



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AMANDA FONSECA LOPES

**DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE DESCARGA DE BARREIRA DIELÉTRICA (BID):
UMA ABORDAGEM COMPARATIVA PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS E
OUTROS COMPOSTOS POR GC**

FORTALEZA

2021

AMANDA FONSECA LOPES

DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE DESCARGA DE BARREIRA DIELÉTRICA (BID):
UMA ABORDAGEM COMPARATIVA PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS E
OUTROS COMPOSTOS POR GC

Tese apresentada a coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L1d Lopes, Amanda Fonseca.

Detector de ionização de descarga de barreira dielétrica (BID) : uma abordagem comparativa para determinação de pesticidas e outros compostos por GC / Amanda Fonseca Lopes – 2021.

194 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

1. GC-BID. 2. Vegetais. 3. Sensibilidade. 4. Energia de ionização.. 5. DFT. I. Título.

CDD 540

AMANDA FONSECA LOPES

DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE DESCARGA DE BARREIRA DIELÉTRICA (BID):
UMA ABORDAGEM COMPARATIVA PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS E
OUTROS COMPOSTOS POR GC

Tese apresentada a coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 08/10/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Gisele Simone Lopes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Guilherme Julião Zocolo
Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA)

Prof. Dr. José Galberto Martins Da Costa
Universidade Regional do Cariri (URCA)

Prof. Dr. Raimundo Crisostomo Rabelo Neto
Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Agradeço a Deus por ter me guiado em todos os passos da minha vida e por ter me dado forças para seguir adiante, independentemente da grandeza ou dificuldade dos obstáculos que enfrentei durante essa jornada.

Ao meu pai, por todos os valiosos ensinamentos, que contribuíram para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje, por sempre ter priorizado, dentro de suas possibilidades os meus estudos, ter estado ao meu lado em todas as situações e por ter sonhado e vibrado comigo até aqui.

A minha irmã, Priscila, por também ter estado ao meu lado durante toda a minha vida, por todo carinho e ter me ajudado como pôde para que este sonho pudesse ser realizado.

Ao Marquinhos, por ter estado comigo do começo ao fim durante toda a minha trajetória na UFC, por todo o carinho, ter contribuído para que eu não desistisse em vários momentos e por ter me ajudado nas mais diversas situações.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo, por ter permitido que eu pudesse conhecer a Química Analítica sobre diferentes vertentes, por todos os valiosos ensinamentos, carinho, confiança e por não ter me deixado desistir em várias situações.

A todos os professores que tive na vida por terem contribuído para a minha formação, em especial ao Prof. Dr. Willame Bezerra, por todo apoio e torcida.

Ao Florêncio, pela amizade, ajuda com os cálculos teóricos e momentos de descontração.

Ao Ricardo Douglas pela amizade, apoio, carinho e ter me ajudado neste trabalho.

Ao meu primo, Kayron, pelo carinho, momentos de descontração e por ter me ajudado durante um período na execução deste trabalho.

A minha madrinha, Ana, pelo apoio, carinho e por ter torcido por mim em todas as situações.

Ao Hélio, por ter sido maravilhoso comigo desde sempre, pela amizade, carinho, apoio e ter me ajudado nas mais diversas situações para que esse trabalho desse certo.

A Rouse e a Juliene, pela amizade, apoio, carinho e por todas as comemorações da vida.

A Tatiana, por ter me ajudado em diversas situações, inclusive com escrita de artigo, tendo sido assídua a todo instante, não importando o dia da semana e até mesmo seu estado de saúde.

A todos os demais membros do laboratório de Análise de Traços (LAT), LANAGUA e LABPOA por todos os momentos de descontração e companheirismo.

Ao Danilo, por todo apoio, carinho, torcida e ser o melhor vizinho que eu poderia ter.

Aos meus amigos do IFCE, Dario e a Elenira, pela amizade, carinho e por todos os momentos de descontração que contribuíram para que eu me sentisse acolhida em Jaguaribe.

A FUNCAP, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

A Universidade Federal do Ceará (UFC), por ter sido a minha segunda casa durante todos esses anos e por ter me dado suporte para que eu pudesse evoluir intelectualmente ao longo destes anos.

A todos os funcionários da UFC, que contribuíram de forma direta ou indireta para que a minha passagem na instituição fosse a melhor possível.

A todos os brasileiros (as) que contribuíram para que eu pudesse ter acesso a uma educação de qualidade e pudesse realizar este sonho.

RESUMO

O detector de ionização de descarga de barreira dielétrica (BID), é um dos detectores mais recentes utilizado em cromatografia gasosa (GC). Ele chega a superar, em algumas situações, detectores bem estabelecidos como o TCD, FID e MS. O primeiro mapeamento das principais aplicações do BID foi realizado no presente trabalho e indicou a inexistência de estudos com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), pesticidas organofosforados (OPPs) e organoclorados (OCPs), além de várias vantagens do BID perante detectores clássicos como o FID e o TCD, principalmente para a determinação de compostos gasosos. Um estudo comparativo inédito entre BID e FID para a determinação de 30 compostos (HPAs, OPPs, OCPs e hidrocarbonetos alifáticos (HAs)) também foi realizado, na tentativa de contribuir para um melhor conhecimento das potencialidades do GC-BID. Dados de energia de ionização (EI) e energia do orbital HOMO (E_{HOMO}), obtidos por teoria da densidade funcional (DFT) foram utilizados para fins comparativos. O estudo revelou respostas superiores geradas pelo sistema BID em todas as situações, indicou a independência da resposta do BID com a massa molecular e que esta resposta é pouco afetada pela presença de heteroátomos e substituintes eletrofilicos, comparativamente ao FID. As maiores respostas do BID para HPAs, OPPs, OCPs e HAs também puderam ser justificadas em função dos menores valores de EI obtidos para todas as moléculas nas condições do BID. A EI foi o parâmetro que mais pareceu ter influenciado nas respostas dos dois detectores estudados, principalmente no caso do BID. Os HAs apresentaram melhor correspondência entre estes parâmetros e as respostas. É possível que outras condições, como a presença de coletores e amplificadores de sinal mais eficientes do que os contidos no sistema FID possam influenciar na resposta do BID. Este trabalho também explorou o desenvolvimento do primeiro método utilizando o GC-BID para a determinação de onze pesticidas OPPs e OCPs em vegetais (alface, tomate e pimentão). A avaliação das figuras de mérito para OPPs e OCPs indicou boa seletividade, ampla faixa linear, e aceitáveis valores de LD e LQ em várias situações. O método foi exato e preciso, principalmente a níveis mais altos de fortificação. O efeito matriz (EM) esteve presente em todos os pontos das curvas, principalmente em concentrações menores e valores acentuados foram encontrados para o metamidofos. EM positivo e negativo foram mais frequentes no pimentão e no

alface, respectivamente. Um estudo com amostras reais de alface, tomate e pimentão coletadas em cinco diferentes pontos de Fortaleza indicou a presença de picos com mesmo tempo de retenção que o etoprofós, α -endossulfan e profenofos em algumas amostras de alface e tomate. Isso evidencia a viabilidade do BID para a determinação de pesticidas nessas matrizes. Os estudos realizados aqui proporcionaram um melhor entendimento dos fatores associados ao poder de resposta do BID e indicam que ele pode ser uma interessante ferramenta para análises cromatográficas voltadas não apenas para a determinação de compostos gasosos, mas também para outros tipos, como OPPs e OCPs, que até então não haviam sido explorados com o BID.

Palavras-chave: GC-BID; vegetais; sensibilidade; energia de ionização; DFT; E_{HOMO} . QuEChERS; GC-FID.

ABSTRACT

The Dielectric Barrier Discharge (DBD) ionization detector is one of the latest detectors used in gas chromatography (GC). It outperforms well-established detectors such as the TCD, FID and MS in some situations. The first mapping of the main applications of the DBD was described in the present work and indicated the lack of studies with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organophosphorus (OPPs) and organochlorine (OCPs) pesticides. In addition, several advantages of the DBD over classical detectors such as FID and TCD, mainly for the determination of gaseous compounds. An unprecedented comparative study between DBD and FID for the determination of 30 compounds (PAHs, OPPs, OCPs and aliphatic hydrocarbons (HAs)) was also carried out, in an attempt to contribute to a better understanding of the potential of the GC-DBD. Ionization energy (EI) and HOMO orbital energy (E_{HOMO}) data obtained by density functional theory (DFT) were used for comparative purposes. The study revealed superior responses generated by the DBD system in all situations, indicated the independence of the DBD response with molecular mass and that this response is little affected by heteroatoms and electrophilic substituents, compared to FID. The highest responses obtained in the DBD for PAHs, OPPs, OCPs and HAs could also be explained by the lower EI values obtained for all molecules under the conditions of the DBD. The EI was the parameter that may have most influenced the responses of the two detectors studied, especially for the DBD. The HAs showed better correspondence between these parameters and the responses. It is possible that other conditions, such as the presence of more efficient signal collectors and amplifiers than those contained in the FID system, may influence the DBD response. This work also explored the development of the first method using the GC-DBD for the determination of eleven OPPs and OCPs pesticides in vegetables (lettuce, tomato and pepper). The evaluation of figures of merit for OPPs and OCPs indicated good selectivity, wide linear range, and acceptable LD and LQ values in various situations. The method was exact and precise, particularly at higher levels of fortification. The matrix effect (EM) was present at all points of the curves, mainly at lower concentrations and large values were found for methamidophos. Positive and negative EM were more frequent in bell pepper and lettuce, respectively. A study with real samples of lettuce, tomato and pepper collected at five different points in Fortaleza indicated the presence of peaks

with the same retention time as ethoprophos, α -endosulfan and profenofos in some samples of lettuce and tomato. This evidences the feasibility of the BID for the determination of pesticides in these matrices. The studies carried out here provided a better understanding of the factors associated with the power of response of the BID and indicate that it can be an interesting for chromatographic analyzes aimed not only at the determination of gaseous compounds, but also for others, such as OPPs and OCPs which until then had not been explored with the BID.

Keywords: GC-BID; vegetables; sensitivity; ionization energy; DFT; E_{HOMO} ; QuEChERS; Sensitivity; GC-FID.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso.....	4
Figura 2	– Esquema de um detector de ionização por chama-FID.....	11
Figura 3	– Esquema do detector de descarga de barreira dielétrica (BID). Ilustração completa do detector (A) e visualização de seus componentes em um corte seccional(B).....	13
Figura 4	– Processo de ionização de um analito (x) no sistema BID.....	14
Figura 5	– Número de publicações em relação aos compostos mais comumente estudados por GC-BID de 2012 a 2021.....	16
Figura 6	– Número de publicações versus análises mais comuns por ano.....	17
Figura 7	– Publicações envolvendo o BID durante o período de 2012 a 2021..	19
Figura 8	– Representação esquemática do método QuEChERS citrato modificado.....	41
Figura 9	– Cromatograma de uma solução mix composta pelos onze pesticidas estudados em acetonitrila a 10 mg L ⁻¹ , obtido no GC-BID.....	42
Figura 10	– Cromatogramas dos HPAs obtidos por GC-BID e GC-FID.....	47
Figura 11	– Cromatogramas dos OPPs obtidos por GC-BID e GC-FID.....	48
Figura 12	– Cromatogramas dos OCPs obtidos por GC-BID e GC-FID.....	48
Figura 13	– Estruturas dos HPAs (I); pesticidas OPPs (II) e pesticidas OCPs(III), estudados por GC-BID e GC-FID.....	50
Figura 14	– Respostas para os HPAs estudadas por BID (lilás) e no FID (amarelo).....	51
Figura 15	– Respostas para os OPPs estudadas por BID (lilás) e no FID (amarelo).....	52

Figura 16 – Respostas para os OCPs estudadas por BID (lilás) e no FID (amarelo).....	53
Figura 17 – Relação entre E_{HOMO} e EI disponíveis na literatura para HPAs.....	58
Figura 18 – Relação entre E_{HOMO} e EI (BID) para HPAs.....	59
Figura 19 – Relação entre E_{HOMO} e EI (FID) para HPAs.....	59
Figura 20 – Resposta em função da EI calculada sob as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas.....	61
Figura 21 – Relação entre EI e resposta (BID) para alguns HPAs.....	63
Figura 22 – Relação entre EI e resposta no BID (A) e no FID (B) para OPPs-B.....	63
Figura 23 – Relação entre EI e resposta no BID (A) e no FID (B) para OPPs-A..	64
Figura 24 – EI versus E_{HOMO} calculadas sob as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas.....	66
Figura 25 – Resposta versus E_{HOMO} calculada sobre as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas.....	68
Figura 26 – Respostas para HAs no BID (I) e no FID (II).....	71
Figura 27 – Relações obtidas para os HAs analisados no BID e no FID.....	72
Figura 28 – Cromatogramas do extrato do alface dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do alface (B), obtidos no GC-BID.....	74
Figura 29 – Cromatogramas do extrato do pimentão dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do pimentão (B), obtidos no GC-BID...	74
Figura 30 – Cromatogramas do extrato do tomate dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do tomate (B), obtidos no GC-BID.....	75
Figura 31 – Cromatograma do extrato do alface dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do alface (B) obtidos no GC-MS no modo TIC.....	76
Figura 32 – Cromatograma do extrato do pimentão dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do pimentão (B) obtidos no GC-MS no modo TIC.....	77
Figura 33 – Cromatograma do extrato do tomate dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do tomate (B) obtidos no GC-MS no modo TIC.....	77

Figura 34 – EM em cada ponto da curva para os pesticidas estudados em alface, tomate e pimentão, utilizando o GC-BID.....	80
Figura 35 – EM em cada ponto da curva para o metamidofós em alface, tomate e pimentão, utilizando o GC-BID.....	81
Figura 36 – Estudo da faixa linear dos pesticidas no extrato do alface feito por GC-BID.....	87
Figura 37 – Estudo da faixa linear dos pesticidas no extrato do tomate feito por GC-BID.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Exemplos de detectores comercialmente disponíveis para GC.....	7
Tabela 2	– Resposta gerada pelo FID em função do tipo de composto.....	10
Tabela 3	– Número de amostras analisadas e percentuais de amostras irregulares de acordo com os últimos relatórios PARA.....	24
Tabela 4	– Parâmetros físico-químicos dos compostos utilizados para o desenvolvimento do método.....	25
Tabela 5	– Valores de EI obtidos sob as condições do BID, do FID, variação entre BID e FID (ΔEI) e EI disponível na literatura.....	56
Tabela 6	– Faixa linear de trabalho, equação da reta e coeficiente de determinação (R^2) dos pesticidas nas três matrizes obtidos por GC-BID.....	82
Tabela 7	– Resultados do teste t para análise da significância dos parâmetros das curvas de calibração obtidas por GC-BID.....	84
Tabela 8	– Valores de LD e LQ obtidos para os pesticidas nas três matrizes estudadas por GC-BID.....	92
Tabela 9	– Valores médios de recuperação e desvios padrão relativo em função do nível de fortificação para cada amostra estudada no GC-BID.....	96
Tabela 10	– Resultados obtidos para a análise das amostras reais.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Coeficiente angular
A _M	Área do padrão obtida no extrato da matriz
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AchE	Acetilcolinesterase
b	Coeficiente linear
BID	Detector de ionização de descarga de barreira dielétrica (<i>Barrier Discharge Ionization Detector</i>)
°C	Grau Celsius
C _M	Concentração analisada
CV	Coeficiente de variação
C8	Octano
C10	Decano
C12	Dodecano
C14	Tetradecano
C16	Hexadecano
C18	Octadecano
C20	Eicosano
C22	Docosano
C24	Tetracosano
C26	Hexacosano
C28	Octacosano
DFT	Teoria da densidade funcional (<i>Density Functional Theory</i>)
DHID	Detector de ionização de descarga de hélio (<i>Helium Discharge Ionization Detector</i>)
DID	Detector de ionização de descarga (<i>Discharge ionization detector</i>)
DP	Desvio padrão
DPR	Desvio padrão relativo
dSPE	Dispersão de matriz em fase sólida (<i>Dispersive solid phase extraction</i>)

DT 50	Tempo de degradação típico
ECD	Detector de captura de elétrons (<i>Electron capture detector</i>)
E_{HOMO}	Energia do orbital HOMO
EI	Energia de ionização
EM	Efeito matriz
$E(\text{M}^+)$	Energia da espécie ionizada
$E(\text{M}^0)$	Energia da espécie neutra
FID	Detector de ionização em chama (<i>Flame ionization detector</i>)
FPD	Detector fotométrico de chama (<i>Flame photometric detector</i>)
FTIR	Espectrômetro fotométrico com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GC	Cromatografia gasosa (<i>Gas chromatography</i>)
GCB	Negro de carbono grafitizado (<i>Graphitized Carbon Black</i>)
GC-BID	Cromatografia gasosa acoplada ao Detector de ionização de descarga de barreira dielétrica
GC-FID	Cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chama
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
GC-PFPD	Cromatografia gasosa acoplada ao detector fotométrico de chama pulsada (<i>Pulsed Flame Photometric Detector</i>)
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HS	Extração por headspace (<i>Headspace extraction</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
kg	Quilograma
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
L	Litro
LD	Limite de detecção
LLE	Extração líquido-líquido
LMR	Limite máximo de resíduo
LQ	Limite de quantificação

LUMO	Orbital desocupado de menor energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MeCN	Acetonitrila
mg	miligrama
MgSO ₄	Sulfato de magnésio
min	Minuto
mL	mililitro
µL	Microlitro
MS	Espectrômetro de massas (<i>Mass spectrometer</i>)
NaCl	Cloreto de sódio
NPD	Detector de nitrogênio / fósforo (<i>Nitrogen phosphorus detector</i>)
OPPs	Pesticidas organofosforados (<i>Organophosphorus pesticides</i>)
OCPs	Pesticidas organoclorados (<i>Organochlorine pesticides</i>)
PARA	Programa de Análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos
PCM	Modelo de polarização contínua (<i>Polarization Continuum Model</i>)
PFPD	Detector fotométrico de chama pulsada (<i>Pulsed Flame Photometric Detector</i>)
PID	Detector de fotoionização (<i>Photoionization detector</i>)
PPDB	Pesticides properties database
PSA	Amina primária secundária (<i>Primare Secondary Amine</i>)
PV	Pressão de vapor
QuEChERS	Rápido, fácil, barato, eficiente, robusto e seguro (<i>Quick, easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>)
R	Fator de correlação
Rec (%)	Percentual de recuperação
rpm	Rotações por minuto
S _a	Desvio padrão do coeficiente angular
S _b	Desvio padrão do coeficiente linear
SPE	Extração em fase sólida (<i>Solid phase extraction</i>)
T _{cal,a}	Valor de t calculado para o coeficiente angular
T _{cal,b}	valor de t calculado para o coeficiente linear

