (4-7)	Supressão utilizando C18 como sorbente	17
arroz e vegetais	agrotóxicos (isoproturon, diuron e linuron)	C18 (1:2)	Alumina neutra	diclorometano	CE-ECL	87-103 (5-10)	-	65
azeitona	104 agrotóxicos multiclassés	Sílica funcionalizada com grupos aminopropílicos (1:2)	Florisil	acetoniitrila	LC-MS/MS	50-70 (3-19)	-69 a 379	55
banana	3 agrotóxicos	Sílica (2:1)	-	hexano e acetato de etila (1:4, v/v)	GC-MS	68-111 (7-20)	Valor de EM não informado	62
cebola	5 agrotóxicos	C18 (1:2)	-	acetoniitrila	LC-MS/MS	78-120 (1-20)	58-116	14
coco	8 agrotóxicos	C18 (1:2)	Florisil	acetoniitrila saturada com hexano	GC-MS	70-99 (3-15)	Valor de EM não informado	58
frango	cloridrato de clenbuterol	MIM (1:1)	Lavagem com água	acetoniitrila e ácido acético (95:5, v/v)	LC-UV	92-99 (3-4)	-	9
frutas	15 agrotóxicos	Terra diatomácea (1:1)	-	diclorometano	LC-MS/MS	71-125 (1-23)	-33 a 66	59
frutas	15 agrotóxicos organofosforados e 9 triazinas	C8 (1:1)	-	acetato de etila	GC-MS	73-115 (8-24)	-	57

^aValores maior que 1,0 indicam enriquecimento do sinal, e valor menores que 1 indicam um decréscimo.

Tabela 3 Continuação...

Amostra	Análitos	Sorbente (massa de amostra: massa de sorbente, m/m)	Limpeza	Solvente	Técnica de determinação	Recuperação (RSD) %	ME (%)	Ref.
frutas e hortaliças	9 agrotóxicos organofosforados	Nanotubos de carbono (1:2)	-	acetona e acetato de etila (1:1, v/v)	LC-MS/MS	71-103 (2-12)	-	60
frutas, cereais/farinha de trigo e suco de laranja	Linuron, diuron, DCPMU, DCPU e 3,4-DCA	Florisil (1:1)	-	metanol	LC-DAD	55-96 (5-15)	-	56
legumes, frutas, trigo, e plantas medicinais	4 agrotóxicos	Florisil (10:1)	Alumina neutra	hexano e acetato de etila (70:30, v/v)	GC-ECD	93-103 (5-10)	-	25
leite	8 antimicrobianos quinolonas	Areia (1:4)	-	água	LC-MS/MS	93-110 (4-10)	-	12
leite de ovelha	7 antibióticos macrolídeos	Areia do mar (1:4)	Lavagem com hexano	metanol e acetato de etila (1:1, v/v)	LC-DAD	72-97 (2-9)	-	67
manga e mamão	7 agrotóxicos	Silica (2:3)	-	acetato de etila e diclorometano (1:1, v/v)	GC-MS	80-146 (1-28)	Encontrou EM	61
ovo	7 quinolonas	Areia (1:4)	-	água acidificada com ácido fórmico 50 mmol l ⁻¹	LC-MS/MS	89-103 (8-13)	Encontrou supressão e enriquecimento de sinal	18
queijo, presunto e biota	Triclosan e metiltriclosan	Silica (1:3)	SiO ₂ -H ₂ SO ₄ (10% m/m)	diclorometano	GC-MS/MS	77-120 (4-12)	-	68
ração bovina	36 agrotóxicos multiclassas	Alumina (1:2)	Florisil	acetato de etila	GC- μ ECD	32-121 (0,2-16)	-	16
semente de lotus	36 agrotóxicos multiclassas	Florisil (1:2)	-	hexano e acetato de etila (4:1, v/v)	GC-ECD	71-102 (0,3-12)	87-105	64
tomate	Agrotóxicos (carbaril)	C18 (1:1)	-	acetato de etila	LC-UV	78-85	-	63

^aValores maior que 1,0 indicam enriquecimento do sinal, e valor menores que 1 indicam um decréscimo.

de reter espécies polares, eliminando interferências como pigmentos e clorofila, obtendo recuperações que variaram entre 93 e 103%, com RSDs menores que 10%. Da mesma forma, alumina neutra também tem sido utilizada na etapa de limpeza na MSPD, para extração de isoproturon, diuron e linuron de arroz e vegetais, com recuperações entre 87 e 103% e RSDs menores que 9%^[65]. Para a remoção de gordura de amostras de queijo, presunto e biota, 1,0 g de sílica com H₂SO₄ 10% (m/m) foi utilizado na etapa de limpeza durante a extração de triclosan e metiltriclosan com recuperações entre 77-120% e RSDs menores que 12%^[68]. Outra forma de limpeza é a utilização de uma etapa de lavagem para remoção de interferências que antecede a etapa de eluição. Como solventes de lavagem, água^[9], metanol 20% (v/v)^[17] e hexano^[67] têm sido utilizados em amostras de frango, arroz e leite de ovelha, respectivamente.