TCD Detector de condutividade térmica (*Thermal conductivity detector*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Aspectos teóricos da cromatografia gasosa	3
1.2	Detectores utilizados em GC	5
1.2.1	<i>Detector de ionização em chama - Flame Ionization Detector (FID)</i>	10
1.2.2	<i>Espectrômetro de massa - Mass spectrometer (MS)</i>	11
1.2.3	<i>Detector de ionização de descarga de barreira dielétrica- Barrier Discharge Ionization Detector (BID)</i>	12
1.2.3.1	<i>O BID e suas vantagens perante outros detectores</i>	15
1.2.3.2	<i>Um breve relato dos estudos realizados com GC-BID</i>	18
1.3	Pesticidas organofosforados (OPPs) e organoclorados (OCPs)	22
1.4	A importância de métodos de preparo de amostra para a determinação de pesticidas em alimentos e o QuEChERS	26
1.5	Efeito matriz	27
1.5.1	<i>Validação de método</i>	29
1.5.2	<i>Uso do CG como ferramenta para a determinação de pesticidas em alimentos</i>	32
2	OBJETIVO GERAL	35
2.1	Objetivos específicos	35
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1	Instrumentação e reagentes	36
3.2	Estudo comparativo entre GC-BID e GC-FID	37
3.2.1	<i>Preparo das soluções</i>	37
3.2.2	<i>Análises no GC-BID e no GC-FID</i>	37
3.2.2.1	<i>Métodos utilizados no GC-BID e GC-FID</i>	37
3.2.2.2	<i>HPAs</i>	37
3.2.2.3	<i>OPPs</i>	38
3.2.2.4	<i>OCPs</i>	38
3.2.2.5	<i>HAs</i>	38
3.2.3	<i>Avaliação da resposta do BID e do FID</i>	39
3.2.4	<i>Estudo por density functional theory (DFT)</i>	39

3.3	Método para determinação de pesticidas.....	40
3.3.1	<i>Preparo das soluções estoque para análise no GC-BID.....</i>	40
3.3.1.1	<i>Preparo dos extratos das amostras de: alface, tomate e pimentão.</i>	40
3.3.1.2	<i>Otimização das condições cromatográficas para obtenção do método de determinação dos pesticidas de interesse.....</i>	42
3.3.2	<i>Estudo por sobreposição de matriz.....</i>	43
3.3.2.1	<i>Construção da curva de calibração no solvente.....</i>	43
3.3.2.2	<i>Construção da curva de calibração no extrato da matriz (alface, tomate e pimentão)</i>	43
3.4	Estudo das figuras de mérito.....	43
3.4.1	<i>Estudo de seletividade.....</i>	43
3.4.2	<i>Estudo da Linearidade.....</i>	44
3.4.3	<i>Estudo do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) ...</i>	45
3.4.4	<i>Estudo da exatidão e da precisão.....</i>	45
3.5	Coleta e análise das amostras reais por GC-BID.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	A influência da estrutura dos HPAs, OPPs e OCPs nas respostas do BID e do FID.....	47
4.2	A influência da energia de ionização (EI) para HPAs, OPPs e OCPs	55
4.3	A influência da energia do orbital HOMO (EHOMO) para HPAs, OPPs e OCPs.....	64
4.4	A influência da estrutura, EI e EHOMO nas respostas do BID e do FID para os HAs estudados.....	70
4.5	Método para determinação de multiresíduos de pesticidas OPPs e OCPs utilizando o BID.....	73
4.5.1	<i>Figuras de mérito.....</i>	73
4.5.1.1	<i>Seletividade.....</i>	73
4.5.1.2	<i>Efeito matriz.....</i>	79
4.5.1.3	<i>Linearidade.....</i>	81
4.5.1.4	<i>Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)</i>	91
4.5.1.5	<i>Exatidão e precisão.....</i>	95
4.5.2	<i>Amostras reais.....</i>	97
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	100

REFERÊNCIAS	102
ANEXO A - LMR SEGUNDO ALGUMAS LEGISLAÇÕES, LEVADOS EM CONSIDERAÇÃO PARA A DEFINIÇÃO DA FAIXA DE TRABALHO UTILIZADA.....	158
ANEXO B - GRAU DE SIMILARIDADE DOS COMPOSTOS NAS MATRIZES ESTUDADAS OBTIDOS A PARTIR DA BIBLIOTECA DO GC-MS.....	160
ANEXO C - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O METAMIDOFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	161
ANEXO D - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O ETOPROFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	162
ANEXO E - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O DIMETOATO (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	163
ANEXO F - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA A MALATIONA (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	164
ANEXO G - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O CLORPIRIFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	165
ANEXO H - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O FENTOATO (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	166
ANEXO I - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O α-ENDOSULFAN (A); ESPECTRO	

DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	167
ANEXO J - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O β-ENDOSULFAN (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	168
ANEXO K - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O PROFENOFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	169
ANEXO L - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA A ETIONA (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	170
ANEXO M - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O TRIAZOFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).....	171
ANEXO N - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS REAIS DE ALFACE EM COMPARAÇÃO COM UM CROMATOGRAMA DE REFERÊNCIA.....	172
ANEXO O - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS REAIS DE PIMENTÃO EM COMPARAÇÃO COM UM CROMATOGRAMA DE REFERÊNCIA.....	173
ANEXO P - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS REAIS DE TOMATE EM COMPARAÇÃO COM UM CROMATOGRAMA DE REFERÊNCIA.....	174

1 INTRODUÇÃO

Cromatografia gasosa – *gas chromatography* (GC) trata-se de uma poderosa e versátil ferramenta analítica, amplamente aplicada para separação e determinação de compostos voláteis, utilizando gás como fase móvel.¹⁻³ A utilização desta técnica para fins analíticos teve grande contribuição dos trabalhos de Archer J. P. Martin e Richard L. M. Synge, em 1941, que sugeriram a utilização da cromatografia gás-líquido (GLC) para a separação de compostos orgânicos voláteis e mais tarde, em 1951, com o trabalho de Archer J. P. Martin e Anthony T. James, que descreveram o primeiro cromatógrafo a gás e a determinação de uma mistura de ácidos graxos voláteis, utilizando um sistema simples, que dependia de uma coluna e identificação realizada por titulação.⁴⁻⁶

Hesse e colaboradores foram os primeiros a utilizar GC moderna, a qual é baseada na separação em fluxo contínuo de gás inerte para separar ácidos orgânicos voláteis.⁵ Eles também são responsáveis por fazer a primeira descrição correta do processo de separação cromatográfica utilizando gás inerte como fase móvel. Mais tarde, em 1954, foi disponibilizado no mercado o primeiro sistema instrumental para GC, constituído de um sistema de gases, sistema de injeção da amostra, coluna cromatográfica / forno e detector.⁷

Ao longo dos anos, diversas tecnologias têm sido acopladas a GC com a finalidade de melhorar os vários componentes do sistema e trazer maior poder de separação, identificação e resposta.⁸⁻¹⁰ Logo, o desenvolvimento de detectores modernos e sensíveis é fundamental para obtenção de sistemas cromatográficos mais eficientes e robustos.

Existem diversos detectores disponíveis no mercado, com diferentes formas de detecção, podendo atuar tanto como universais, os quais são capazes de detectar uma ampla variedade de moléculas, quanto como específicos, capazes de detectar somente grupos específicos de compostos. Como exemplo, podemos citar o Detector de condutividade térmica (TCD) e o Detector de ionização em chama (FID), como detectores universais, além do Detector de Nitrogênio e fósforo (NPD) e o detector de captura de elétrons (ECD), como detectores seletivos.^{2,10}

Dentre estes, o FID, relatado pela primeira vez em 1958, é um dos detectores universais mais bem estabelecidos e utilizados ao longo dos tempos pela comunidade científica,^{2,11} sendo considerado bastante interessante para análise de diversos tipos de compostos orgânicos, especialmente os hidrocarbonetos alifáticos, dada a sua alta sensibilidade para estes compostos. Este detector tem o princípio de funcionamento baseado na ionização da amostra por meio de uma chama de hidrogênio / ar, seguido da coleta dos íons gerados por um eletrodo coletor e conversão em sinal analítico.⁹

Além de sua característica considerada universal, outros fatores contribuíram para que o FID pudesse ser amplamente explorado, tais como o fato de ele ser considerado simples e possuir um alto e rápido poder de resposta, além de uma ampla faixa linear.^{6,9} Outro detector universal bastante interessante é o detector de ionização por descarga de barreira dielétrica (BID – *barrier discharge ionization detector*), o qual é um dos mais recentes detectores disponíveis no mercado para GC. O BID é descendente do Detector de Fotoionização (PID), fazendo parte da classe dos detectores de fotoionização.

Assim como o FID, o BID possui uma alta sensibilidade para hidrocarbonetos alifáticos. Entretanto, o BID é capaz de detectar compostos que não são sensíveis ao FID, tais como NO e CO₂, por exemplo. Além disso, investigações acerca do poder de atuação do BID ainda encontram-se em ascensão e voltadas principalmente para a determinação de compostos desta natureza.

Outro ponto interessante a ser destacado é existência de poucos trabalhos comparativos entre BID e FID que visem investigar os fatores relacionados ao poder de resposta destes detectores. Antoniadou, por exemplo, não explorou em sua publicação de 2019 compostos com baixo poder de resposta sob o FID, tais como pesticidas organofosforados (OPPs) e organoclorados (OCPs).¹²

Considerando a necessidade de contribuir para o melhor entendimento dos fatores relacionados ao poder de resposta do BID e de possibilitar novas formas de aplicação deste detector para a determinação de pesticidas, o presente trabalho traz descrito um estudo comparativo das respostas obtidas nos sistemas BID e o FID, para a determinação de quatro grupos diferentes de compostos: hidrocarbonetos alifáticos (HAs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), OPPs e OCPs. No presente

trabalho também encontra-se descrito o desenvolvimento e a avaliação de figuras de mérito de um método para determinação de onze pesticidas OPPs e OCPs.

1.1 Aspectos teóricos da cromatografia gasosa

GC é uma poderosa ferramenta utilizada para determinação de compostos voláteis e simivoláteis.^{3,13} A origem desta palavra advém do grego *χρώμα*: *chroma* e *γραφειν*: *grafein*, que significam “cor” e “escrita”, respectivamente.¹⁴ Essa técnica possui ampla aplicação em diversas áreas, como: indústria de medicamentos, cosméticos e ciências como a Química para separação e quantificação de componentes em misturas simples e complexas.¹¹

Existem dois processos de separação em GC, onde em um deles a fase móvel é um gás e a fase estacionária é um sólido e por esse motivo é chamada de *cromatografia gás-sólido*, enquanto que na outra situação a fase estacionária é um líquido, sendo neste caso denominada *cromatografia gás-líquido*.¹⁴ No que diz respeito a velocidade de análise, esta pode ser rápida-*Fast-GC*, muito rápida - *very fast GC* e ultrarrápida - *ultrafast GC*.^{14,15}

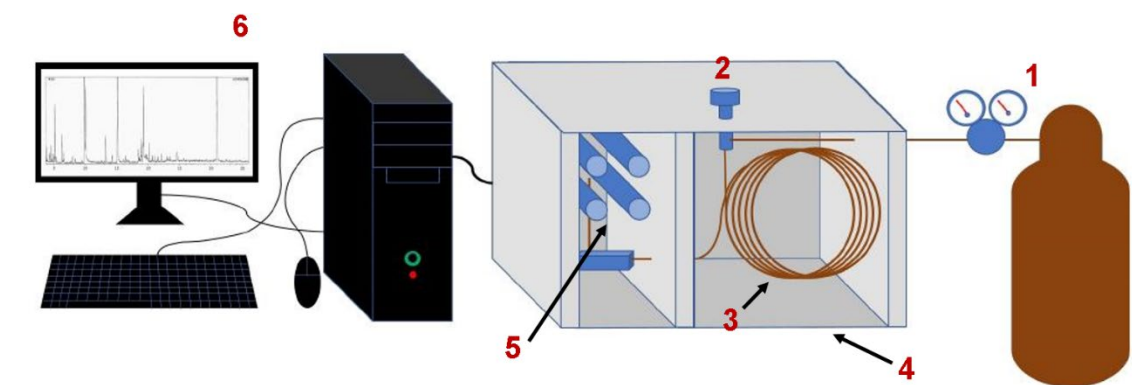
Além disso, quando o sistema é dotado de colunas capilares, as quais tem grande comprimento, pequenos diâmetros e fase líquida distribuída nas paredes de um tubo capilar, a técnica é dita “cromatografia gasosa de alta resolução”. Em contrapartida, quando se tem colunas empacotadas, as quais tem maiores diâmetros, em vez de colunas capilares, a nomenclatura correta a ser utilizada é “GC”.¹⁴

Coluna capilar com parede recoberta, coluna capilar com fase estacionária ligada à parede, coluna capilar com suporte recoberto e coluna capilar com camada porosa são os tipos mais comuns de colunas capilares disponíveis no mercado. Colunas capilares possuem várias vantagens, dentre elas maior eficiência, necessitam de menor quantidade de amostra (10-10⁶ ng) e maior estabilidade química do que as recheadas.¹⁴

Em GC, são utilizados os sistemas de cromatógrafos gasosos são compostos basicamente por: reservatório de gás e controle de vazão e pressão; um sistema de

injeção de amostra; coluna cromatográfica; forno da coluna; detector e um sistema de aquisição de dados (Figura 1).⁹

Figura 1- Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Reservatório de gás e controle de vazão e pressão (1); sistema de injeção de amostra (2); coluna cromatográfica (3); forno da coluna (4); detector (5) e sistema de aquisição de dados (6).

Nesse contexto, a amostra, que pode ser tanto gasosa, quanto volátil é introduzida no sistema de injeção de forma manual e ou automática, sendo sequencialmente direcionada para a coluna através do gás de arraste, que geralmente é inerte e de alta pureza (He, N₂ ou H₂).

A quantidade que é efetivamente levada a coluna depende do tipo de amostra. Logo, o modo *split* (onde apenas uma parte da mistura de gás de arraste + amostra injetada é levada à coluna) é frequentemente utilizada para amostras mais concentradas ou que possuam muitos interferentes. Todavia, para amostras que possuem o analito em níveis de traços, como pesticidas em hortaliças, é recomendada a utilização do modo de injeção *splitless*. Nessa situação, a válvula de divisão de fluxo fica fechada e toda a mistura (gás de arraste + conteúdo da injeção) é levado à coluna.^{14,16}

Ao chegar na coluna, a amostra deverá interagir tanto com a fase estacionária (que pode ser sólida ou possuir uma fase líquida depositada como um filme em um tubo fino de tamanho variável), quanto com uma fase móvel quimicamente inerte (gás de arraste).¹⁴ O grau de interação da amostra com a fase estacionária e o gás de arraste, utilizando isotermas ou uma programação de temperatura é que determina a eficiência de separação da amostra na coluna. Nesse sentido, a coluna apresenta um papel fundamental no sistema cromatográfico, sendo responsável por separar os compostos de interesse com boa resolução.¹¹

Em colunas polares, os componentes da amostra com pouca interação com a fase estacionária são eluídos mais rapidamente pelo gás de arraste até o detector, enquanto que os que interagem mais fortemente tendem a demorar mais tempo para alcançar o detector. Essa dinâmica de interação é que determina a posição dos picos de cada componente da amostra em um cromatograma. Em colunas apolares, a posição dos picos é determinada por meio de uma rampa de temperatura.¹⁴

Após sofrer separação na coluna, os componentes da amostra são direcionados ao sistema de detecção, o qual é responsável por registrar o sinal analítico correspondente a separação cromatográfica na forma de um cromatograma. O cromatograma é sequencialmente visualizado em um sistema de aquisição de dados, dando ao analista a possibilidade de realizar análises qualitativas ou quantitativas da amostra. Devido a isso, temos que dentre todos os componentes citados, o detector é o principal componente do sistema cromatográfico que se encontra associado a sensibilidade analítica.⁹

1.2 Detectores utilizados em GC

Existe uma gama de variedade de detectores disponíveis comercialmente para utilização em GC, que podem atuar como universais ou específicos.¹² Detectores universais, como o TCD e o FID, são caracterizados por possuir um poder de resposta para uma ampla variedade de compostos,¹¹ enquanto que detectores específicos, atuam na detecção de espécies ou grupos de compostos específicos, tais como o NPD, que é seletivo para compostos que contenham fósforo, nitrogênio e em alguns casos, halogênios (Tabela 1).^{9,11}

Para ser considerado ideal, o detector deve atender a alguns pré-requisitos, tais como possuir alta sensibilidade, produzir respostas reprodutíveis, ser robusto, de fácil manuseio, possuir capacidade de aquisição rápida de dados, além de um baixo custo.^{3,9}

Conforme mencionado anteriormente, o TCD, possui mecanismo de atuação baseado na condutividade térmica diferencial entre o analito e o gás de arraste, enquanto que o FID, o DCE e o MS, são baseados na ionização do analito. Todos eles estão entre os sistemas de detecção mais comumente empregados em GC e, por esse motivo ainda são considerados importantes.^{9,11}

O MS trata-se de um analisador bastante interessante, uma vez que através da comparação direta entre o espectro obtido experimentalmente e os presentes em sua biblioteca de dados, o sistema pode indicar a identidade de um analito com determinado nível de similaridade.¹¹

Existem outros detectores bastante interessantes que também são baseados na ionização do analito, tais como o detector de fotoionização (PID)⁹ e o detector de ionização de descarga de hélio (DHID), por exemplo. Cada um deles possui um princípio de funcionamento específico e a escolha pela utilização de um deles deve levar em consideração principalmente a característica da amostra que se pretende analisar.

Além dos supracitados, existe o detector de ionização por descarga de barreira dielétrica – *Barrier Discharge Ionization Detector* (BID), o qual é um dos mais recentes detectores de fotoionização disponíveis no mercado para utilização em GC. O BID possui princípio de funcionamento baseado em uma nova tecnologia de ionização da amostra por meio da geração de um plasma de hélio, resultando em um ganho de desempenho e robustez, comparativamente aos demais detectores de fotoionização e a detectores mais tradicionais, como o FID e o TCD.¹⁷

Tabela 1- Exemplos de detectores comercialmente disponíveis para GC. (continua)

Nome	Seletividade	Mecanismo	LD	Vantagens	Desvantagens
Detector de condutividade térmica- <i>Thermal conductivity (TCD)</i>	Universal, com maior sensibilidade a gases inorgânicos. Ex; CO, CO ₂ , H ₂ , N ₂	Baseado na condutividade térmica diferencial do analito no gás de arraste comparada com o gás de arraste puro.	1-20 ng	Simples e barato	Alto LD (1-20 ng)
Detector de ionização em chama - <i>Flame ionization detector (FID)</i>	Universal, com maior sensibilidade a hidrocarbonetos. Menor resposta a moléculas que possuem heteroátomos como O, N, Cl e etc.	Baseado em ionização. Ionização das moléculas do analito em uma chama H ₂ / ar e coleta dos íons por eletrodo, com a corrente gerada sendo convertida em sinal analítico.	0,1-10 pg	Fácil de usar	Responde somente a compostos com carbono
Detector de captura de elétrons - <i>Electron capture detector (ECD)</i>	Seletivo a moléculas que possuem átomos eletronegativos, como halogêneos (F, Cl, Br).	Baseado em ionização. As moléculas dos analitos são ionizadas por elétrons emitidos por elemento radioativo (⁶³ Ni), sendo medida a queda de corrente devido a captura dos elétrons emitidos.	0,1-1000 pg	Muito sensível e seletivo	Aplicação reduzida

Tabela 1- Exemplos de detectores comercialmente disponíveis para GC. (continua)

Nome	Seletividade	Mecanismo	LD	Vantagens	Desvantagens
Detector de nitrogênio/fósforo - <i>Nitrogen phosphorus detector</i> (NPD)	Seletivo a moléculas que contém fósforo, nitrogênio e algumas moléculas que possuem halogênios.	A ionização ocorre em um plasma H ₂ /ar, com a presença de um leito de sal de metal alcalino que produz elétrons. O sinal é baseado na queda de emissão de elétrons pelo leito salino devido a presença dos íons do analito.	1-10 pg	Muito seletivo	Aplicação reduzida
Detector de fotoionização - <i>Photoionization detector</i> (PID)	Seletivo a compostos com potencial de ionização abaixo da energia dos fótons emitidos. Adequado para hidrocarbonetos aromáticos.	Baseado em fotoionização. Fótons de alta energia emitidos por uma lâmpada UV ionizam as moléculas do analito e os íons são coletados em um eletrodo gerando sinal de corrente.	25-200 pg	Seletivo	Seletividade depende da energia da lâmpada

Tabela 1- Exemplos de detectores comercialmente disponíveis para GC. (conclusão)

Nome	Seletividade	Mecanismo	LD	Vantagens	Desvantagens
Detector fotométrico de chama - <i>Flame photometric detector</i> (FPD)	Seletivo a moléculas contendo S e P.	Baseado em emissão. As moléculas do analito são queimadas em uma chama H ₂ /ar, com os compostos sulfurados e fosforados emitindo luz que passa por tubo fotomultiplicador e é convertida em sinal.	1-100 pg	Fácil de operar	Menos seletivo
Espectrômetro de massas - <i>Mass spectrometer</i> (MS)	Universal.	Baseado na ionização das moléculas do analito e detecção dos fragmentos iônicos gerados na ionização.	1-10 pg	Alta sensibilidade	Alt custo e requer grande conhecimento do analista
Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier - <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (FTIR)	Seletivo a moléculas que possuam grupos funcionais que absorvem radiação infravermelho.	Absorção molecular.	< 200 pg	Fornece rápida informação de classes químicas	Alto custo

Fonte: Adaptada de Santos et.al.⁹

1.2.1 Detector de ionização em chama - Flame Ionization Detector (FID)

Um dos detectores mais amplamente utilizados em GC é o detector de ionização em chama- *Flame Ionization Detector (FID)*. Este detector é robusto, de fácil manipulação, apresenta uma ampla faixa linear, boa resolução e possui alta sensibilidade para compostos com ligações C-H, especialmente os hidrocarbonetos alifáticos, onde a sensibilidade desempenhada é da ordem de 100 pg.^{9,18} Todavia, o FID não consegue detectar água e a presença de heteroátomos (N, O e S, por exemplo), atuam diminuindo a sua sensibilidade (Tabela 2).¹⁴

Tabela 2-Resposta gerada pelo FID em função do tipo de composto.

Tipo de resposta	Tipo de composto
Alta	Com ligações C-H
Baixa ou nenhuma	He, CS ₂ , NH ₃ , Ar, COS, CO, Kr, H ₂ S, CO ₂ , Ne, SO ₂ , H ₂ O, Xe, NO, SiCl ₄ , O ₂ , N ₂ O, SiHCl ₃ , N ₂ , NO ₂ , SiF ₄

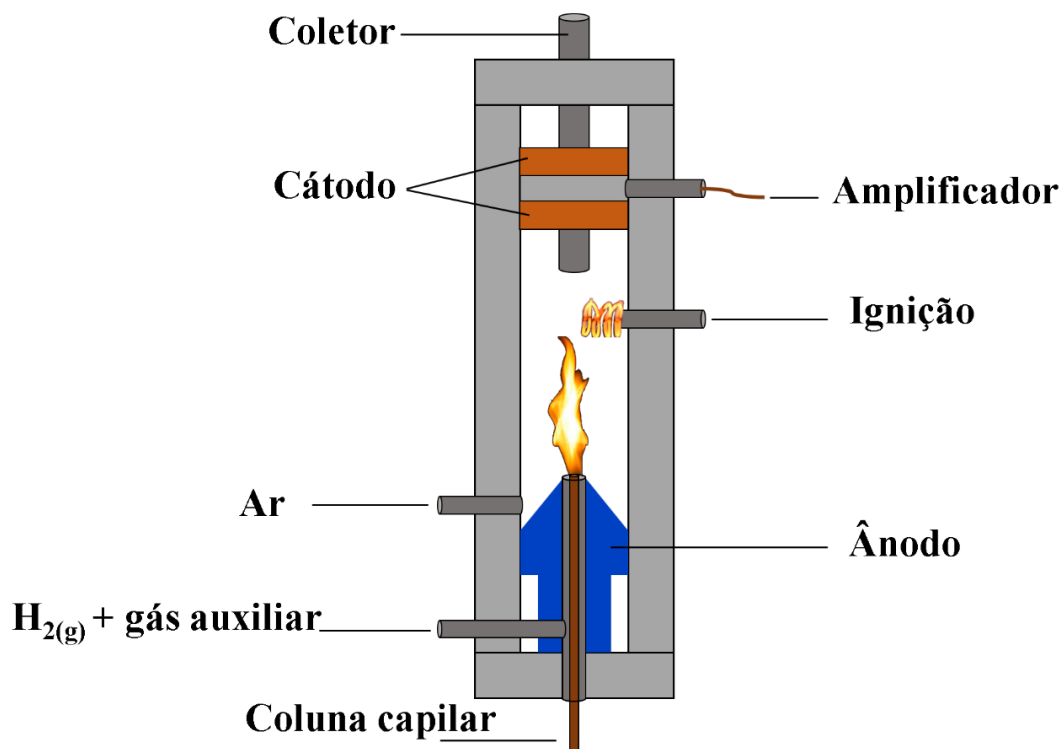
Fonte: Adaptada de *Cromatografia gasosa aspectos teóricos e práticos*.¹⁴

O FID é considerado destrutivo,¹⁹ uma vez que a ionização da amostra é feita por meio de uma chama de hidrogênio e oxigênio. Dessa maneira, primeiramente ocorre a mistura do gás efluente da coluna com hidrogênio e a mistura é levada até o jet (queimador). Sequencialmente, o equipamento ativa a chama e, quando entre o jet (que funciona como anodo) e o eletrodo cilíndrico (catodo) é aplicado um potencial situado na faixa de 200-300V, os íons formados gerarão uma corrente que será transformada e amplificada por meio de um circuito de alta impedância (*Figura 2*).²⁰

Quando presente no gás efluente da coluna, o analito é queimado na chama, gerando íons e elétrons (equação 1), sendo posteriormente coletados, gerando uma corrente, que posteriormente será transformada em um sinal na forma de um pico.^{14,21}



Figura 2- Esquema de um detector de ionização por chama-FID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para garantir um bom desempenho do FID e evitar a formação de ruído de fundo, causado pela presença de impurezas, faz-se necessário utilizar gases de alta pureza (99,995 %) ou filtros purificadores em situações em que a compra desse tipo de gás é um fator limitante ao local em que se deseja trabalhar com esse detector.²¹

1.2.2 Espectrômetro de massa - *Mass spectrometer* (MS)

O espectrômetro de massa - *Mass spectrometer* (MS) trata-se de um analisador bastante interessante, uma vez que ele traz a possibilidade de comparação direta entre o espectro obtido experimentalmente e os presentes em sua biblioteca de dados, onde, através da similaridade entre o espectro de massa obtido experimentalmente e o disponível na biblioteca do equipamento, o sistema pode indicar a identidade do analito com determinado nível de similaridade.^{22,23}

Esse detector tem funcionamento baseado na ionização do analito efluente da coluna, utilizando uma fonte de energia de 70 eV ou outro valor ajustável em um sistema de alto vácuo. A amostra, então, é ionizada, gerando íons (positivos ou negativos) os quais são transferidos para a região do analisador de massas, onde serão separados de acordo com sua relação massa-carga (m/z) e transferidos à multiplicadora de elétrons.²³

A multiplicadora de elétrons monitora os fragmentos oriundos do analisador, gerando um sinal relativo a cada um dos fragmentos. Na sequência, o sinal é amplificado e transmitido para o sistema de dados, onde é registrado o espectro de massas, o qual trata-se de um gráfico de abundância relativa de cada fragmento *versus* relação m/z . No espectro de massas, os sinais apresentam-se na forma de picos, que possuem alturas proporcionais a suas abundâncias relativas.^{16,23}

1.2.3 Detector de ionização de descarga de barreira dielétrica- Barrier Discharge Ionization Detector (BID)

Um detector que apresenta um potencial para análise de uma ampla faixa de moléculas orgânicas e inorgânicas, inclusive podendo ser bastante interessante para análise de traços é o BID. Esse detector possui uma faixa dinâmica de 10^6 , além de uma sensibilidade 100 vezes superior ao TCD (para gases inorgânicos) e duas vezes superior ao FID para análise de álcoois e de compostos clorados.²⁴

Diferentemente do FID, que utiliza a chama para promover a ionização dos analitos, no BID a ionização é feita por meio da energia liberada a partir do processo de geração de um plasma frio de hélio. A estrutura deste detector é dividida em duas seções: a seção de geração de plasma e a seção coletora (Figura 3).

A seção de geração de plasma consiste em três eletrodos revestidos com um tubo de quartzo, através do qual passa o gás hélio de alta pureza (mínimo de 99,9999%). Os eletrodos nas extremidades são aterrados, enquanto no

eletrodo central é aplicada uma alta tensão (5-10 kV) de corrente alternada e baixa frequência (5-30 kHz).

A aplicação de uma alta tensão entre os eletrodos externos e o eletrodo central gera uma barreira dielétrica no interior do tubo de quartzo, onde, em um primeiro estágio as moléculas de hélio são levadas do estado fundamental He (1^1S_0) ao um estado excitado He₂ ($A^1 S_u^+$) e no segundo estágio, ocorre um retorno ao estado fundamental (Equações 2 e 3).^{12,24}

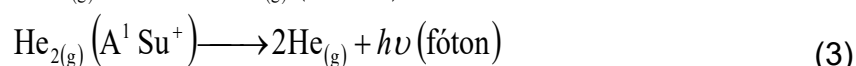
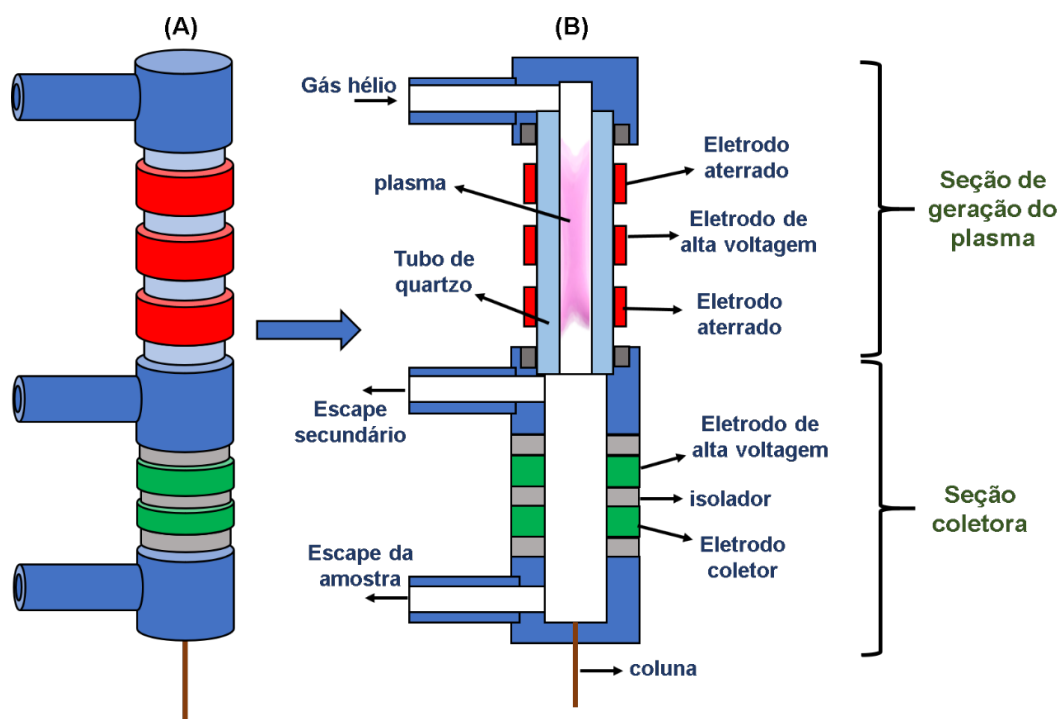


Figura 3-Esquema do detector de descarga de barreira dielétrica (BID). Ilustração completa do detector (A) e visualização de seus componentes em um corte seccional (B).

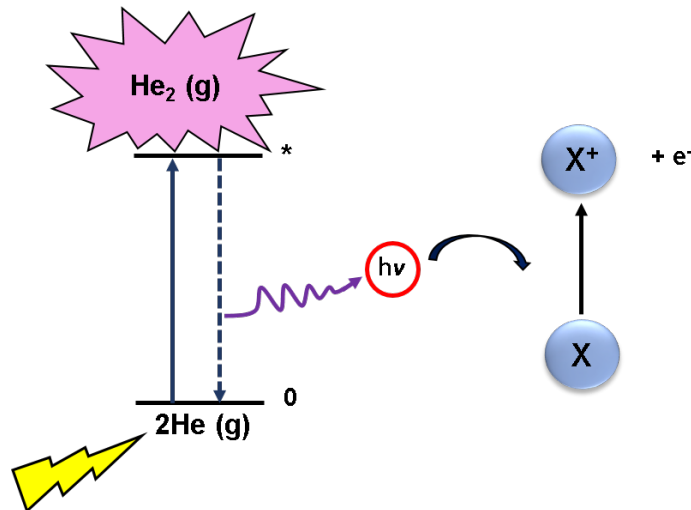


Fonte: Elaborada pela autora.

Este retorno é acompanhado pela emissão de fótons que possuem radiação ultravioleta de alta energia no vácuo, situada entre 13,5 e 17,5 eV (Figura 4).¹⁷ Essa

energia é suficiente para promover a ionização de uma ampla variedade de compostos, uma vez que a maioria apresenta energia de ionização (EI) inferior a esse valor, exceto o hélio e o neônio, que possui EI em torno de 21,56 eV.¹⁷

Figura 4- Processo de ionização de um analito (x) no sistema BID.



Fonte: Elaborada pela autora.

No que diz respeito ao processo de ionização da amostra, o analito é misturado ao gás efluente da coluna, seguindo em direção a região em que se encontra o plasma de hélio (Figura 3). Na sequência, a amostra é ionizada positivamente pela energia liberada a partir da geração do plasma e as espécies geradas são então coletadas por um eletrodo coletor e convertidas em um sinal na forma de um pico.

A grande vantagem de utilizar um plasma de baixa temperatura e boa estabilidade é a diminuição do ruído no detector e da possibilidade de flutuações do plasma, associadas a variações de temperatura e de eventuais desgaseificações nas paredes do gerador de plasma. Esses fatores contribuem para que a relação sinal / ruído não apresente variações significativas, havendo, como consequência, a obtenção de respostas reprodutíveis, mesmo após o uso prolongado do BID. Isso possibilita a realização de análises mais reprodutíveis e mais sensíveis.

1.2.3.1 O BID e suas vantagens perante outros detectores

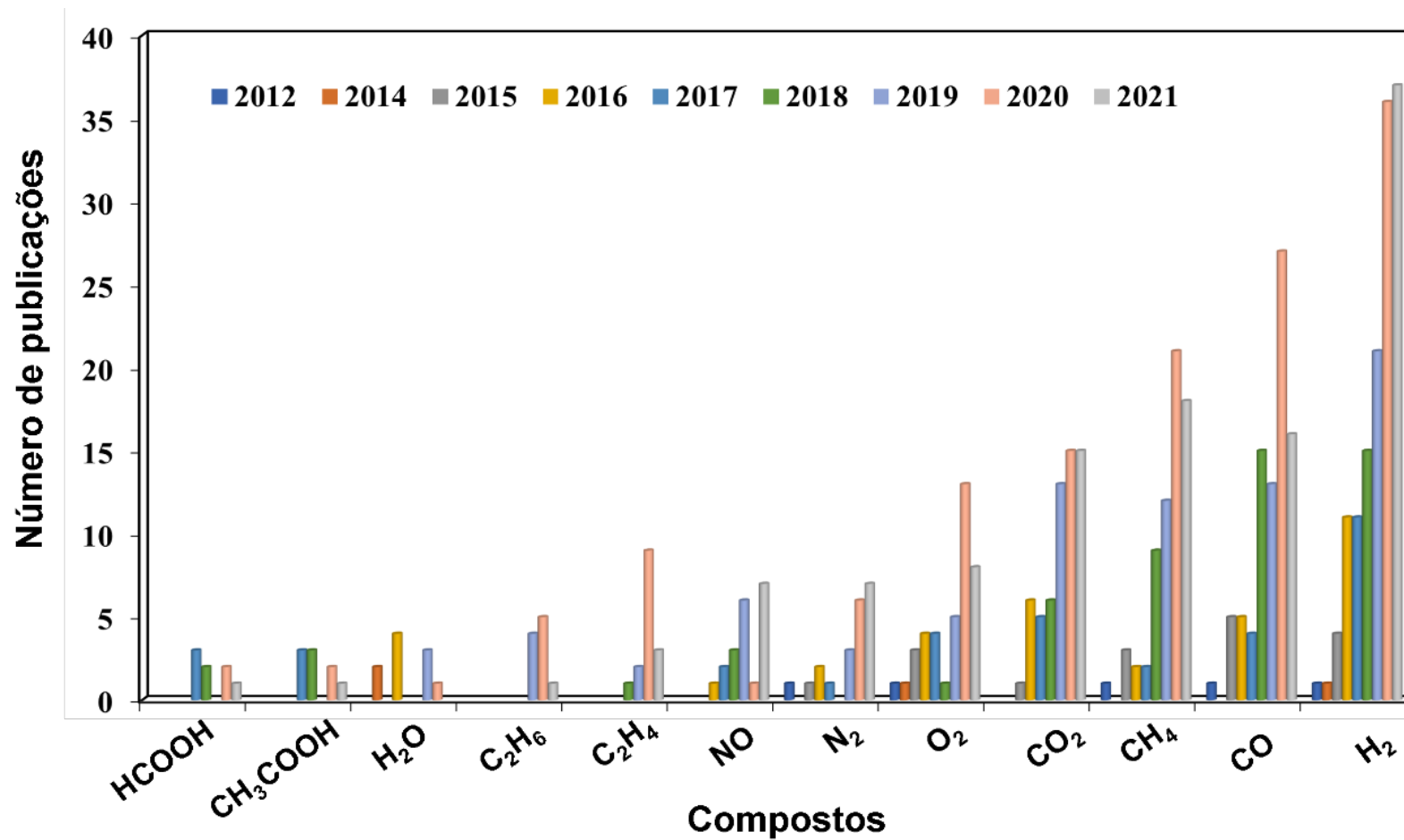
Com o surgimento do BID, foi possível atingir patamares de sensibilidades que até então eram inalcançáveis pelos detectores que existiam até então. Uma dessas conquistas se deve a possibilidade de análises mais sensíveis de compostos de baixo peso molecular, os quais não apresentam boa sensibilidade quando realizadas com o FID ou MS, por exemplo.^{9,25} Diferentemente do FID, o BID é sensível a gases não combustíveis, tais como SO₂, gases nobres e CO₂, por exemplo.²² Além disso, o BID possui sensibilidade para a determinação de uma maior variedade de moléculas, superando o TCD nesse aspecto. Por outro lado, isso também torna o BID semelhante ao MS. Enquanto o MS possui uma baixa sensibilidade em comparação ao TCD para a determinação de compostos gasosos, o BID supera estes dois detectores, uma vez que é capaz de fornecer análises altamente sensíveis para estes compostos, além de superar o MS e o FID para a determinação de moléculas com ligações C-H.^{9,24}