Rodrigues et al.^[14] compararam o uso de acetonitrila, metanol, acetato de etila e a mistura acetato de etila:metanol (4:1, v/v) para a eluição de 5 agrotóxicos de amostras de cebola, as quais foram maceradas com C18. Como pode ser observado na Figura 3, os solventes, acetato de etila e acetonitrila, apresentaram maior poder de eluição dos agrotóxicos. Embora as recuperações empregando acetato de etila tenham sido superiores (105 a 122%), os autores optaram por utilizar acetonitrila (84 a 108%), uma vez que este último apresentou melhor resolução cromatográfica quando comparado com o acetato de etila.

Como suporte sólido, a sílica funcionalizada com grupamentos C18^[14,54,57,58,63,65,69] e o Florisil^[56,64,66] tem sido os mais utilizados durante a etapa de dispersão em amostras de alimentos, em proporções que variam entre 1:1 e 1:5 entre massa de amostra e massa de suporte sólido. Suportes sólidos alternativos como terra diatomácea^[59],

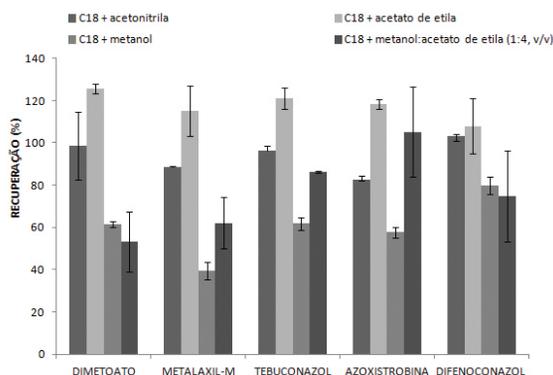


Figura 3 Recuperações dos agrotóxicos empregando diferentes solventes de eluição; 0,5 g de amostra de cebola; 1,0 g de C18 reutilizada; 1 h de tempo de interação; 5 min dispersão e 10,0 mL de solvente. As barras de erro indicam valores de RSD (Modificado de Rodrigues et al.^[14]).

microesferas impressas molecularmente (MIM, do inglês *Molecularly Imprinted Microspheres*)^[9], MIPs^[17], nanotubos de carbono^[60], sílica funcionalizada com grupamentos aminopropílicos^[55] e areia^[12,18,67] também tem sido utilizados. Embora a MSPD possua uma grande aplicação no preparo de amostras sólidas e semissólidas, Bogialli et al.^[12], desenvolveram um método para extração de antimicrobianos em leite bovino, utilizando 1,5 mL de amostra, 6,0 g de areia, 10 min de dispersão e água como solvente de eluição, com determinação por LC-MS/MS. Durante a etapa de eluição, a célula de extração foi inserida em um forno e a eluição foi realizada a 90 °C, obtendo recuperações que variaram entre 93 e 110%, com RSDs menores que 10%. Neste procedimento, os autores utilizaram um aquecimento durante a etapa de eluição, com o objetivo de diminuir a tensão superficial da água e, assim, melhorar as recuperações de analitos com baixa solubilidade em água. Por outro lado, o uso de água aquecida pode decompor alguns analitos e, por isso, foram avaliadas as temperaturas de 60, 90 e 120 °C. O aumento de 60 °C para 90 °C resultou em um aumento nas recuperações de 56-85% para 77-90%, para a maioria dos analitos. Entretanto,

a 120 °C foi observada uma diminuição na recuperação (53-76%) para todos os analitos. Da mesma forma, Ramos et al.^[57], testaram a MSPD no formato tradicional (sem aquecimento), com aquecimento convencional, banho de ultrassom e um reator ultrassônico para auxiliar a extração dos analitos durante etapa de eluição para determinação de 15 agrotóxicos organofosforados e 9 triazinas em amostras de frutas, com determinação por GC-MS. Durante o preparo da amostra, foram utilizados 700 mg de amostra, 700 mg de C8 (suporte sólido) e 700 µL de acetato de etila como solvente de eluição. Entre os três métodos de eluição testados, a MSPD assistida por ultrassom (UA-MSPD), utilizando reator ultrassônico, apresentou a melhor faixa de recuperação, entre 73 e 115%, com RSDs menores que 24%. De forma geral, a UA-MSPD mostrou uma melhor eficiência comparada aos outros métodos testados, mostrando que o uso do ultrassom pode ser uma alternativa interessante para ser utilizada juntamente com a MSPD para outras aplicações.

3.4 MSPD aplicada à extração de compostos inorgânicos e organometálicos

Desde o primeiro trabalho desenvolvido por Barker et al. em 1989^[4], a MSPD tem sido aplicada à extração de um grande número de compostos orgânicos em diferentes tipos de matrizes sólidas e semissólidas. Recentemente, a MSPD também tem ganhado algumas aplicações na extração de compostos inorgânicos e organometálicos, principalmente no que diz respeito à análise de especiação. O primeiro trabalho a utilizar a MSPD para extração de espécies inorgânicas e organometálicas foi o trabalho desenvolvido por Moreda-Piñeiro et al. em 2008^[70]. Neste trabalho, os autores desenvolveram um método para extração de As(III), As(V), ácido monometilarsênico (MMA), ácido dimetilarsônico (DMA),

arsenobetaína (AsB) e arsenocolina (AsC) em peixes e frutos do mar empregando a MSPD e determinação por Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (LC-ICP-MS). Os melhores resultados foram obtidos utilizando 0,25 g de amostra, 1,75 g de terra diatomácea, metanol 50% (v/v) como solvente de eluição, eluição em cartuchos empacotados com a mistura, nos quais foram previamente adicionados 2 g de C18 para ser utilizado como uma etapa de limpeza simultaneamente à etapa de eluição. O método foi aplicado em materiais de referência (CRMs, do inglês *Certificate Reference Materials*) de tecido de atum (BCR-627) e músculo de peixe (DORM-2). Quando aplicado ao BCR-627, o método apresentou 95, 100 e 105% de concordância com os valores certificados para as espécies AsB, DMA e As(III), respectivamente. Para o DORM-2, o método apresentou 99% de concordância para a espécie AsB, com RSDs menores que 9%.

Este mesmo método também foi aplicado pelos mesmos autores para o estudo da biodisponibilidade das mesmas espécies citadas anteriormente, presentes em amostras de frutos do mar, através do método de digestão *in vitro*^[71].

Recentemente, Duarte et al.^[72] desenvolveram um método para extração das espécies CH_3Hg^+ e Hg^{2+} em tecidos de peixe empregando a MSPD com determinação por GC-MS. Neste trabalho, foram utilizados 0,5 g de sílica como suporte sólido e 0,2 g de amostra. A etapa de eluição/extração foi feita de forma alternativa, onde a mistura, após maceração, foi transferida para tubos de centrifuga, no qual foram adicionados 5,0 mL de uma mistura de HCl 4,2 mol L^{-1} e NaCl 0,5 mol L^{-1} , seguido de agitação em vortex por 1 min e centrifugação por 10 min a 3000 rpm. Esta modificação no método trouxe vantagens como rapidez e simplicidade quando

comparado com métodos que utilizam extrações assistidas por ultrassom^[73] e radiação micro-ondas^[74] para extração de espécies de mercúrio em tecidos de peixe. Além disso, a substituição da etapa de eluição em cartuchos eliminou a possibilidade de formação de caminhos preferenciais e a necessidade da utilização de *manifolds* e bombas de vácuo durante a extração, tornando o método relativamente mais rápido e simples. O método foi aplicado em materiais de referência de fígado (DOLT-3) e músculo (DORM-2) de peixe, apresentando concordâncias em torno de 99% para ambas as espécies de mercúrio, com RSDs menores que 9%. Neste trabalho, também foi observado um efeito de matriz de 43% (CH_3Hg^+) e 16% (Hg^{2+}) quando comparadas curvas analíticas preparadas em solução aquosa e utilizando o extrato proveniente da MSPD e, por isso, a quantificação foi feita através de curvas analíticas preparadas no extrato^[72]. Cabe ressaltar, que foram encontrados apenas os três trabalhos citados anteriormente, que empregaram a MSPD para análise de especiação até o momento. No entanto, Martínez-Fernández et al.^[75] propuseram uma modificação no protocolo BCR EUR 14763 EM, da Comunidade Bureau de Referência da União Europeia, o qual é utilizado para o fracionamento de metais em sedimento. Com o objetivo de tornar o método mais simples e rápido, os autores propuseram a inserção da MSPD no protocolo para a extração sequencial de Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Sr e Zn em 3 estágios, visando extrair os metais nas frações solúvel (1º estágio), redutível (2º estágio) e oxidável (3º estágio), com determinação por ICP-MS. Para a MSPD, foram utilizados 0,5 g de amostra, 1,0 g de areia do mar (suporte sólido) e 5 min de dispersão, utilizando o método tradicional de eluição. Como solventes de eluição, foram utilizados ácido acético 0,11 mol L⁻¹ (1º estágio), cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ acidificado a pH 2,0

(2º estágio) e H₂O₂ 8,8 mol L⁻¹ e acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹ (3º estágio). O método foi aplicado em CRMs de sedimento (CRM 601 e CRM 701) e boas concordâncias com valores certificados foram obtidas, exceto para a fração redutível (2º estágio), com RSDs menores que 10%.