Uma avaliação dos principais compostos estudados com o BID desde 2012 mostrou que este detector foi amplamente utilizado para determinar compostos gasosos, principalmente CH₄, CO e H₂ (*Figura 5*).²⁶

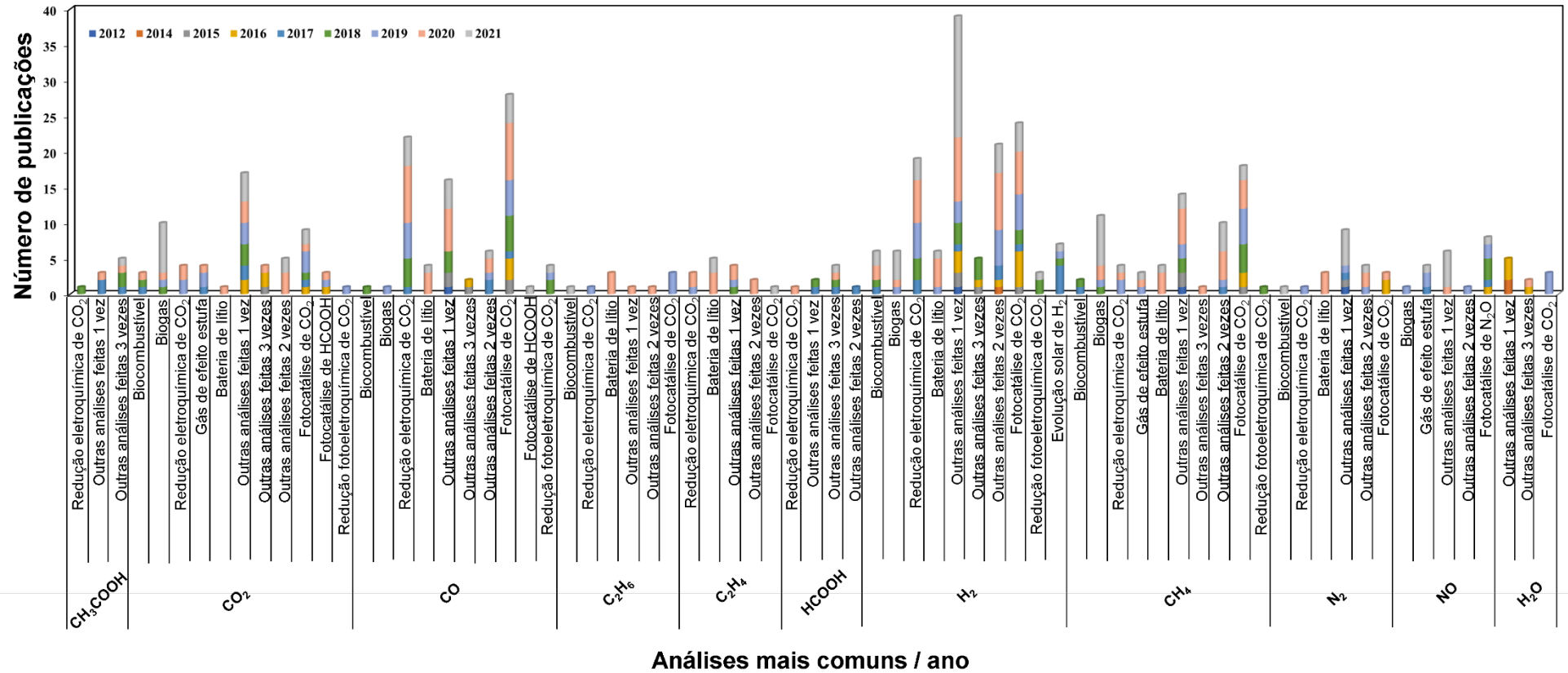
Análises de biogás estão entre as mais realizadas para determinação de CH₄, enquanto que a maioria das determinações de CH₄, CO e H₂ envolveu a reação de redução de CO₂ (*Figura 6*).²⁶ Determinações de água em amostras são bastante comuns em diferentes âmbitos e alguns métodos como índice de refração - *refractive index* (RI) e medição e titulação Karl Fischer - *Karl Fischer titration* (KFT) são comumente empregados, mas possuem limitações associadas ao preparo de amostras e perdas envolvidas, acarretando no comprometimento da confiabilidade dos dados obtidos.^{27,28}

Nesse contexto, o BID fornece a possibilidade de análises mais sensíveis de água em comparação ao TCD (que tem sensibilidade 100 vezes menor) e ao FID, que não é aplicável a compostos que não possuem ligações C-H.^{24,25}

Figura 5- Número de publicações em relação aos compostos mais comumente estudados por GC-BID de 2012 a 2021.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 6- Número de publicações *versus* análises mais comuns por ano.

Fonte: Elaborada pela autora.

O BID apresenta um grande potencial para determinação de água em matrizes complexas, em grande quantidade ou em nível de traços, demandando, inclusive, pouco preparo de amostra, resultando na minimização de problemas existentes nos métodos usuais e a consequente obtenção de dados mais confiáveis.²⁷⁻³¹ Todavia, foi possível observar um baixo índice de aplicação deste detector para determinação de água ao longo dos anos (Figura 5).²⁷⁻³⁶

Outro aspecto interessante a ser apontado em relação ao sistema BID é a necessidade de utilização de gás hélio com pureza superior (99.9999%) ao demandado pelo sistema FID (99.999%).^{12,24} Isso seria um ponto negativo em comparação ao FID, já que o custo envolvido na aquisição de um gás de pureza superior é maior. A priori, pode-se pensar nesse ponto como uma desvantagem, visto que a aquisição de gases de pureza superior envolve um maior custo. Contudo, o BID necessita de um único gás para geração de plasma e como gás de arraste, enquanto que o FID necessita de dois. Atrelado a isso, o consumo de gás no sistema BID é menor que no MS e o analista pode realizar análises utilizando um mesmo cilindro por um período mais amplo de tempo.

Conforme mencionado anteriormente, os eletrodos presentes no sistema de geração de plasma do BID estão circundados por um tubo de quartzo. Segundo o fabricante, isso traria uma maior vantagem em relação a demanda de manutenções, uma vez que elas deverão ser menores em comparação a outros detectores, já que os eletrodos estariam protegidos de desgastes provenientes por exemplo, da deposição de amostra.²⁴ Esses e os demais aspectos supracitados fazem com que o BID seja uma boa alternativa em comparação a detectores comuns como o TCD, FID e MS para diversos tipos de determinações.

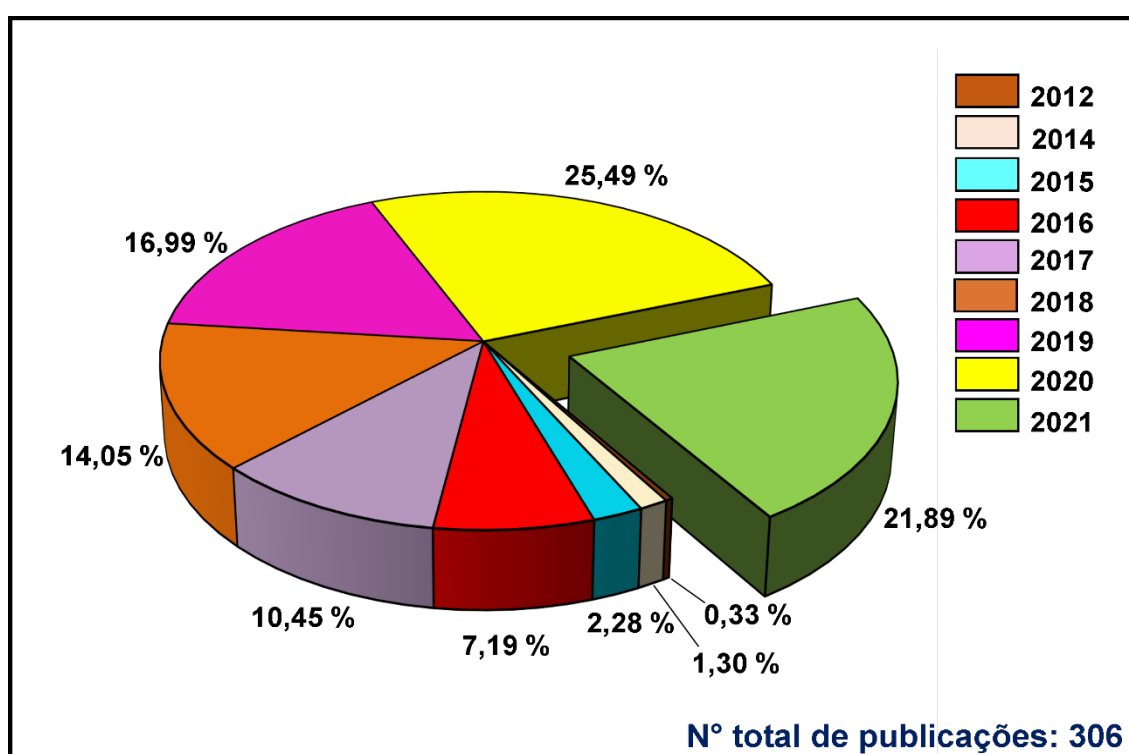
1.2.3.2 Um breve relato dos estudos realizados com GC-BID

Conforme mencionado anteriormente, além de possuir potencial para determinação de uma ampla faixa de moléculas, o BID também trouxe a possibilidade de trabalhar com moléculas leves, inclusive água. Por esse motivo, desde que foi

lançado no mercado, uma série de estudos visando a determinação de moléculas orgânicas de baixa massa molecular (2 a 44 g / mol), especialmente gases inorgânicos, têm sido relatados ^{12,17,27-35,37-270} (Figura 5). ^{36,77,85,86,116,271-326} É possível notar que o aumento do percentual de publicações ocorreu especialmente a partir de 2016 (Figura 7). Além disso, 2021 já possui um percentual de publicações bastante significativo e se encontra dentre os anos mais produtivos.

Em 2017, por exemplo, Pascalle mediu a emissão de gases de efeito estufa (CO₂ e N₂O) em uma estação de tratamento de águas residuais.³²⁷ No mesmo ano, Jo & Kim⁴⁴ determinaram O₂ e N₂, utilizando large-volume injection (LVI) em associação com GC-BID. Iguchi e Tokume descreveram no período de 2015 a 2018 o monitoramento da conversão catalítica de CO₂ em CO e de outras espécies (H₂ e O₂)^{39-41,53}. Caniani monitorou em 2019, CO₂ e N₂O de tanques em uma instalação de recuperação de recursos hídricos.⁵⁸ Amodeo analisou em 2018, CH₄ e CO₂ de um aterro sanitário.³²⁸

Figura 7- Publicações envolvendo o BID durante o período de 2012 a 2021.



Fonte: Elaborada pela autora.

No período de 2017 a 2019, Ueta usou o BID acoplado a um dispositivo de extração com agulha para determinar ácido fórmico, ácido acético, amins voláteis e amônia.^{46,54,57,59} Em 2018, Pascale determinou benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em água.³²⁹ Frink publicou trabalhos em 2016, que descreviam a determinação de água em óleo, em derivados de petróleo e em mel.^{27,28} Mi-Ji Yoo usou em 2019, LVI / GC / BID para monitorar formaldeído gasoso.⁵⁶

O ano de 2020 apresentou um grande salto no percentual de publicações envolvendo o BID, já que pouco mais de 25 % ocorreram somente durante este período. Como exemplo, podemos citar o trabalho de Ding sobre o monitoramento da produção fotocatalítica de H₂, utilizando Bi₂O₂Se como fotocatalizador⁶³ e os de Gruca-Rokosz, que monitoraram CH₄ e CO₂ em um estudo sobre as vias de produção de CH₄ em sedimentos de água doce e na superfície de reservatórios do sudeste da Polônia.^{69,330}

No mesmo ano, Vargheese desenvolveu catalisadores bimetálicos de NiPt e CuPt suportados em sílica para a produção de H₂ a partir da combustão de metano e utilizaram o BID para detecção de H₂.⁸² Ainda em 2020, Szal quantificou gases provenientes da oxidação anaeróbica de metano em sedimentos de água doce de um reservatório de barragens da Polônia.³³¹

A maior porcentagem das análises GC-BID é dedicada à catálise (cerca de 28,2% dos artigos). O desenvolvimento de tecnologias avançadas, capazes de reduzir a concentração de CO₂ e a conversão ambientalmente correta de CO₂ em outros produtos úteis, contribuíram para o aumento de análises com o GC-BID (23,7%). O BID também é adequado para a determinação de analitos voláteis e água, pois produz e usa energia superior à energia de ionização desses tipos de analitos.³⁰ O uso do BID para determinação simultânea de etanol e água em amostras líquidas (cerveja, vinho, licor, enxaguatório bucal e extrato de amêndoa) foi descrita por Weatherly.³⁰ A análise de amostra sólida usando GC-BID foi relatada para a determinação de água em ingredientes farmacêuticos ativos e investigação de gases de peixe cru e carne crua.^{29,59}

Alguns estudos comparativos envolvendo o BID e outros detectores foram relatados ao longo destes anos, tais como o trabalho de Shinada²⁴ que comparou uma mistura de gases inorgânicos (H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO₂) por TCD e BID e encontraram

uma relação sinal-ruído (S / N) 100 vezes maior do que o TCD para o BID. Os autores também estudaram compostos que continham cloro e uma mistura de álcool e notaram uma maior sensibilidade do BID em comparação ao FID. Weatherly usou GC capilar iônica com TCD e BID para analisar água e etanol.³⁰ Uma boa linearidade do BID foi obtida para todas as concentrações de água (50 a 100% massa) tornando-o vantajoso para o desenvolvimento de métodos de calibração externa para análise de água que não podem ser realizados com um TCD.

Pascale desenvolveu e otimizou em 2018 um método para a determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em água contaminada (níveis $\mu\text{g} / \text{L}$) por extração estática de headspace (HS) usando BID em vez do detector FID tradicional.³²⁹ Nesse estudo, foi observado que o método foi capaz de determinar BTEX em concentrações abaixo dos limites legais (mg / L).

Em 2015, Franchina comparou o desempenho do BID com o FID para a determinação de uma série de padrões (benzeno, álcoois, FAME e dois alcanos (C9 e C10)) que foi analisada junto com uma amostra de óleo diesel no contexto de cromatografia gasosa bidimensional abrangente com modulação de baixo fluxo (FM GC x GC).³³² Nesse trabalho, embora algumas desvantagens tenham sido observadas para o sistema BID, como alta sensibilidade a contaminantes de fluxo (presença de contaminantes no transportador de gás: N_2 , O_2 , H_2O e sangramento de coluna), faixa dinâmica mais limitada e resposta não linear à massa de carbono, o sistema FM GC x GC-BID foi indicado para pesquisas de contaminação de alimentos com óleo mineral, devido à sua maior sensibilidade (principalmente para hidrocarbonetos saturados e aromáticos).

Frink²⁹ comparou o TCD e o BID para descobrir se esses detectores poderiam determinar os baixos níveis de água nos insumos farmacêuticos ativos. Os dois detectores foram capazes de usar cromatografia gasosa headspace (HSGC) para analisar água de 0 a 1000 μg , mas o BID forneceu um grande aumento de sensibilidade (100 vezes mais sensível à água). Frink e Armstrong²⁷ estudaram o conteúdo de água em amostras de mel.

O novo método HSGC funcionou para TCD e BID e, devido à sua maior sensibilidade, o BID também foi capaz de detectar simultaneamente vestígios de outros compostos voláteis no mel. A determinação do conteúdo de água residual em amostras à base de petróleo por TCD e BID usando HSGC também foi descrita em outro trabalho de Frink.²⁸ Os autores demonstraram que a alta sensibilidade BID permite uma razão de divisão mais alta e formato de pico muito melhorado.

Antoniadou também conduziu em 2019, um interessante estudo comparativo entre GC-BID e GC-FID, desta vez para a determinação de álcoois, alcanos, compostos cicloalifáticos, HPAs e outros.¹² A resposta BID foi fortemente dependente das configurações do detector, classe química e analito individual. O BID foi mais sensível do que o FID em todas as situações. Além disso, a aplicabilidade e a sensibilidade do BID excedem o FID para analitos leves e que contenham heteroátomos. Todavia, o aumento na massa molecular tende a impactar negativamente o desempenho do BID.

Considerando os exemplos supracitados, notamos a inexistência de estudos que explorem os fatores associados a sensibilidade do BID, comparativamente a detectores bem estabelecidos como o FID para a determinação de moléculas orgânicas com ampla variedade estrutural, incluindo OPPs e OCPs, que geralmente apresentam respostas mais discretas no FID. Além disso, relatos de métodos para a determinação destes pesticidas, utilizando o BID como detector ainda não foram descritos.

1.3 Pesticidas organofosforados (OPPs) e organoclorados (OCPs)

O crescimento da população mundial trouxe consigo desafios, dentre eles desenvolver estratégias que garantissem produção de alimentos no campo em grande quantidade. A utilização de pesticidas em lavouras trouxe essa possibilidade e logo foi considerada indispensável para o controle de diversas pragas.³³³ OPPs e OCPs estão entre os principais pesticidas utilizados na agricultura.³³⁴⁻³³⁶

Os OPPs geralmente derivam de ésteres, amidas ou tióis de ácidos fosfóricos, fosfônico ou fosfínico.³³⁷ Os grupos fosfato podem estar associados, por exemplo a substituintes alquil, aril e substituintes halogenados.^{338,339} Os OCPs, por sua vez, apresentam composição estrutural bastante variada, com ponto em comum a presença de um ou mais átomos de cloro.³⁴⁰ A presença de grupos eletrofílicos nas estruturas de OPPs e OCPs pode contribuir para a supressão da resposta gerada em análises feitas no GC-FID.¹⁴

OPPs são apontados por atuar no organismo, inibindo as colinesterases, principalmente a acetilcolinesterase (AChE), que é essencial para a função nervosa em humanos, insetos e muitos outros animais,^{335,337,338} enquanto que os OCPs podem, por exemplo, comprometer o sistema nervoso central, o sistema de defesa do organismo, causar efeitos mutagênicos e carcinogênicos.³⁴¹⁻³⁴⁴ Estes pesticidas possuem baixa degradação e alta capacidade de bioacumulação, fazendo-os nocivos não só a humanos, mas também ao meio ambiente.^{340,345}

Infelizmente, o governo brasileiro tem facilitado a liberação do uso desses compostos na agricultura em quantidades cada vez maiores e isso resultou, segundo uma matéria publicada em janeiro de 2021 pelo g1, no maior índice histórico de registros de agrotóxicos em 2020. Os dados utilizados são do Ministério da agricultura.³⁴⁶

Diante dos possíveis prejuízos que compostos dessas duas classes, como por exemplo o clorpirifós, dimetoato e endosulfan podem causar à saúde humana e da crescente utilização de pesticidas na agricultura, é de suma importância que sejam desenvolvidos métodos analíticos que possam auxiliar no controle de suas quantidades em alimentos, especialmente quando se trata daqueles que são bastante consumidos, tais como: alface, tomate e pimentão. De acordo com os últimos relatórios do Programa de Análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA), estas matrizes apresentam percentuais representativos de amostras irregulares (Tabela 3).