Estes trabalhos abriram um importante precedente para a utilização da MSPD no preparo de amostras visando à determinação de compostos inorgânicos e organometálicos, onde até então, só havia aplicações para extração de compostos orgânicos. A utilização de solventes de eluição/extração adequados, como soluções aquosas ácidas, alcalinas, salinas ou através do uso de complexantes, aplicados à MSPD, pode ser uma interessante alternativa para a extração destes compostos, mas ainda existem poucos trabalhos relatados na literatura.

4 Conclusões e perspectivas

A técnica de MSPD apresenta uma aplicação direta para a extração de agrotóxicos e PPCPs de amostras sólidas, semissólidas e viscosas, na qual ocorre a ruptura e dispersão da amostra sobre um suporte sólido o qual é usado como recheio de uma coluna formando uma fase cromatográfica única que é eluída com o solvente adequado.

A partir desta revisão, fica evidente que a aplicação da MSPD, desde o primeiro trabalho, para a extração de agrotóxicos e PPCPs de matrizes complexas, apresenta vantagens como rapidez e baixo custo. Algumas modificações, como o uso de suportes sólidos alternativos tanto na etapa de dispersão quanto na etapa de limpeza têm proporcionado melhorias na eficiência de extração e limpeza da amostra. Estas modificações tiveram como objetivo garantir a eficiência da extração, diminuir o número de interferentes, dar mais rapidez e aumentar a precisão da técnica.

Com relação à determinação de compostos inorgânicos e organometálicos, os poucos e pioneiros trabalhos demonstraram uma nova aplicação para extração destas classes de compostos, a qual representa ser uma alternativa interessante.

As desvantagens da técnica continuam sendo a manipulação da amostra, o grande número de variáveis a serem otimizadas e a dificuldade de automação. Essas desvantagens vêm sendo contornadas em alguns trabalhos, e, por exemplo, o uso de ferramentas relacionadas com a estatística multivariada tem auxiliado no sentido de extrair o maior número de informações com o menor número de experimento e com maior rapidez. Além disso, o uso do vortex ao invés da etapa de eluição (*vortex-assisted*) possibilitou a diminuição no tempo de eluição e a melhoria da repetibilidade, uma vez que a etapa de empacotamento possui influência significativa na precisão do método.

As perspectivas em relação à técnica podem ser bastante otimistas, no que diz respeito à obtenção de resultados satisfatórios na extração de um número cada vez maior de agrotóxicos e PPCPs em diferentes tipos de amostras complexas, uma vez que este método tem sido bem sucedido na extração destes compostos em matrizes bem diversas como frutas, algas, vegetais, cereais, ovos, leite, entre outros.

Além disso, cabe ressaltar a versatilidade da técnica quando aplicada à determinação de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. Esta versatilidade é bastante importante, principalmente no que diz respeito ao grande número de novos resíduos e contaminantes, o que, conseqüentemente tem gerado uma crescente demanda para o desenvolvimento de novos métodos.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências brasileiras CAPES, CNPq, e FURG pelo apoio financeiro e bolsas concedidas, e ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL), em especial ao doutorando Msc. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Parte deste estudo foi financiada pelo projeto CNPq/CAPES (processo nº 552318/2011-6), FAPERGS (processo nº 11/0816-3), CAPES/PNPD (processo nº 3038.028239/2009-69). E.G. Primel recebe uma bolsa de produtividade em pesquisa financiada pelo CNPq (DT 310517/2012-5).

Referências

- 1 Environmental Protection Agency - EPA. *Pharmaceuticals and Personal Care Products as Pollutants (PPCPs)*. [cited 2013 Oct]. Available from: <http://www.epa.gov/ppcp/>.
- 2 Lanças FM. Avanços Recentes e Tendências Futuras das Técnicas de Separação: uma visão pessoal. *Scientia Chromatographica* 2008; 17-44.
- 3 Capriotti AL, Cavaliere C, Laganà A, Piovesana S, Samperi R. Recent trends in matrix solid-phase dispersion. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2013; 43(1):53-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.021>
- 4 Barker SA, Long AR, Short CR. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion. *Journal of Chromatography A* 1989; 475(2):353-361. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)89689-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(01)89689-8)
- 5 Barker SA. Matrix solid-phase dispersion. *Journal of Chromatography A* 2000; 885(1-2):115-127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00249-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00249-1)
- 6 Barker SA. Matrix solid phase dispersion (MSPD). *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 2007; 70(2):151-162. PMID:17107714. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.06.005>
- 7 Kristenson EM, Ramos L, Brinkman UAT. Recent advances in matrix solid-phase dispersion. *TrAC*

- Trends in Analytical Chemistry* 2006; 25(2):96-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2005.05.011>
- 8 Capriotti AL, Cavaliere C, Giansanti P, Gubbiotti R, Samperi R, Laganà A. Recent developments in matrix solid-phase dispersion extraction. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217(16):2521-2532. PMID:20116066. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.030>
 - 9 Qiao F, Du J. Rapid screening of clenbuterol hydrochloride in chicken samples by molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion coupled with liquid chromatography. *Journal of Chromatography B* 2013; 923-924:136-140. PMID:23500358. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.02.016>
 - 10 Su R, Wang X, Xu X, Wang Z, Li D, Zhao X, et al. Application of multiwall carbon nanotubes-based matrix solid phase dispersion extraction for determination of hormones in butter by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2011; 1218(31):5047-5054. PMID:21676404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.088>
 - 11 Casado J, Rodríguez I, Carpinteiro I, Ramil M, Cela R. Gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in sludge samples. *Journal of Chromatography A* 2013; 126-132. PMID:23608406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.03.050>
 - 12 Bogialli S, D'Ascenzo G, Di Corcia A, Lagana A, Nicolardi S. A simple and rapid assay based on hot water extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for monitoring quinolone residues in bovine milk. *Food Chemistry* 2008; 108(1):354-360. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.044>
 - 13 Caldas SS, Bolzan CM, Menezes EJD, Escarrone ALV, Martins CDMG, Bianchini A, et al. A vortex-assisted MSPD method for the extraction of pesticide residues from fish liver and crab hepatopancreas with determination by GC-MS. *Talanta* 2013; 112:63-68. PMID:23708538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.054>
 - 14 Rodrigues SA, Caldas SS, Primel EG. A simple; efficient and environmentally friendly method for the extraction of pesticides from onion by matrix solid-phase dispersion with liquid chromatography-tandem mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta* 2010; 678(1):82-89. PMID:20869508. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2010.08.026>
 - 15 Cheng J, Liu M, Yu Y, Wang X, Zhang H, Ding L, et al. Determination of pyrethroids in porcine tissues by matrix solid-phase dispersion extraction and high-performance liquid chromatography. *Meat Science* 2009; 82(4):407-412. PMID:20416606. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2008.09.011>
 - 16 Fernandez-Alvarez M, Llompart M, Lamas JP, Lores M, Garcia-Jares C, Cela R, et al. Development of a matrix solid-phase dispersion method for the simultaneous determination of pyrethroid and organochlorinated pesticides in cattle feed. *Journal of Chromatography A* 2009; 1216(14):2832-2842. PMID:18952214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.026>
 - 17 Chen L, Li B. Determination of imidacloprid in rice by molecularly imprinted-matrix solid-phase dispersion with liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 2012; 897:32-36. PMID:22534657. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.04.004>
 - 18 Bogialli S, D'Ascenzo G, Di Corcia A, Laganà A, Tramontana G. Simple assay for monitoring seven quinolone antibacterials in eggs: Extraction with hot water and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry: Laboratory validation in line with the European Union Commission Decision 657/2002/EC. *Journal of Chromatography A* 2009; 1216(5):794-800. PMID:19095237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.11.070>
 - 19 Wang H, Yan H, Qiao J. Miniaturized matrix solid-phase dispersion combined with ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of three pyrethroids in soil. *Journal of Separation Science* 2012; 35(2):292-298. PMID:22162219. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201100753>
 - 20 González-Mariño I, Rodríguez I, Quintana J, Cela R. Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of triclosan and methyl triclosan in sludge and sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2010; 398(5):2289-2297. PMID:20809191. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-4136-3>
 - 21 García-Rodríguez D, Cela-Torrijos R, Lorenzo-Ferreira RA, Carro-Díaz AM. Analysis of pesticide residues in seaweeds using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry detection. *Food Chemistry* 2012; 135(1):259-267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.088>