Tabela 3- Número de amostras analisadas e percentuais de amostras irregulares de acordo com os últimos relatórios PARA.

Amostra	Relatório PARA (2011-2012)		Relatório PARA 2012 (2º estágio)		Relatório PARA (2013-2015)		Relatório PARA (2017-2018)	
	AA	AAI (%)	AA	AAI (%)	AA	AAI (%)	AA	AAI (%)
Alface	134	43	240	45	448	50	286	30
Pimentão	213	90	PNA	-	243	89	326	81,9
Tomate	151	12	246	16	730	32	316	34,8

Fonte: Elaborada pela autora.

(AA): Número total de amostras analisadas; (AAI): porcentagem de amostras analisadas consideradas irregulares; (PNA): Produto não analisado. Fonte: Adaptada da ANVISA (2013; 2014; 2016 e 2019).³⁴⁷⁻³⁵⁰

O percentual de amostras analisadas consideradas irregulares (AAI) contido no relatório PARA de 2017-2018 mostrou-se acima da média dos anos anteriores para pimentão e tomate, ressaltando o quanto a identificação de amostras contaminadas ainda é comum e merece atenção.

Na Tabela 4 estão ilustrados parâmetros físico-químicos para alguns OPPs e OCPs. É possível observar que o clorpirifos e o α -ensosulfan estão entre os pesticidas mais persistentes no solo, tendo em vista que os tempos de degradação típicos em meio aeróbico (DT 50) para estes compostos são altos. Se avaliarmos os pesticidas com maior potencial de contaminação de águas nesta tabela, o metamidofos e o dimetoato mereceriam destaque, dados os seus altos valores de solubilidade (S).

Para classificação e registro de agrotóxicos, a Anvisa utiliza como base o grau de toxicidade destes compostos, sendo elas: classe I (extremamente tóxicos), classe II (altamente tóxicos), classe III (moderadamente tóxicos), classe IV (pouco tóxicos) e classe V (improvável de causar dano agudo). Nesse sentido, a toxicidade dos compostos da tabela 4 variam de moderadamente tóxicos a altamente tóxicos,³⁵¹ sendo importante o monitoramento de quantidades persistentes destes pesticidas em alimentos.

Tabela 4- Parâmetros físico-químicos dos compostos utilizados para o desenvolvimento do método.

Composto	Grupo químico	PV (mPa)	S (mg L ⁻¹)	Kow pH=7 a 20 °C	DT 50 no solo (dia)	Classe
Metamidofos	OPPs	2,3x10 ⁰	2x10 ⁵	1,62 x 10 ⁻¹	3,5	I
Etoprofós	OPPs	7,8x10	1,3x10 ³	9,77 x 10 ²	13,6	I
Dimetoato	OPPs	2,47x10 ⁻¹	2,59x10 ⁴	5,62 x 10 ⁰	2,5	II
Malationa	OPPs	3,1	1,48x10 ²	5,62 x 10 ²	1,7x10 ⁻¹	III
Clorpirifós	OPPs	1,43x10 ⁰	1,05x10 ⁰	5,01x 10 ⁴	3,86x10 ²	II
Fentoato	OPPs	5,3x10 ⁰	1,1x10	4,90 x 10 ³	3,5x10	III
α-Endosulfan	OCPs	8,3x10 ⁰	3,2x10 ⁻¹	5,5x10 ⁴	5,0x10	I
β-Endosulfan	OCPs	*	4,5x10 ⁻¹	6,76x10 ³	*	I
Profenofós	OPPs	2,53x10 ⁰	2,8x10	5,01x10	0,7x10	II
Etiona	OPPs	2x10 ⁻¹	0,2x10	1,17 x 10 ⁵	9,0x10	II
Triazofós	OPPs	1,33x10 ⁰	3,5x10	3,55 x 10 ³	4,4x10	II

Fonte: Elaborada pela autora.

PV: Pressão de vapor a 25°C; (*): valor indisponível; S: solubilidade em água a 20°C; Kow: coeficiente de partição octanol-água a PH =7 e a 20°C e DT 50: tempo de degradação típico (aeróbico). Fonte: Adaptada de PPDB (2020)³⁵²

Uma avaliação diagnóstica da última década sobre os principais sistemas de detecção e métodos QuEChERS utilizados para análise de múltiplas classes de pesticidas em diferentes tipos de frutas, realizado por Alcântara, revelou que OPPs e OCPs estão entre os principais grupos de compostos estudados.³⁵³ Além disso, a maior parte das determinações foram realizadas por GC-ECD, GC-MS / MS e GC-MS. Isso ressalta a importância do estudo desses compostos em matrizes complexas, mostra o quanto de técnicas clássicas ainda são utilizadas para este fim e que o BID teria espaço para ser explorado nesse contexto.

Diante do exposto, no presente trabalho inicialmente será realizada uma abordagem comparativa entre BID e FID para HAs, HPAs, OPPs e OCPs. Na sequência, será descrito um método desenvolvido no BID para determinação de onze pesticidas OPPs e OCPs nas três hortaliças supracitadas (alface, tomate e pimentão)

1.4 A importância de métodos de preparo de amostra para a determinação de pesticidas em alimentos e o QuEChERS

A determinação de resíduos pesticidas em matrizes alimentares muitas vezes é complicada pois geralmente a concentração destes analitos nas amostras encontra-se a níveis de traços, havendo a necessidade de submeter as matrizes em estudo a etapas de extração e / ou pré-concentração dos analitos de interesse.^{354,355} Esses procedimentos são altamente importantes e podem influenciar na precisão e reprodutibilidade do método.^{356,357}

A análise em alimentos é considerada complexa em virtude da presença de constituintes que são próprios das amostras e que podem atuar dificultando a quantificação dos analitos. Neste contexto, várias técnicas de preparo de amostra, tais como extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e dispersão de matriz em fase sólida (dSPE), por exemplo, foram desenvolvidas e aprimoradas ao longo do tempo, entretanto, muitas vezes demandando a utilização de uma grande quantidade de solventes orgânicos, longo tempo para ajuste e conclusão do processo ou ainda emprego de instrumentos para automação.^{355,358}

O QuEChERS, proposto por Anastassiades et al, em 2003, trata-se de um método de análise multiresíduos bastante utilizado na determinação de pesticidas em matrizes alimentares, uma vez que traz a vantagens de ser: rápido, fácil, econômico, robusto e seguro,^{359,360} além de necessitar de quantidades pequenas de solvente e de amostra,³⁶¹ poder ser utilizado na extração de várias classes de compostos, ser aplicável em matrizes diferentes (ambientais, alimentares e biológicas) e possibilitar a realização de modificações no seu processo.³⁶²⁻³⁶⁶

Existem três métodos básicos de QuEChERS: original, acetato e citrato, onde nos dois últimos são tamponados em região básica e ácida, respectivamente. O desenvolvimento do QuEChERS acetato e citrato possibilitou trabalhar e evitar degradação de compostos sensíveis a variação de pH em matrizes complexas.³⁵³ De uma maneira geral, o QuEChERS possui três etapas básicas: extração, partição e *clean-up*.³⁶⁷ Na etapa de extração utiliza-se como solvente extrator a acetonitrila (MeCN). Na etapa de partição, o uso de uma mistura de sais (MgSO₄ e NaCl), proporcionam o efeito *salting out*, isto é, promovem a liberação dos analitos polares para a fase orgânica, além de reduzirem a quantidade de água no meio.

Por fim, a etapa da limpeza (*clean-up*) é considerada a mais importante, uma vez que confere o isolamento do analito da matriz.³⁶² Ao longo dos anos, diversas aprimorações foram realizadas em cada uma destas etapas, com o intuito de obter extrações cada vez mais eficientes.³⁵³

1.5 Efeito matriz

A análise de amostras complexas como alimentos pode gerar um fenômeno denominado de *efeito matriz*.^{368,369} Esse fenômeno pode atuar intensificando ou diminuindo o sinal do analito de interesse;^{370,371} mascarar picos ou apresentar um sinal que coincida com o tempo de retenção do analito, mas que é resultante de algum componente próprio da matriz.^{372,373} Nesse contexto, o efeito matriz atua afetando diretamente o método, causando uma imprecisão ou inexatidão dos resultados, diminuição da robustez e comprometimento do limite de detecção.^{369,374}

O efeito matriz pode ser influenciado direta ou indiretamente pela natureza da amostra, propriedades químicas da matriz, nível de concentração do analito e o próprio sistema cromatográfico em si. Nesse contexto, ainda que métodos de preparo de amostra como QuEChERS sejam utilizados para extrair e pré-concentrar o analito de interesse de uma amostra complexa, é possível que durante esses procedimentos compostos que fazem parte da composição da matriz (endógenos) também sejam extraídos e contribuam para a ocorrência de efeito matriz.³⁷⁴

Essas substâncias endógenas, que geralmente podem ser: açúcares, pigmentos ou proteínas, por exemplo,³⁷⁴ podem competir tanto pelos sítios ativos que se encontram presentes no *liner* e que são compostos por metais e grupos silanóis livres, quanto por sítios ativos que são resultantes da deposição de coextrativos pouco voláteis, advindos da realização de diversas análises.³⁶⁹

Pronunciado efeito matriz negativo tende a ocorrer nos casos em que o analito encontra-se presente na matriz em concentrações muito baixas. Isso se dá porque competição que ocorre entre as moléculas do analito e os componentes da matriz pelos sítios ativos do *liner*, podem fazer com que a mínima quantidade de analito adsorvida aos sítios ativos resultem em uma diminuição brusca do sinal do analito, já que uma menor quantidade de analito conseguirá de fato chegar à coluna.

Por outro lado, um acentuado efeito matriz positivo poderia ocorrer se, atrelado ao caso anterior, alguma das substâncias endógenas da matriz possuíse um pico com tempo de retenção que coincidissem com o apresentado pelo analito. Nesse contexto, como a quantidade de componentes da matriz é muito maior do que a de moléculas de analito, a mínima quantidade de analito que conseguir chegar à coluna resultará em um sinal que será somado ao gerado pelo componente endógeno da matriz.

Vale salientar que o *liner* não é o único local do sistema cromatográfico que pode influenciar no efeito matriz. A coluna também pode ser uma protagonista desta situação,³⁶⁹ seja através da variação de seu diâmetro, pois aquelas com maiores diâmetros tendem a promover maiores distorções dos resultados obtidos ou através de seu uso prolongado, já que muitas vezes o efeito matriz só é observado ao longo do tempo de uso da coluna e se intensifica a cada medida realizada.

Uma alternativa bastante interessante que pode minimizar o efeito matriz em amostras complexas como vegetais, é a utilização de calibração por sobreposição de matriz, o qual envolve a construção de uma curva de calibração do analito no solvente e no extrato da matriz.³⁶⁹ Alguns trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisa utilizaram essa estratégia, tais como o de Alcântara, que observou um forte efeito matriz para clorpirifos, etoprofós e outros organofosforados em sapoti (*Manilkara zapota*), estudados por GC-MS e utilizou calibração por sobreposição de matriz para minimizar esse efeito.³⁷⁵ Resultados satisfatórios para validação do método foram obtidos, tais como $R > 0,99$, recuperações entre 70 e 120% e baixos valores de LD (0,01 e 0,02 mg kg⁻¹ para clorpirifos e etoprofos, respectivamente).

Em outro interessante trabalho, conduzido por Fernandes, também foi utilizada sobreposição de matriz para estudar esses dois compostos, desta vez em pimentão (*Capsicum annuum L.*).³⁷⁶ Aqui, foi possível obter satisfatória linearidade ($R > 0,99$), boas recuperações e LD de 0,003 e 0,028 mg kg⁻¹ para clorpirifos e etoprofos, respectivamente.

A existência de efeito matriz pode ser avaliada para cada ponto da curva, por meio da aplicação da equação 4.

$$E_M = \left[\left(\frac{A_M}{A_S} \right) - 1 \right] \cdot 100 \quad (4)$$

Nesta equação, E_M trata-se do efeito matriz; A_M é a área do padrão obtido no extrato da matriz e A_S é a área do padrão obtido no solvente.³⁶⁹ A existência do efeito matriz só é considerada se os valores obtidos estiverem fora do intervalo de 20 % < $EM < -20$ %.^{369,371}

1.5.1 Validação de método

A validação consiste na realização de etapas que envolvem desde planejamentos até experimentos em laboratório, os quais em conjunto visam avaliar a capacidade de um método de atender às exigências analíticas com boa confiabilidade para a aplicação a que o método se destina.^{377,378}

A seletividade, a linearidade, faixa de trabalho, o LD, LQ, a sensibilidade, a precisão e a exatidão, são figuras de mérito recomendados por guias, normas ou resoluções de órgãos reguladores e instituições competentes. De acordo com a IUPAC, a seletividade trata-se da extensão em que um método pode ser usado na determinação de analitos particulares, em misturas ou matrizes, sem que outras substâncias que possuam comportamento semelhantes aos analitos de interesse interfiram na análise.³⁷⁹

A seletividade pode ser avaliada de várias maneiras, sendo que uma delas é através da comparação entre o perfil de um cromatograma obtido para o extrato da matriz livre da adição de pesticidas (branco) e o cromatograma desta matriz dopada com o (s) padrão (ões) do (s) analito (s) de interesse.^{380,381} O método poderá ser classificado com seletivo se os picos dos padrões de interesse puderem ser distinguidos dos eventuais picos interferentes que façam parte da matriz.

Outra maneira interessante é através da utilização de um detector como o espectrômetro de massa que possua uma biblioteca interna. Nesse caso, os picos de interesse têm sua identidade obtida através da comparação com uma biblioteca de dados do equipamento. O método poderá ser classificado como seletivo se o pico gerado pela amostra possuir a identidade do pico de interesse e não coincidir com o tempo de retenção (TR) de algum componente endógeno da matriz.^{379,382}

A linearidade está relacionada à resposta proporcional gerada por um dado analito em função da variação de concentração numa faixa específica (faixa de trabalho).^{377,378,380,383} A escolha da faixa de trabalho deve levar em consideração a concentração que se espera encontrar do analito, devendo idealmente estar situada no centro da curva.³⁷⁸ Para a realização deste estudo, soluções do analito em pelo menos cinco concentrações diferentes^{377,383} devem ser analisadas em replicatas,³⁸⁰ onde nesse caso a resposta final será resultante da média aritmética de todas as respostas obtidas.

Para que uma reta apresente uma linearidade aceitável, é necessário que exista uma boa correlação entre todos os pontos que dela fazem parte. Isso pode ser mensurado através do fator de correlação (R), sendo recomendado pela Anvisa que ele seja pelo menos 0,99.³⁷⁷ Entretanto, muito embora consigamos obter uma curva com correlação $\geq 0,99$, é necessário averiguar a significância deste parâmetro, o que pode ser feito através da realização do teste F.¹⁶

Os coeficientes angular e linear de uma curva também podem fornecer informações adicionais acerca de um método analítico. O coeficiente angular, por exemplo, encontra-se diretamente relacionado a sensibilidade do método em determinar um dado composto, sendo tão maior quanto maior for o seu valor.³⁷⁸ O coeficiente linear, por sua vez, indica o quanto os valores obtidos se distanciam do esperado na curva.²¹

O limite de detecção (LD) equivale a menor quantidade do analito que o método é capaz de detectar, estando intimamente correlacionado à sensibilidade do método. Dessa maneira, quanto menor for o valor de LD para um dado analito, maior é a sensibilidade do método em identificá-lo.^{377,378,383-385} Existem protocolos disponíveis para a determinação do valor de LD, tais como: *método visual*, *signal-ruído* e o *baseado nos parâmetros da curva analítica*.

O *método visual* consiste em realizar sucessivas diluições e medidas de uma solução do analito de concentração conhecida até que seja atingida a menor concentração detectável do sinal do analito. No *método sinal-ruído* é realizada a diluição de uma solução do analito a uma concentração conhecida, disperso no extrato da matriz até que seja atingida a menor concentração detectável do analito.^{378,381} Nesse caso, a intensidade do sinal deve ser comparada com a resposta gerada pelo extrato da matriz livre da adição de qualquer padrão (matriz branca), sendo aceitável uma relação sinal-ruído de 3:1 ou de 2:1.³⁷⁸ No *método baseado nos parâmetros da curva analítica*, constrói-se uma curva do analito na matriz, abrangendo regiões próximas do valor de LD do mesmo.^{378,381}

O limite de quantificação (LQ) trata-se da menor concentração do analito que o método é capaz de quantificar com exatidão e precisão adequadas.^{377,378,383,384,386} Assim como o LD, o limite de quantificação pode ser determinado através do *método visual*, *sinal-ruído* e ou o *método baseado nos parâmetros da curva analítica*. Para esta situação, a diferença é que as diluições deverão ser realizadas até que se atinja a menor concentração do analito que seja possível quantificar pelo uso do método em questão. Além disso, enquanto na determinação do LD a relação sinal-ruído aceitável é de 3:1 ou de 2:1, no LQ esta relação deverá ser de 10:1.³⁸¹

A precisão por sua vez, “*representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma amostra, amostras semelhantes ou padrões sob condições definidas*”,³⁸¹ podendo ser utilizado como medida o valor de desvio padrão relativo (DPR), o qual também é comumente denominado de coeficiente de variação (CV) (Equação 5).^{377,381}

$$CV\% = \frac{DP}{CM} \times 100 \quad (5)$$

Nesta equação, CV% corresponde ao coeficiente de variação; DP é o desvio padrão e CM trata-se da concentração analisada.