- 22 Sánchez-Brunete C, Miguel E, Tadeo JL. Determination of organochlorine pesticides in sewage sludge by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 2008; 74(5):1211-1217. PMID:18371771. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.08.025>
- 23 Wang S, Mu H, Bai Y, Zhang Y, Liu H. Multiresidue determination of fluoroquinolones, organophosphorus and N-methyl carbamates simultaneously in porcine tissue using MSPD and HPLC–DAD. *Journal of Chromatography B* 2009; 877(27):2961-2966. PMID:19646932. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.07.011>
- 24 Gutiérrez Valencia TM, García de Llasera MP. Determination of organophosphorus pesticides in bovine tissue by an on-line coupled matrix solid-phase dispersion–solid phase extraction–high performance liquid chromatography with diode array detection method. *Journal of Chromatography A* 2011; 1218(39):6869-6877. PMID:21872255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.08.011>
- 25 Abhilash PC, Singh V, Singh N. Simplified determination of combined residues of lindane and other HCH isomers in vegetables, fruits, wheat, pulses and medicinal plants by matrix solid-phase dispersion (MSPD) followed by GC–ECD. *Food Chemistry* 2009; 113(1):267-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.004>
- 26 Vazquez-Quintal P, Muñoz-Rodríguez D, Medina-Peralta S, Moguel-Ordóñez Y. Extraction of Organochlorine Pesticides from Bee Pollen by Matrix Solid-Phase Dispersion: Recovery Evaluation by GC–MS and Method Validation. *Chromatographia* 2012; 75(15-16):923-930. <http://dx.doi.org/10.1007/s10337-012-2272-y>
- 27 Rallis GN, Sakkas VA, Boumba VA, Vougiouklakis T, Albanis TA. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in post-mortem human lung by matrix solid-phase dispersion with the aid of response surface methodology and desirability function. *Journal of Chromatography A* 2012; 1227:1-9. PMID:22265777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.12.083>
- 28 Totti S, Fernández M, Ghini S, Picó Y, Fini F, Mañes J, et al. Application of matrix solid phase dispersion to the determination of imidacloprid, carbaryl, aldicarb, and their main metabolites in honeybees by liquid chromatography–mass spectrometry detection. *Talanta* 2006; 69(3):724-729. PMID:18970629. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.11.012>
- 29 Yu H, Mu H, Hu YM. Determination of fluoroquinolones, sulfonamides, and tetracyclines multiresidues simultaneously in porcine tissue by MSPD and HPLC–DAD. *Journal of Pharmaceutical Analysis* 2012; 2(1):76-81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpha.2011.09.007>
- 30 Lu Y, Shen Q, Dai Z, Zhang H, Wang H. Development of an on-line matrix solid-phase dispersion/fast liquid chromatography/tandem mass spectrometry system for the rapid and simultaneous determination of 13 sulfonamides in grass carp tissues. *Journal of Chromatography A* 2011; 1218(7):929-937. PMID:21215404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.064>
- 31 Souza MRR, Moreira CO, De Lima TG, Aquino A, Dórea HS. Validation of a matrix solid phase dispersion (MSPD) technique for determination of pesticides in lyophilized eggs of the chicken *Gallus gallus domesticus*. *Microchemical Journal* 2013; 110:395-401. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.05.001>
- 32 Míguez-Framil M, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P, Álvarez-Freire I, Tabernero MJ, Bermejo AM. Matrix solid-phase dispersion on column clean-up/pre-concentration as a novel approach for fast isolation of abuse drugs from human hair. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217(41):6342-6349. PMID:20817166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.08.034>
- 33 Martín-Esteban A. Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2013; 45:169-181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.023>
- 34 Qiao F, Sun H. Simultaneous extraction of enrofloxacin and ciprofloxacin from chicken tissue by molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2010; 53(3):795-798. PMID:20619993. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2010.06.008>
- 35 Qiao F, Yan H. Simultaneous analysis of fluoroquinolones and xanthine derivatives in serum by molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion coupled with liquid chromatography. *Journal of Chromatography B* 2011; 879(30):3551-3555. PMID:21978534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.09.040>
- 36 Sun H, Qiao F, Liu G, Liang S. Simultaneous isolation of six fluoroquinolones in serum samples by