A precisão pode ser estimada por meio de vários estudos: *repetibilidade*, *precisão intermediária* e *reprodutibilidade*. No *estudo de repetibilidade*, avalia-se a coerência entre os dados obtidos a partir de uma série de medidas realizadas em um único laboratório, mesmo analista, equipamento e materiais em um curto espaço de tempo.³⁸⁷ Para a *precisão intermediária*, é analisada a coerência entre os resultados obtidos em um mesmo laboratório, a partir da variação do analista,

equipamento, materiais utilizados ou dias em que as análises são feitas.^{377,378,383} No *estudo de reprodutibilidade*, avalia-se a concordância entre os resultados obtidos através da variação do analista, laboratórios, equipamentos e etc.³⁸⁸

A exatidão é a figura de mérito que avalia o quão próximo um valor obtido a partir de um método encontra-se de um valor que é considerado verdadeiro ou real,^{377,378,383,385} podendo ser mensurada por exemplo, através da *comparação com métodos de referência, ensaios com material de referência certificado (MRCs)*^{378,381} ou através de *ensaios de recuperação*. No estudo de comparação com métodos de referência, os resultados obtidos através do método proposto são comparados com os apresentados por métodos bem estabelecidos na literatura.^{377,378}

No ensaio com materiais de referência certificados, estes devem possuir crucialmente composição parecida com a da matriz em estudo. Neste estudo, o método sugerido é aplicado e a média das concentrações e suas incertezas são comparadas com os valores esperados.³⁷⁸ O estudo de recuperação, por sua vez, visa avaliar a capacidade do método proposto em recuperar quantidades do analito que foram adicionadas propositalmente à amostra ou que já estejam presentes em concentrações conhecidas. Os resultados são expressos em porcentagem de recuperação (Equação 6) e os números de ensaios e os níveis de fortificação que devem ser utilizados variam de acordo com as diretrizes seguidas.

$$Rec(\%) = \left(\frac{C_x - C_y}{C_z} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

Nesta equação, **Rec (%)** trata-se do percentual de recuperação; **C_x** corresponde à concentração determinada na amostra fortificada; **C_y** é a concentração determinada na amostra branca e **C_z** equivale a concentração de analito adicionada.³⁷⁸

1.5.2 Uso do GC como ferramenta para a determinação de pesticidas em alimentos

GC pode ser bastante útil na determinação e na quantificação de pesticidas em alimentos. Como exemplo, podemos citar um trabalho realizado em 2019 por Chu, em que foi utilizado GC acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS) para estudar resíduos de pesticidas organofosforados (clorpirifós, metamidofós, dimetoato e triazofós) em pimentões da província de Shandong, China.³⁸⁹ Além disso, em 2020 Ramadan aplicou esta técnica, atrelada ao QuEChERS acetato para estudar malationa em amostras de alface e tomate, provenientes de mercados da Arábia Saudita.³⁹⁰ Em 2019 Fernandes também tinha utilizado o GC-MS, desta vez para investigar etoprofós e clorpirifós em amostras orgânicas e inorgânicas de pimentões verdes, utilizando o QuEChERS citrato como método de preparo de amostras.³⁷⁶

Song descreveu em 2019 um método de limpeza rápida em uma única etapa, baseado no QuEChERS, para determinar pesticidas de diferentes polaridades, inclusive malationa, etoprofós e clorpirifós, onde o GC-MS / MS foi utilizado como técnica de quantificação.³⁹¹ Em 2020 Ye também aplicou o GC-MS / MS combinado com um QuEChERS aprimorado em um estudo que investigou a presença de pesticidas organoclorados em tomates (alfa e beta endossulfan).³⁹² Collimore, também utilizou em 2020 o GC-MS, desta vez, combinado com GC-ECD, para determinar etiona, alfa e beta endossulfan em amostras de alface e de tomate, com um QuEChERS modificado como método de preparo de amostra.³⁹³

Existe um interesse em desenvolver métodos baseados em cromatografia gasosa, envolvendo diferentes tipos de detectores para o controle de pesticidas em alimentos. No entanto, o desenvolvimento de métodos baseados na utilização do BID como detector de determinação de multirresíduos de pesticidas organofosforados e organoclorados, ainda não foi explorado, conforme mencionado anteriormente. Diante dessa situação, o presente trabalho traz a descrição de um estudo comparativo entre o GC-BID e o GC-FID, envolvendo quatro classes de compostos diferentes: HA, HPAs e duas classes de pesticidas (OPPs e OCPs).

Os principais fatores atrelados a sensibilidade dos detectores BID e FID para a determinação destes compostos foram investigados, utilizando como suporte valores calculados de energia de ionização (EI) e E_{HOMO} obtidos por DFT.

Além disso, também foi explorado neste trabalho a potencialidade do GC-BID para o desenvolvimento de um método para determinação de multirresíduos de OPPs e OCPs em três matrizes vegetais bastante consumidas pela população brasileira (alface, tomate e pimentão).

2 OBJETIVO GERAL

Realizar uma revisão da literatura para mapear as principais aplicações e potencialidades do BID e investigar os fatores que contribuem para a sensibilidade deste detector em um estudo comparativo com o FID para 30 compostos (HAs, HPAs, OPPs e OCPs), utilizando energia de ionização (EI) e energia do orbital HOMO (E_{HOMO}), obtidos por teoria da densidade funcional (DFT). Além disso, explorar a potencialidade do GC-BID para o desenvolvimento de um método para determinação de onze pesticidas OPPs e OCPs em matrizes vegetais.

2.1 Objetivos específicos

- ✚ Realizar uma revisão da literatura para mapear as principais aplicações e potencialidades do uso do BID em GC;
- ✚ Otimização das condições cromatográficas para a obtenção de respostas experimentais para HAs, HPAs, OPPs e OCPs no GC-BID e GC-FID;
- ✚ Obter EI e E_{HOMO} por DFT para todos os compostos estudados;
- ✚ Estabelecer os fatores que contribuem para a sensibilidade do BID e comparar com o FID;
- ✚ Otimizar e validar as condições cromatográficas para a determinação de pesticidas OPPs e OCPs por GC-BID em alface, tomate e pimentão;
- ✚ Utilizar o QuEChERS para o preparo das amostras de alface, tomate e pimentão;
- ✚ Aplicar o método desenvolvido no GC-BID em amostras orgânicas de alface, tomate e pimentão, coletadas em diferentes locais de Fortaleza.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação e reagentes

Para a realização do presente trabalho, foi utilizado um cromatógrafo gasoso Tracera GC-2010 Plus (Shimadzu Scientific, Kyoto, Japan), acoplado a um BID, utilizando hélio 5.0 (99,999% de pureza) como gás de arraste e para a geração do plasma. O hélio foi submetido a um filtro de purificação de hélio e de nitrogênio, obtido da VICI Valco Instruments Co.Inc, antes de ser conduzido ao sistema cromatográfico.

Utilizou-se um GC-FID (GC17-Shimadzu), usando hidrogênio 4.5 como gás de arraste e ar sintético 5.0 como make up, onde a razão de H₂:ar sintético foi de 10:300 mL / min. Um GC-MS (ShimadzuQP-2010plus) também foi utilizado juntamente com hélio 5.0 (99,999% de pureza) como gás de arraste. Todos os ensaios foram realizados com uma coluna capilar do tipo Equity-5 (30 m x 0,25 mm DI x 0,25), composta de 5 % de difenil e 95 % de dimetilsiloxano, obtida da SUPELCO.

Para o preparo das soluções padrão das diferentes classes de compostos estudados, foram utilizados solventes grau UV / HPLC espectroscópico acetonitrila e diclorometano 99,9 % (v v⁻¹) da Tedia e metanol de procedência J.T.Baker. Os padrões de referência metamidofós, etoprofós, malationa, clorpirifós, fentoato, endossulfan, profenofós, etiona, triazofós, parationa metílica, fenitrotiona, trifenilfosfato e metidationa possuíam procedência Sigma-Aldrich e pureza superior a 98 %, enquanto que o dimetoato possuía procedência Dr Ehrenstorfer e pureza de 99,37 %.

Todos os padrões analíticos de HPAs (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, antraceno, pireno, fluoranteno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[k]fluoranteno e benzo[a]pireno possuíam porcedência Sigma-Aldrich. Um mix de HAs a 1000 mg L⁻¹, contendo cadeias de C8 a C16, foi obtido da AccuStandard, enquanto que os padrões individuais dos OCPs atrazina, metalocloro, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, dieldrin e endrin, foram obtidos da Supelco (USA).

Todos os sais utilizados no método QuEChERS citrato possuíam alta pureza (\geq a 99%) e procedência Sigma-Aldrich, assim como o GCB (SupelcleanTM ENVI-Carb SPE Bulk (GCB) e o PSA (MATRIZ SUPELCLEAN PSA SPE). Neste procedimento, utilizou-se tubos para centrifuga tipo Falcon, com capacidades de 15 e 50 mL, fundo

cônico, em plástico polipropileno; vials de 2 mL de capacidade; uma centrífuga da marca Eppendorf, modelo 543; um vórtex Kasvi basic-K45-2820; um liquidificador Walita com três copos distintos; um banho ultrassônico do tipo Ultrasonic cleaner 1440D e tubos de Eppendorf.

3.2 Estudo comparativo entre GC-BID e GC-FID

3.2.1 Preparo das soluções

Soluções mix de OCPs e OPPs foram preparadas, respectivamente, em metanol e acetonitrila, enquanto que as de HAs e de HPAs foram solubilizadas em diclorometano. Soluções mix a 50 mg L^{-1} foram preparadas para HPAs, OPPs e OCPs, a partir de suas respectivas soluções estoque que se encontravam a 1000 mg L^{-1} . Os HAs foram diluídos até 5 mg L^{-1} em diclorometano.

3.2.2 Análises no GC-BID e no GC-FID

Foram realizadas leituras das soluções mix dos grupos de compostos estudados (HPAs, OPPs, OCPs e HAs), utilizando o FID e BID como sistemas de detecção. Os dados obtidos foram utilizados para comparar a sensibilidade de sinal entre esses dois detectores. Todas as análises no GC-BID e no GC-FID foram realizadas em três dias diferentes e em replicatas, tendo sido considerada para as discussões a média aritmética dos dados obtidos. As injeções foram realizadas manualmente, utilizando um volume de injeção de $1 \mu\text{L}$, a mesma coluna e as mesmas condições de programação de temperatura para cada uma das classes estudadas em ambos os sistemas cromatográficos, seguindo as condições descritas nos itens 3.2.2.2. a 3.2.2.5.

3.2.2.1 Métodos utilizados no GC-BID e GC-FID

3.2.2.2 HPAs

Foi utilizado um fluxo de gás na coluna de 1,5 mL min⁻¹; temperatura do injetor a 260 °C; temperatura do detector 300 °C e uma razão split de 1:20. Programação de temperatura do forno: 60 °C durante 2 min, aumento à taxa de 25 °C min⁻¹ até 200 °C, mantendo-se por 2 min, aumento à taxa de 12 °C min⁻¹ até 300 °C, permanecendo por 10 min.

3.2.2.3 OPPs

Utilizou-se um fluxo de 1,6 mL min⁻¹; temperatura do injetor 260 °C; temperatura do detector 300 °C e uma razão split de 1:20. Programação de temperatura do forno: 80 °C durante 1 min, aumento à taxa de 20 °C min⁻¹ até 210 °C, mantendo-se por 1 min, seguido do aumento de temperatura a uma taxa de 15 °C min⁻¹ até 300 °C, mantendo-se por 1 min.

3.2.2.4 OCPs

Foi utilizado um fluxo de gás na coluna de 1,37 mL min⁻¹; temperatura do injetor 260 °C; temperatura do detector 300 °C e uma razão split de 1:20. Programação de temperatura do forno: 80 °C por 1 min, aumento à taxa de 20 °C min⁻¹ até 180 °C, aumento a taxa de 8 °C min⁻¹ até 210 °C, mantendo-se por 1 min, seguido de um aumento à taxa de 15 °C min⁻¹ até 300 °C, permanecendo por 1 min.

3.2.2.5 HAs

Utilizou-se um fluxo de gás na coluna de 1,5 mL min⁻¹; a temperatura do injetor a 260 °C; a temperatura do detector a 300 °C, utilizando o modo de injeção *splitless*. Programação de temperatura do forno: 80 °C durante 1 min, aumento à taxa de 10 °C min⁻¹ até 250 °C, seguido de um aumento de 25 °C min⁻¹ até 280 °C, mantendo a temperatura por 1 min.

3.2.3 Avaliação da resposta do BID e do FID

Para estudar as respostas obtidas nos sistemas BID e FID, as áreas obtidas para HPAs, OPPs e OCPs foram divididas pela massa que foi direcionada a coluna, usando o modo *split* ($m = 2,5$ ng). Como os HAs foram analisados no modo *splitless*, as áreas desses compostos foram divididas pela concentração (5 mg L^{-1}). Os dados obtidos para HPAs, OPPs, OCPs e HAs foram posteriormente comparados com as informações obtidas por DFT (EI e E_{HOMO}).

3.2.4 Estudo por density functional theory (DFT)

A teoria da densidade funcional - *density functional theory* (DFT) foi utilizada como ferramenta auxiliar para avaliar o comportamento experimentalmente observado de cada classe química frente ao GC-BID e ao GC-FID. Para isso, os valores teóricos de energia de ionização (EI) e energia orbital HOMO (E_{HOMO}) foram obtidos por DFT nas condições de trabalho de GC-BID e GC-FID para HPAs, OPPs, OCPs e HAs.

As geometrias de todos os compostos estudados foram otimizadas utilizando DFT. Todos os cálculos foram realizados com o pacote de software Gaussian 9 rev. A02 (Gaussian Inc., Wallingford, CT),³⁹⁴ usando a funcional B3LYP.³⁹⁵³⁹⁷ A base 6-311G(d,p) foi aplicada para todos os átomos. A mínima energia potencial para as geometrias otimizadas foi confirmada pela ausência de frequências imaginárias nos cálculos de análise vibracional.

As condições de análise foram simuladas através do modelo de polarização contínua (*polarization continuum model* (PCM)),³⁹⁸ utilizando os parâmetros para argônio. Uma vez que os valores de constante dielétrica dos gases são bastante similares, é possível fazer tal aproximação.³⁹⁹ Os valores de energia de ionização (EI) foram determinados pela equação 7.⁴⁰⁰

$$EI = E(M^+) - E(M^0) \quad (7)$$

Onde: $E(M^+)$ corresponde a energia da espécie ionizada e $E(M^0)$ corresponde a energia da espécie neutra.

3.3 Método para determinação de pesticidas

3.3.1 Preparo das soluções estoque para análise no GC-BID

Soluções monocomponentes dos padrões na concentração de 1000 mg L^{-1} foram preparadas em acetonitrila e, a partir das mesmas, foram obtidas soluções em concentrações de 100 e 10 mg L^{-1} . Estas soluções foram utilizadas para a construção de todas as curvas analíticas deste trabalho para a realização do estudo por sobreposição de matriz.

3.3.1.1 Preparo dos extratos das amostras de: alface, tomate e pimentão

Os extratos das amostras foram preparados por meio do uso do método QuEChERS citrato (Figura 8), ao qual é amplamente reportada a sua utilização no preparo de matrizes complexas como frutas para determinação de OPPs e OCPs.³⁵³ Conforme mencionado anteriormente, o método QuEChERS envolve três etapas básicas: extração, partição e limpeza (*clean-up*), as quais em conjunto, tem como principal objetivo a extração de eventuais pesticidas existentes em alimentos e a sua pré-concentração.

Para a realização do método QuEChERS citrato modificado, as amostras de alface crespa, tomate Carmem e pimentão verde foram previamente resfriadas em uma geladeira por pelo menos duas horas, para evitar a ocorrência do fenômeno *uptake*, o qual consiste na tendência de os vegetais absorverem água e resíduos presentes em suas superfícies durante a lavagem.

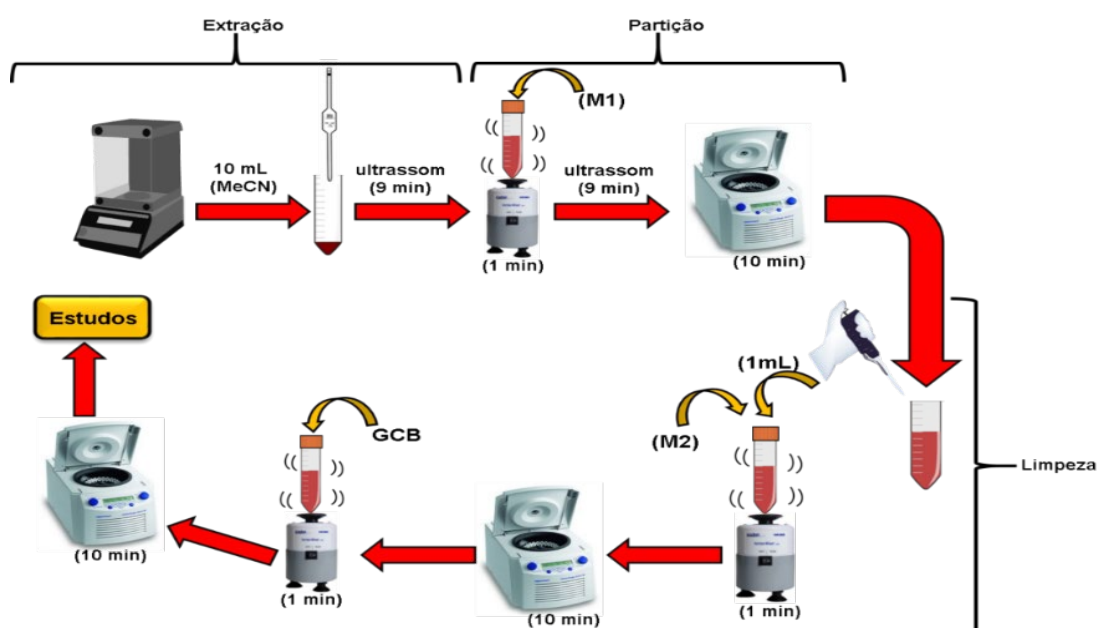
Após o tempo de refrigeração, as amostras foram lavadas primeiramente com água de torneira e em seguida, com água destilada. Na sequência, elas foram colocadas para secar por cerca de uma hora, com a finalidade de reduzir a água da lavagem. Por fim, as amostras foram trituradas individualmente em um liquidificador.

Na etapa de extração, pesou-se 10 g de amostra (alface, tomate ou pimentão), adicionando-se, sequencialmente 10 mL de acetonitrila. A mistura foi submetida ao

banho ultrassônico a temperatura ambiente durante 9 minutos para promover a extração dos pesticidas (Figura 8).

Na etapa de partição, 4 g de MgSO_4 , 1 g de NaCl , 1 g de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e 0,5 g de $(\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O})$ foram acrescentados à mistura anterior sob agitação no vórtex e a mistura resultante foi sonicada por 9 minutos e centrifugada durante 10 minutos a 6000 rpm.

Figura 8 - Representação esquemática do método QuEChERS citrato modificado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: M1 é referente a mistura de 4 g de MgSO_4 + 1 g de NaCl + 1 g de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ + 0,5 g de $(\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O})$, enquanto que M2 corresponde a mistura de 150 mg de MgSO_4 + 25 mg de PSA.

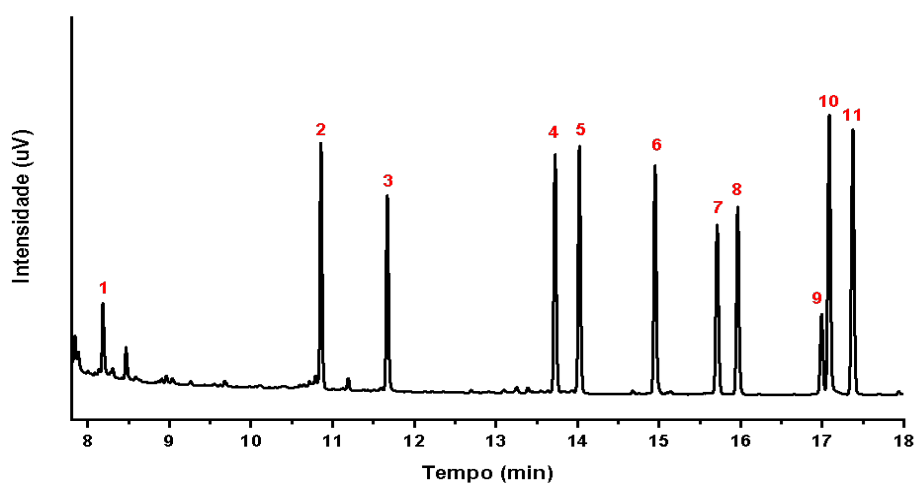
Para a limpeza do extrato da matriz, 1 mL do sobrenadante foi retirado e transferido para um tubo de Falcon de 15 mL, juntamente com 150 mg de MgSO_4 , 25 mg de PSA e 25 mg de GCB. Na sequência, o conteúdo foi agitado no vórtex, centrifugado por 10 minutos a 6000 rpm e o extrato resultante foi posteriormente utilizado nos estudos com o GC-BID e o GC-MS.