- selective molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion. *Analytica Chimica Acta* 2008; 625(2):154-159. PMID:18724989. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.025>
- 37 Carro AM, Lorenzo RA, Fernández F, Rodil R, Cela R. Multi-residue screening of chlorinated and brominated compounds from aquaculture samples using matrix solid-phase dispersion—gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2005; 1071(1-2):93-98. PMID:15865179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.005>
- 38 Moliner-Martinez Y, Campíns-Falcó P, Molins-Legua C, Segovia-Martínez L, Seco-Torrecillas A. Miniaturized matrix solid phase dispersion procedure and solid phase microextraction for the analysis of organochlorinated pesticides and polybrominated diphenylethers in biota samples by gas chromatography electron capture detection. *Journal of Chromatography A* 2009; 1216(39). PMID:19709665. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.08.021>
- 39 Barriada-Pereira M, Gonzalez-Castro MJ, Muniategui-Lorenzo S, Lopez-Maha P, Prada-Rodriguez D. Sample preparation based on matrix solid-phase dispersion and solid-phase extraction cleanup for the determination of organochlorine pesticides in fish. *Journal of AOAC International* 2010; 93(3):992-998. PMID:20629405.
- 40 García de Llasera MP, Reyes-Reyes ML. A validated matrix solid-phase dispersion method for the extraction of organophosphorus pesticides from bovine samples. *Food Chemistry* 2009; 114(4):1510-1516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.006>
- 41 Chen WL, Wang GS, Gwo JC, Chen CY. Ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of feminizing chemicals in river water, sediment and tissue pretreated using disk-type solid-phase extraction and matrix solid-phase dispersion. *Talanta* 2012; 89:237-245. PMID:22284486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.020>
- 42 Zuloaga O, Navarro P, Bizkarguenaga E, Iparraguirre A, Vallejo A, Olivares M, et al. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review. *Analytica Chimica Acta* 2012; 736:7-29. PMID:22769001. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.016>
- 43 Blanco E, Casais MC, Mejuto MC, Cela R. Approaches for the Simultaneous Extraction of Tetrabromobisphenol A, Tetrachlorobisphenol A, and Related Phenolic Compounds from Sewage Sludge and Sediment Samples Based on Matrix Solid-Phase Dispersion. *Analytical Chemistry* 2006; 78(8):2772-2778. PMID:16615792. <http://dx.doi.org/10.1021/ac0522512>
- 44 Li ZY, Zhang ZC, Zhou QL, Gao RY, Wang QS. Fast and precise determination of phenthoate and its enantiomeric ratio in soil by the matrix solid-phase dispersion method and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 2002; 977(1):17-25. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01342-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01342-0)
- 45 Shen X, Cai J, Gao Y, Su Q. Determination of Organophosphorus Pesticides in Soil by MMSPD-GC-NPD and Confirmation by GC-MS. *Chromatographia* 2006; 64(1-2):71-77. <http://dx.doi.org/10.1365/s10337-006-0813-y>
- 46 Albero B, Sánchez-Brunete C, Miguel E, Pérez RA, Tadeo JL. Analysis of natural-occurring and synthetic sexual hormones in sludge-amended soils by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2013; 1283:39-45. PMID:23465128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.113>
- 47 Ettiene G, Bauza R, Plata MR, Contento AM, Ríos Á. Determination of neonicotinoid insecticides in environmental samples by micellar electrokinetic chromatography using solid-phase treatments. *Electrophoresis* 2012; 33(19-20):2969-2977. PMID:22997021. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.201200241>
- 48 Pavlović DM, Pinušić T, Periša M, Babić S. Optimization of matrix solid-phase dispersion for liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis of 12 pharmaceuticals in sediments. *Journal of Chromatography A* 2012; 1-15. PMID:22939206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.025>
- 49 Pérez R, Albero B, Miguel E, Sánchez-Brunete C. Determination of parabens and endocrine-disrupting alkylphenols in soil by gas chromatography–mass spectrometry following matrix solid-phase dispersion or in-column microwave-assisted extraction: a comparative study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2012; 402(7):2347-2357. PMID:21792551. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-5248-0>
- 50 Carpinteiro I, Abuín B, Ramil M, Rodríguez I, Cela R. Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the

- determination of benzotriazole UV absorbers in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2012; 402(1):519-527. PMID:21910012. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-5386-4>
- 51 Wang T, Tong J, Sun M, Chen L. Fast and selective extraction of chloramphenicol from soil by matrix solid-phase dispersion using molecularly imprinted polymer as dispersant. *Journal of Separation Science* 2011; 34(15):1886-1892. PMID:21674791. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201100046>
- 52 Wen Y, Chen L, Li J, Ma Y, Xu S, Zhang Z, et al. Molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion coupled to micellar electrokinetic chromatography for simultaneous determination of triazines in soil, fruit, and vegetable samples. *Electrophoresis* 2012; 33(15):2454-2463. PMID:22887168. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.201100612>
- 53 Albero B, Pérez RA, Sánchez-Brunete C, Tadeo JL. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). *Journal of Hazardous Materials* 2012; 239:48-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.017>
- 54 Santos LFS, Souza NRS, Ferreira JA, Navickiene S. A reversed-phase high-performance liquid chromatography method combined with matrix solid-phase dispersion extraction for the determination of teflubenzuron, lufenuron and bifenthrin residues in lyophilized coconut water. *Journal of Food Composition and Analysis* 2012; 26(1-2):183-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2012.03.007>
- 55 Gilbert-López B, García-Reyes JF, Lozano A, Fernández-Alba AR, Molina-Díaz A. Large-scale pesticide testing in olives by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry using two sample preparation methods based on matrix solid-phase dispersion and QuEChERS. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217(39):6022-6035. PMID:20728894. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.07.062>
- 56 Boti VI, Sakkas VA, Albanis TA. An experimental design approach employing artificial neural networks for the determination of potential endocrine disruptors in food using matrix solid-phase dispersion. *Journal of Chromatography A* 2009; 1216(9):1296-1304. PMID:19144345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.12.070>
- 57 Ramos JJ, Rial-Otero R, Ramos L, Capelo JL. Ultrasonic-assisted matrix solid-phase dispersion as an improved methodology for the determination of pesticides in fruits. *Journal of Chromatography A* 2008; 1212(1-2):145-149. PMID:18952216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.028>
- 58 Silva MGD, Aquino A, Dórea HS, Navickiene S. Simultaneous determination of eight pesticide residues in coconut using MSPD and GC/MS. *Talanta* 2008; 76(3). <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.018>
- 59 Radišić M, Vasiljević T, Dujaković N, Laušević M. Application of Matrix Solid-Phase Dispersion and Liquid Chromatography–Ion Trap Mass Spectrometry for the Analysis of Pesticide Residues in Fruits. *Food Analytical Methods* 2013; 6(2):648-657. <http://dx.doi.org/10.1007/s12161-012-9448-9>
- 60 Guan SX, Yu Z-G, Yu HN, Song CH, Song ZQ, Qin Z. Multi-Walled Carbon Nanotubes as Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction Adsorbent for Simultaneous Analysis of Residues of Nine Organophosphorus Pesticides in Fruit and Vegetables by Rapid Resolution LC–MS–MS. *Chromatographia* 2011; 73(1-2):33-41. <http://dx.doi.org/10.1007/s10337-010-1840-2>
- 61 Navickiene S, Aquino A, Bezerra DSS. A Matrix Solid-Phase Dispersion Method for the Extraction of Seven Pesticides from Mango and Papaya. *Journal of Chromatographic Science* 2010; 48(9):750-754. PMID:20875237. <http://dx.doi.org/10.1093/chromsci/48.9.750>
- 62 Aquino A, Navickiene S. MSPD Procedure for Determination of Carbofuran, Pyrimethanil and Tetraconazole Residues in Banana by GC–MS. *Chromatographia* 2009; 70(7-8):1265-1269. <http://dx.doi.org/10.1365/s10337-009-1324-4>
- 63 Caetano J, Machado SA. Determination of carbaryl in tomato “in natura” using an amperometric biosensor based on the inhibition of acetylcholinesterase activity. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2008; 129(1):40-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.098>
- 64 Miao Q, Kong W, Yang S, Yang M. Comparison of sample preparation methods combined with gas chromatography with electron-capture detection for the analysis of multipesticide residues in lotus seeds. *Journal of Separation Science* 2013; 36(12):2010-2019. PMID:23585417. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201300032>
- 65 Wang Y, Xiao L, Cheng M. Determination of phenylureas herbicides in food stuffs based on matrix solid-phase dispersion extraction and capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection. *Journal of Chromatography A* 2011;