3.3.1.2 Otimização das condições cromatográficas para obtenção do método de determinação dos pesticidas de interesse

Inicialmente, soluções monocomponentes a 10 mg L^{-1} dos pesticidas em acetonitrila foram injetadas no GC-BID, a fim de identificá-los e determinar seus respectivos tempos de retenção. Na sequência, uma solução mista dos pesticidas na mesma concentração foi injetada no sistema cromatográfico e as condições utilizadas (fluxo e rampa de temperatura, por exemplo) foram aprimoradas até que se obtivesse um cromatograma em que os picos dos pesticidas estivessem bem resolvidos e a separação ocorresse em um tempo hábil, que no caso foi de aproximadamente 17,5 minutos (*Figura 9*).

O método final consistiu na utilização de um fluxo de gás na coluna de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura do injetor de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura do detector a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. A Programação de temperatura do forno foi a seguinte: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 min, aumento à taxa de $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $200 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de aumento a taxa $7 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e finalmente $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $300 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo essa temperatura por 2 minutos. O volume de injeção foi de $1 \text{ } \mu\text{L}$ e o modo de injeção foi o *splitless*.

Figura 9- Cromatograma de uma solução mix composta pelos onze pesticidas estudados em acetonitrila a 10 mg L^{-1} , obtido no GC-BID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (1); etoprofós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endosulfan (7); profenofós (8); β -endosulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).

3.3.2 Estudo por sobreposição de matriz

3.3.2.1 Construção da curva de calibração no solvente

Soluções na forma de mix dos padrões nas concentrações de: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg kg⁻¹ e 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0 mg kg⁻¹ para o metamidofós foram preparadas a partir das soluções monocomponentes concentradas, descritas no item 3.2.1 e injetadas no GC-BID em triplicata. As curvas obtidas para cada composto no solvente foram construídas, obtendo-se as equações da reta para cada situação.

Para a escolha da faixa de trabalho, levou-se em consideração os valores mais comuns de LMR para os compostos escolhidos segundo as legislações da Anvisa, Espanhola e a dos Estados Unidos (Anexo A). A análise a níveis maiores de concentração no caso do metamidofós justifica-se em função da baixa sensibilidade exibida por este composto ao método, conforme será discutido mais adiante nos estudos de LD e LQ.

3.3.2.2 Construção da curva de calibração no extrato da matriz (alface, tomate e pimentão)

Quantidades diferentes e conhecidas dos compostos na forma de um mix foram adicionadas aos extratos das três matrizes brancas (alface, tomate e pimentão), utilizando os mesmos gradientes de concentração aplicados na construção da curva de calibração no solvente (item 3.3.2.1). As curvas resultantes para cada composto nas três matrizes foram construídas, obtendo-se as equações da reta para cada situação.

3.4 Estudo das figuras de mérito

3.4.1 Estudo de seletividade

Foram obtidos os cromatogramas dos extratos de cada uma das matrizes (alface, tomate e pimentão) livres da adição de pesticidas (amostras brancas) e os

cromatogramas destes mesmos extratos, desta vez após a adição de um mix dos onze pesticidas avaliados em uma concentração final de 5 mg L⁻¹.

Os picos presentes nos cromatogramas das amostras brancas e nos das amostras dopadas com pesticidas foram comparados para cada matriz e a seletividade do método foi avaliada para cada caso, utilizando-se tanto o GC-BID, quanto o GC-MS.

3.4.2 Estudo da Linearidade

Com o intuito de obter repostas mais confiáveis, foram realizadas múltiplas injeções de todas as soluções trabalhadas no GC-BID. A partir das repostas obtidas por meio da construção da curva no solvente e na matriz para cada concentração utilizada e da aplicação da equação de regressão linear, estimada pelo método dos mínimos quadrados, pôde-se obter os coeficientes angular (*a*), linear (*b*) e o de determinação (*R*²) para cada pesticida nas duas situações.

Além disso, foram realizados estudos estatísticos de significância da regressão linear através do teste F e dos parâmetros da curva por meio do *teste t de Student*, considerando um nível de confiança de 95 % para os valores tabelados.

No teste *t de Student*, valores de *t* são calculados para cada um dos termos *a* e *b*, através da aplicação das equações 8 e 9 e posteriormente comparados com os valores disponíveis em uma tabela, considerando o nível de confiança, que no caso foi de 95 %.

$$t_{calc,a} = \frac{|a-1|}{S_a} \quad (8)$$

$$t_{calc,b} = \frac{|b-0|}{S_b} \quad (9)$$

Nas equações acima, **a** é o coeficiente angular; **b** é coeficiente linear; **S_a** e **S_b** correspondem, respectivamente, ao desvio padrão dos coeficientes angular e linear.¹⁶

Por fim, a linearidade do método também foi avaliada considerando-se níveis de concentração acima da faixa de trabalho. Para tanto, soluções com concentração superiores as da faixa de trabalho foram injetadas no GC-BID até que houvesse perda da resposta linear do método.

3.4.3 Estudo do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os valores de limite de detecção (LD) de cada composto foram estimados por meio do método visual, utilizando diluição sucessiva.^{378,381} Nesse sentido, inicialmente as soluções preparadas de acordo com o procedimento descrito nos itens 3.3.2.1 e 3.3.2.2 foram injetadas, até que se obtivesse a menor concentração de cada composto que produzisse um sinal equivalente a três vezes a altura do ruído, obedecendo a equação 10.

$$LD = 3 \times \frac{S}{R} \quad (10)$$

Onde **S** é o sinal e **R** é o ruído. A partir desta equação podemos isolar a relação $\frac{S}{R}$ e obter a equação 11.

$$\frac{S}{R} = \frac{LD}{3} \quad (11)$$

Considerando que para a obtenção do valor do limite de quantificação de um analito (LQ) a relação sinal / ruído utilizada deve ser de 10:1 (equação 12),³⁸¹ se substituirmos a equação 12 na 11, teríamos uma relação direta entre LD e LQ (equação 13).³⁷⁸

$$LQ = 10 \times \frac{S}{R} \quad (12)$$

$$LQ = 3,33 \times LD \quad (13)$$

A partir dos valores de LD, obtidos experimentalmente, pôde-se estimar os valores de LQ através da aplicação da equação 13.³⁷⁸

3.4.4 Estudo da exatidão e da precisão

A exatidão do método foi avaliada por meio da realização de ensaios de recuperação, o qual se deram através da adição de quantidades conhecidas dos padrões às matrizes em estudo em três níveis: baixo, médio e alto, levando-se em consideração as faixas de trabalho utilizadas em cada situação e aplicação da equação 6. Em virtude de o método possuir uma menor sensibilidade em detectar o metamidofós os níveis de fortificação foram de 4,0; 6,0 e 8,0 mg kg⁻¹,

enquanto que para os demais pesticidas as fortificações foram de 0,5; 2,0 e 4,0 mg kg⁻¹, respectivamente. Os valores de recuperação obtidos foram avaliados, assim como os respectivos coeficientes de variação, de modo que fosse determinado a exatidão e a precisão do método proposto.

3.5 Coleta e análise das amostras reais por GC-BID

Com o intuito de averiguar a qualidade da alface, tomate e pimentão orgânicos vendidos na cidade de Fortaleza-CE no que diz respeito a presença de pesticidas, foi realizada uma coleta de cada uma das amostras em cinco pontos distintos da cidade, totalizando 15 amostras. Na tentativa de aumentar a representatividade da amostragem, todos os pontos envolvidos pertenciam a regiões diferentes da cidade. Para fins de preservação da identidade dos pontos de coleta, todas as amostras de alface, tomate e pimentão foram codificadas.

A coleta das amostras foi realizada na primeira quinzena de abril de 2018. As amostras foram preparadas de acordo com o método descrito no item 3.3.1.1, armazenadas em um freezer e, posteriormente, analisadas por GC-BID, utilizando as condições descritas no item 3.3.1.2.

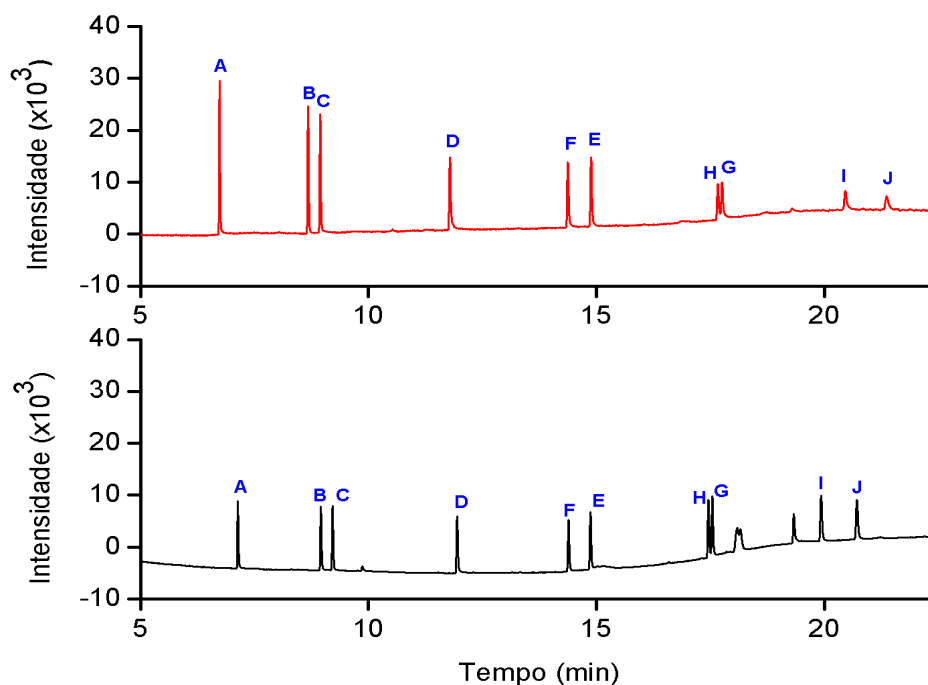
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 A influência da estrutura dos HPAs, OPPs e OCPs nas respostas do BID e do FID

Os detectores BID e FID operam por princípios semelhantes (ionização do analito e detecção de espécies geradas na presença de plasma frio e de chama, respectivamente). Todavia, resultados obtidos a partir do presente estudo revelaram que ambos os detectores respondem de formas distintas aos HPAs, OPPs e OCPs.

Foi possível notar que o BID apresentou melhores respostas em comparação ao FID para todos os compostos estudados independentemente da classe química (Figura 10 a 12). Por esse motivo, foi realizada uma investigação dos possíveis parâmetros que estariam associados ao desempenho do BID.

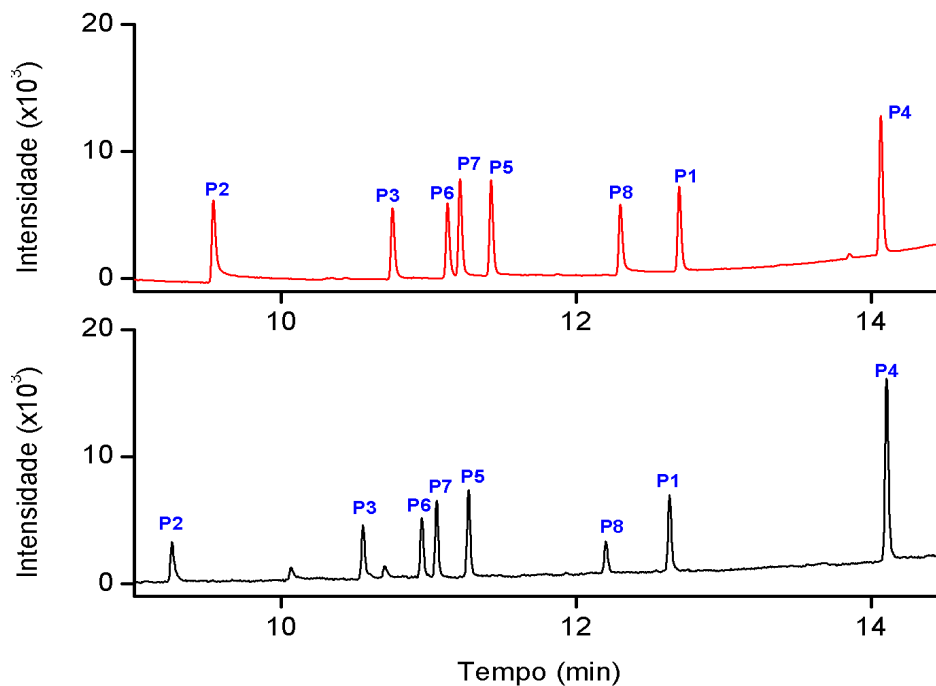
Figura 10- Cromatogramas dos HPAs obtidos por GC-BID e GC-FID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H); benzo(k)fluorantheno (I) e benzo(a)pyreno (J).

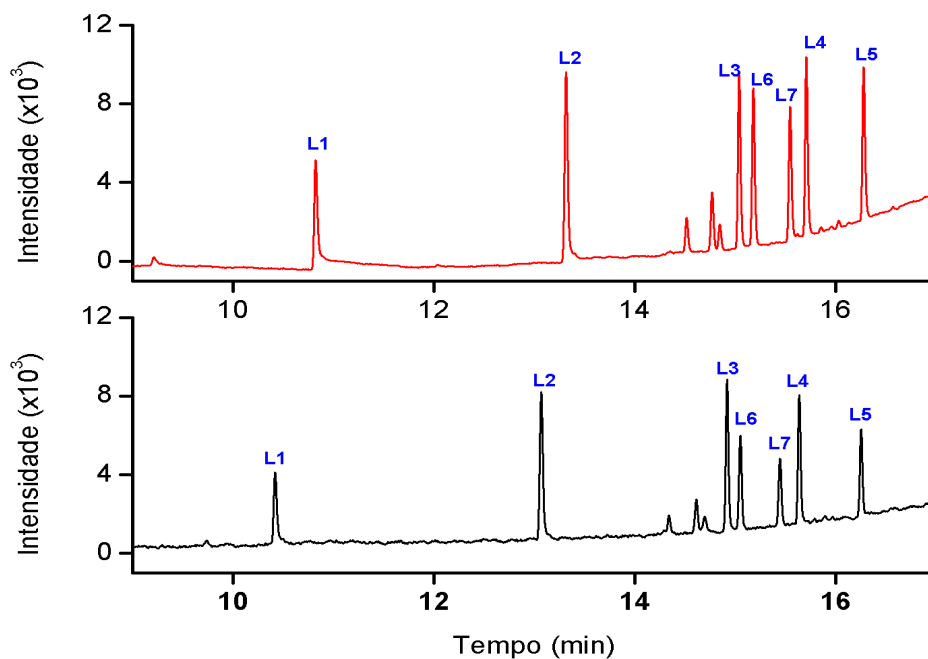
Figura 11- Cromatogramas dos OPPs obtidos por GC-BID e GC-FID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Dimetoato (P1); parationa metílica (P2); fenitrotiona (P3); trifenilfosfato (P4); metidationa (P5); malationa (P6); clorpirifós (P7) e profenofos (P8).

Figura 12- Cromatogramas dos OCPs obtidos por GC-BID e GC-FID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Atrazina (L1); metalocloro (L2); 4,4'-DDE (L3); 4,4'-DDD (L4); 4,4'-DDT (L5); endrina (L6) e dieldrina (L7).

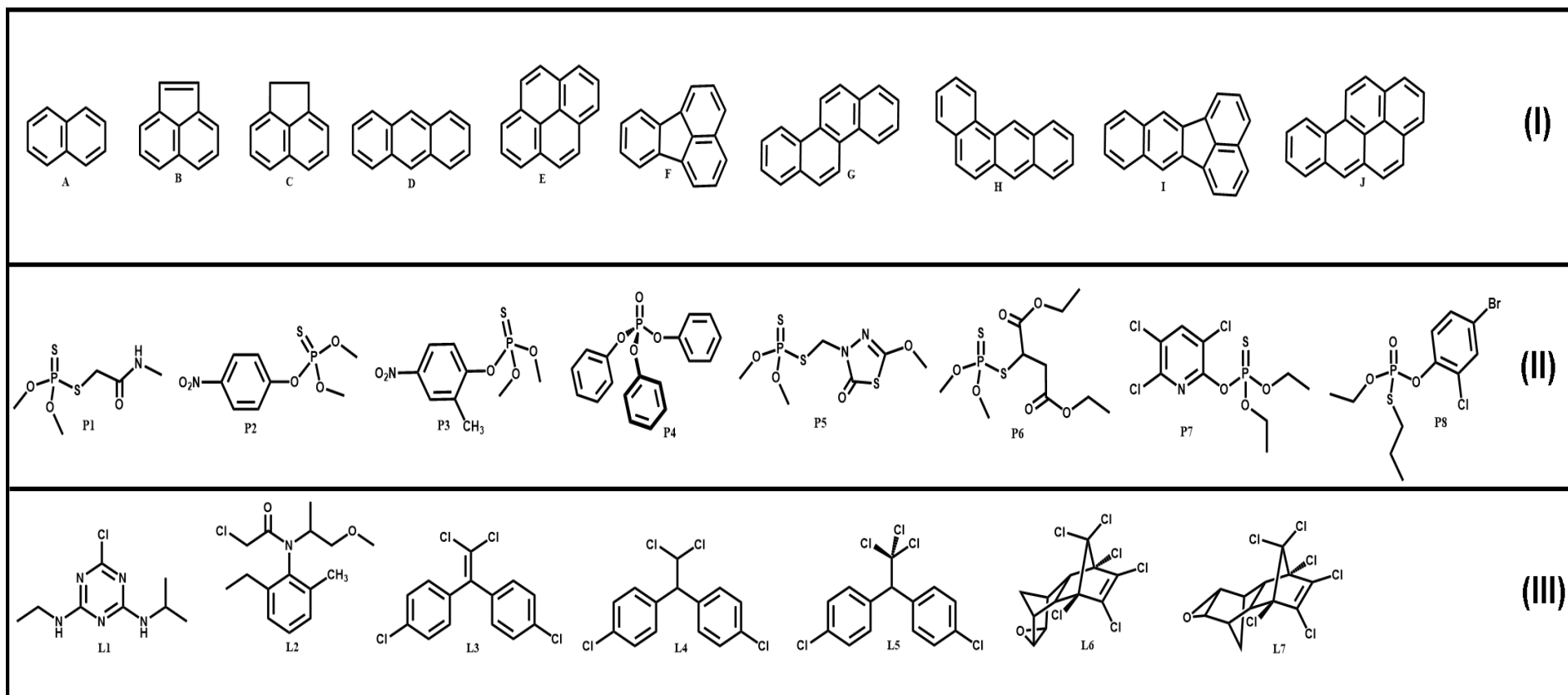
Antoniadou¹² observou a diminuição da resposta no BID com aumento do número de átomos de carbono para alcanos, enquanto no FID não apresentou diminuições evidentes. No entanto, essa tendência não ocorreu da mesma forma para os HPAs, OPPs e OCPs estudados aqui. Pôde-se notar que a resposta do FID para os HPAs foi mais dependente da estrutura desses compostos em comparação ao BID, já que houve diminuição da resposta com o aumento da massa molecular (Figura 13 e Figura 14). A razão entre as respostas obtidas para todos os HPAs no BID e no FID (BID / FID) foi cerca de 1,8, indicando que o BID foi mais sensível que o FID para a determinação de todos os HPAs nesta proporção.