- 1218(50):9115-9119. PMID:22078235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.048>
- 66 Calderón-Preciado D, Jiménez-Cartagena C, Peñuela G, Bayona JM. Development of an analytical procedure for the determination of emerging and priority organic pollutants in leafy vegetables by pressurized solvent extraction followed by GC-MS determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2009; 394(5):1319-1327. PMID:19225765. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-009-2669-0>
- 67 García-Mayor M, Gallego-Picó A, Garcinuño R, Fernández-Hernando P, Durand-Alegria J. Matrix solid-phase dispersion method for the determination of macrolide antibiotics in sheep's milk. *Food Chemistry* 2012; 134(1):553-558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.120>
- 68 Canosa P, Rodríguez I, Rubí E, Ramil M, Cela R. Simplified sample preparation method for triclosan and methyltriclosan determination in biota and foodstuff samples. *Journal of Chromatography A* 2008; 1188(2):132-139. PMID:18329035. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.064>
- 69 Bolaños PP, Frenich AG, Vidal J. Application of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in the quantification-confirmation of pesticides and polychlorinated biphenyls in eggs at trace levels. *Journal of Chromatography A* 2007; 1167(1):9-17. PMID:17764679. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.019>
- 70 Moreda-Piñeiro A, Peña-Vázquez E, Hermelo-Herbello P, Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro J, Alonso-Rodríguez E, et al. *Analytical Chemistry* 2008; 80(23):9272-9278.
- 71 Moreda-Piñeiro J, Alonso-Rodríguez E, Romarís-Hortas V, Moreda-Piñeiro A, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, et al. Assessment of the bioavailability of toxic and non-toxic arsenic species in seafood samples. *Food Chemistry* 2012; 130(3):552-560. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.071>
- 72 Duarte FA, Soares BM, Vieira AA, Pereira ER, Maciel JV, Caldas SS, et al. Assessment of Modified Matrix Solid-Phase Dispersion as Sample Preparation for the Determination of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} in Fish. *Analytical Chemistry* 2013; 85(10):5015-5022. PMID:23614538. <http://dx.doi.org/10.1021/ac4002436>
- 73 Santoyo MM, Figueroa JAL, Wrobel K, Wrobel K. Analytical speciation of mercury in fish tissues by reversed phase liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with Bi^{3+} as internal standard. *Talanta* 2009; 79(3):706-711. PMID:19576434. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.04.057>
- 74 Serafimovski I, Karadjova I, Stafilov T, Cvetković J. Determination of inorganic and methylmercury in fish by cold vapor atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal* 2008; 89(1):42-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2007.11.003>
- 75 Martínez-Fernández M, Barciela-Alonso MC, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P. Matrix solid phase dispersion-assisted BCR sequential extraction method for metal partitioning in surface estuarine sediments. *Talanta* 2011; 83(3):840-849. PMID:21147327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.035>

Recebido: 14/10/2013

Aceito: 19/11/2013