Além disso, após separarmos esta série em dois subgrupos: HPAs-1 (HPAs com anéis agrupados de forma linear: naftaleno, antraceno, benzo(a)antraceno e criseno) e HPAs-2 (HPAs com anéis agrupados de forma condensada: pireno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno), notamos que o BID apresentou respostas muito próximas em ambos os casos, enquanto que o FID mostrou-se mais sensível para HPAs-1.

Sabe-se que o FID apresenta baixa sensibilidade a moléculas orgânicas que possuem heteroátomos, como P, S, N ou O em sua composição estrutural [3, 4]. Além disso, a presença de substituintes eletronegativos, como o cloro, também pode contribuir para suprimir a resposta. O número médio de heteroátomos presentes nos OPPs e em alguns OCPs estudados aqui não apresenta diferenças significativas que possam ser consideradas determinantes sob a resposta do BID em ambas os grupos (Figura 13, Figura 15 e 16).

Os OPPs e OCPs apresentaram resposta relativa BID / FID de cerca de 3,0, evidenciando a maior sensibilidade do BID para a determinação de todos os pesticidas estudados aqui. No entanto, o BID parece ser menos afetado que o FID pela presença de heteroátomos e de substituintes cloro, já que os OPPs dimetoato, parationa metílica e fenitrotona e os OCPs 4,4'-DDE, 4,4'-DDD e 4,4'-DDT estão entre os compostos com melhores respostas em suas séries correspondentes (Figura 15 e 16).

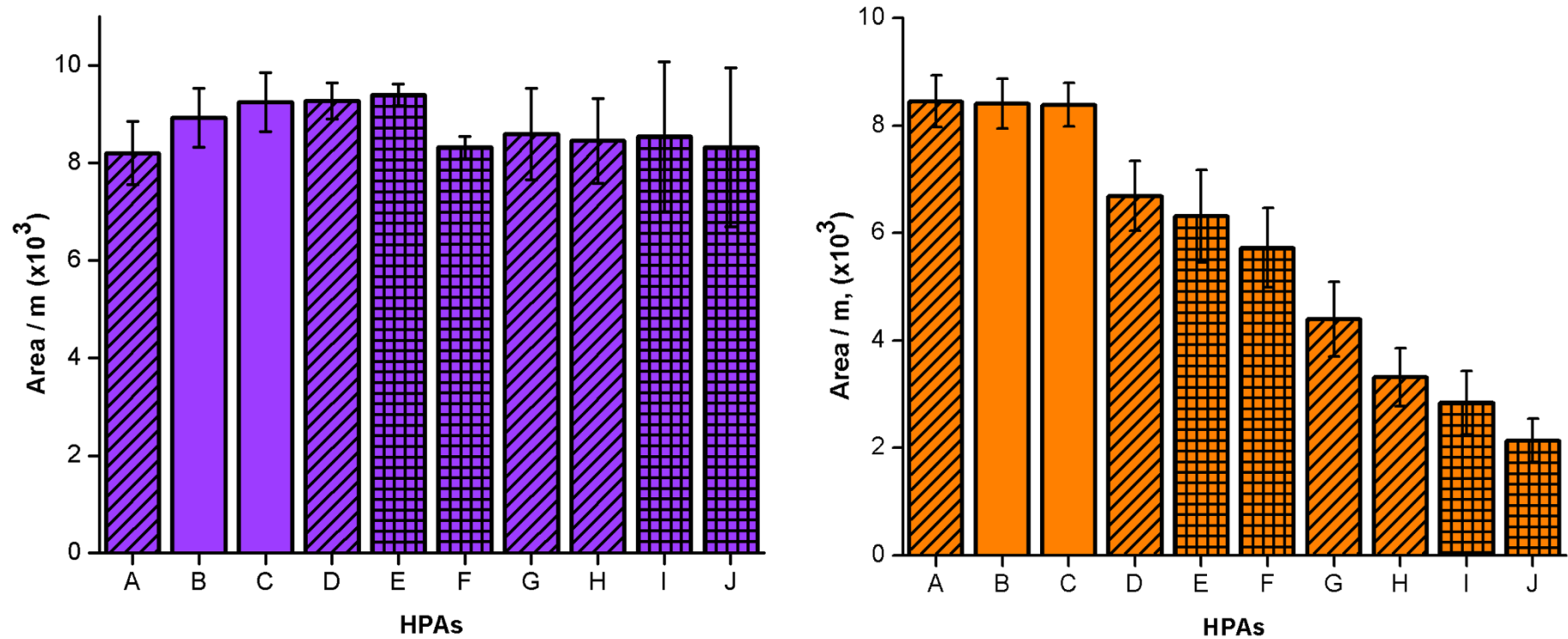
Figura 13- Estruturas dos HPAs (I); pesticidas OPPs (II) e pesticidas OCPs(III), estudados por GC-BID e GC-FID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H); benzo(k)fluorantheno (I); benzo(a)pyreno (J); dimetoato (P1); parationa metílica (P2); fenitrotona (P3); trifenilfosfato (P4); metidationa (P5); malationa (P6); clorpirifós (P7); profenofos (P8); atrazina (L1); metalocloro (L2); 4,4'-DDE (L3); 4,4'-DDD (L4); 4,4'-DDT (L5); endrina (L6) e dieldrina (L7).

Figura 14- Respostas para os HPAs estudadas por BID (lilás) e no FID (amarelo).





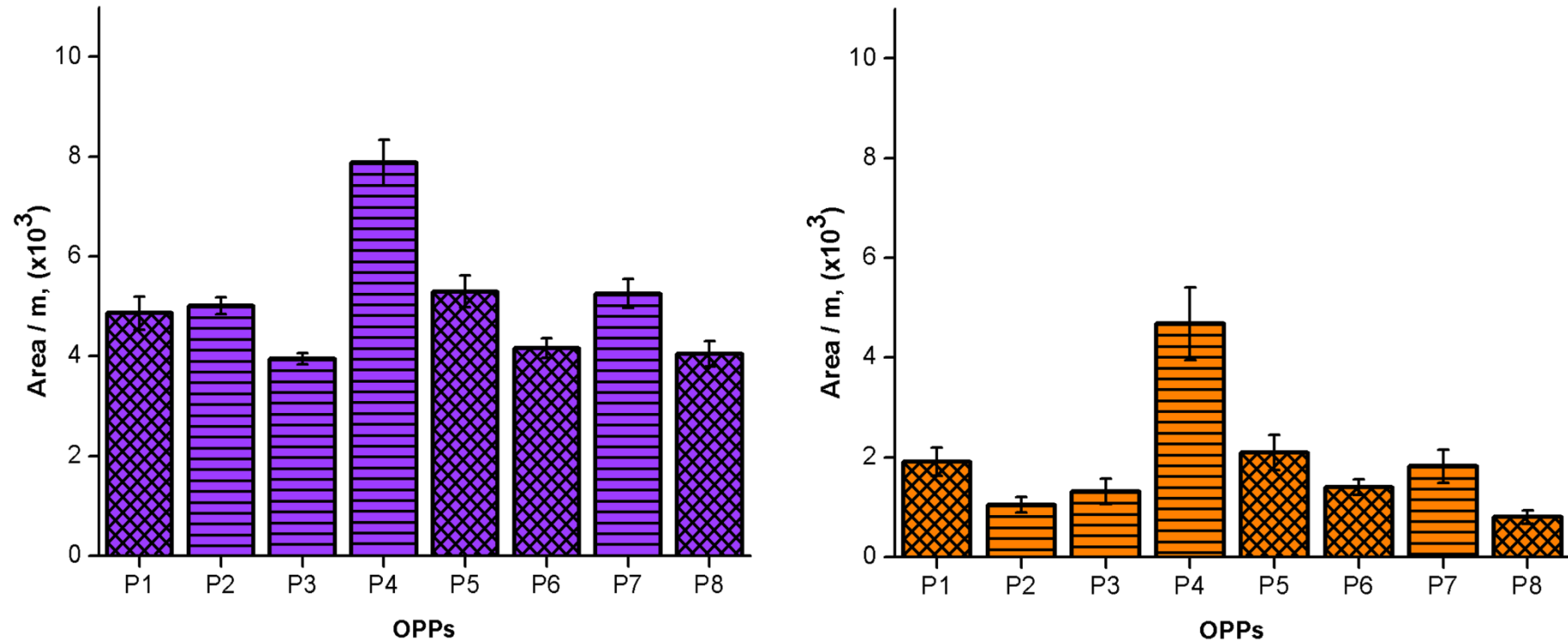
 PAHs-1;
  PAHs-2. Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H); benzo(k)fluorantheno (I); benzo(a)pyreno (J). $\bar{x} = 8728,30$ (BID) e $\bar{x} = 5661,63$ (FID).

Figura 15- Respostas para os OPPs estudadas por BID (lilás) e no FID (amarelo).



Fonte: Elaborada pela autora.



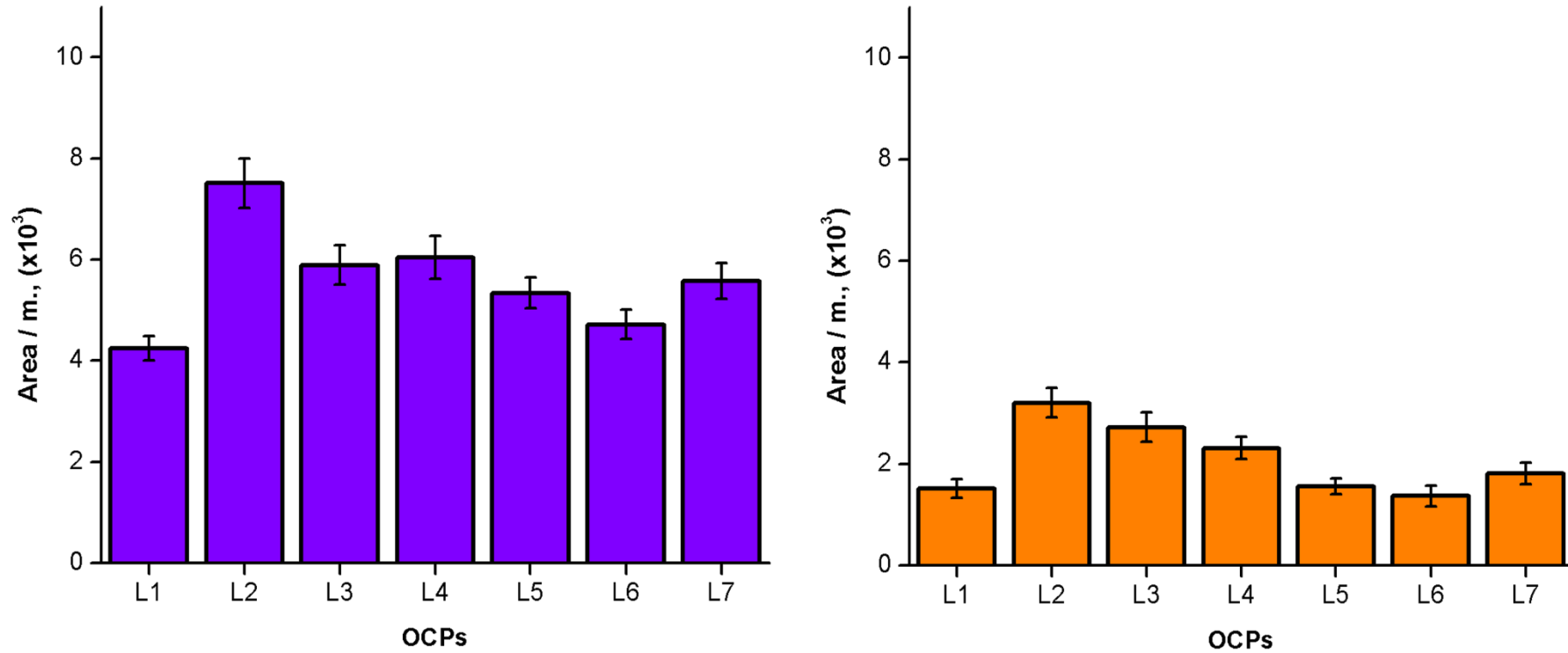
 OPPs-A e  OPPs-B. Dimetoato (P1); parationa metílica (P2); fenitrotiona (P3); trifenilfosfato (P4); metidationa (P5); malationa (P6); clorpirifós (P7); profenofos (P8); ($\bar{x} = 5055,46$ (BID) e $\bar{x} = 1879,18$ (FID)).

Figura 16- Respostas para os OCPs estudadas por BID (lilás) e no FID (amarelo).



Fonte: Elaborada pela autora.

Atrazina (L1); metalocloro (L2); 4,4'-DDE (L3); 4,4'-DDD (L4); 4,4'-DDT (L5); endrina (L6) e dieldrina (L7). $\bar{x} = 5615,82$ (BID) e $\bar{x} = 2066,10$ (FID).

Além disso, o BID apresentou uma melhoria proporcional para a determinação de OPPs em comparação ao FID. É importante ressaltar que a presença de substituintes no anel aromático pode influenciar na disponibilidade eletrônica da molécula. Dessa forma, é possível que a presença do substituinte metila na posição meta ao grupo nitro na fenitrotona pode estar associado a melhor resposta do FID para este composto, comparado a parationa metílica (Figura 13 e 15). A metila é doadora de elétrons e a sua presença poderia favorecer a ocorrência de quebras na molécula quando submetida a ionização no FID.^{20,401,402}

Ao compararmos a fenitrotona e a parationa metílica com o clorpirifos e o profenofós, podemos observar que a estruturas destes dois últimos é composta por substituintes com menor poder retirador de elétrons (Cl e Br) do que o nitro (Figura 13 e 15). Possivelmente, isso estaria associado às melhores respostas obtidas no BID para o segundo par de compostos, especialmente para o profenofos (Figura 15).

Tanto o BID quanto o FID apresentaram perfis de respostas semelhantes para os OCPs estudados aqui, com exceção do 4,4'-DDD, em que o BID apresentou melhor poder de resposta, tendo estado dentro da média dos demais OCPs (Figura 16). Esse resultado pode estar associado ao aumento do número de substituintes cloro do 4,4'-DDE ao 4,4'-DDT e a diminuição da presença de insaturações. Isso contribuiria para o aumento do efeito indutivo retirador de elétrons⁴⁰³ e redução da disponibilidade eletrônica. Diante do discutido, temos que a resposta do BID é pouco afetada pelas características estruturais do OPPs e OCPs estudados aqui.

Outro ponto interessante a ser destacado é que o FID possui uma baixa sensibilidade a compostos que contenham carboxila, carbonila e hidroxila.¹¹ Entretanto, o BID exibiu uma melhoria da resposta para os OPPs-A que continham esses grupos funcionais (dimetoato, metidationa e malationa), além de uma baixa variação da resposta relativa (BID / FID). Esse comportamento encontra-se condizente com o esperado, uma vez que já foi previamente relatado pelo fabricante para outros compostos que possuíam estas características estruturais.²⁴

O fabricante também relatou um comportamento similar do BID para a determinação de haletos orgânicos, o que torna o BID ainda mais interessante que o FID, dado que este detector tende a ser pouco sensível a estes tipos de compostos.

Isso poderia estar associado a baixa variação de resposta relativa BID / FID observada para a série de pesticidas OCPs estudados aqui.

A estabilidade do BID pôde ser constatada neste trabalho por meio da obtenção de respostas com menores desvios padrão em comparação ao FID (Figura 14 a 16), isso implica em uma maior confiabilidade dos dados obtidos no sistema BID e é altamente desejável em análises quantitativas.

4.2 A influência da energia de ionização (EI) para HPAs, OPPs e OCPs

De acordo com a IUPAC, a energia de ionização trata-se da energia mínima necessária para promover a remoção de um elétron de um átomo ou molécula neutra que esteja em seu estado vibracional fundamental na fase gasosa.^{404,405} Considerando que em ambos os detectores BID e FID o processo de detecção é precedido pelo processo de ionização do analito, esperaríamos que uma ionização mais eficiente pudesse levar a melhores respostas.

Uma forma de mensurar isso poderia ser através da avaliação da energia de ionização (EI) que cada composto teria em meio as condições de atuação do GC-BID e GC-FID. Os valores de EI de cada composto foram obtidos através de simulações nas condições operacionais dos dois detectores, utilizando cálculo computacional baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conforme descrito anteriormente no item 3.2.4.

Inicialmente foi avaliado se a EI de cada molécula sofreria variação em função das condições de operação de cada um dos detectores BID e FID. Os dados teóricos indicam que os valores de EI dos compostos nas condições do BID tendem a ser inferiores aos obtidos nas condições do FID. As variações apresentaram-se acima de 5 % para a maioria das situações, indicando que essas diferenças são consideráveis (Tabela 5). É possível que a diferença de EI esteja associada às maiores respostas do BID para todos os grupos de compostos estudados, já que os dados apontam que

Tabela 5- Valores de EI obtidos sob as condições do BID, do FID, variação entre BID e FID (ΔEI) e EI disponível na literatura. (continua)

Composto	Abreviação	Classe	BID (eV)	FID (eV)	ΔEI (%)	Literatura (eV)
Octano	C8	HA	8.872	9.434	6.339	9,80 ^a / 9,82 ^b
Decano	C10	HA	8.701	9.222	5.987	9,65 ^a
Dodecano	C12	HA	8.584	9.071	5.675	-
Tetradecano	C14	HA	8.498	8.956	5.387	-
Hexadecano	C16	HA	8.431	8.863	5.120	-
Nafatleno	A	HPAs	7.252	7.823	7.876	8,14 ^a / 8,12 ^b
Acenaftileno	B	HPAs	7.132	7.678	7.655	8,12 ^a
Acenafteno	C	HPAs	6.838	7.380	7.922	7,75 ^a
Antraceno	D	HPAs	6.529	7.038	7.801	7,44 ^a
Pireno	E	HPAs	6.589	7.086	7.547	7,43 ^a / 7,58 ^b
Fluoranteno	F	HPAs	7.039	7.533	7.004	7,9 ^a
Criseno	G	HPAs	6.714	7.182	6.970	7,6 ^a
Benzo[a]antraceno	H	HPAs	6.523	6.991	7.185	7,45 ^a
Benzo[k]fluoranteno	I	HPAs	6.874	6.999	1.808	-
Benzo [a] pireno	J	HPAs	6.268	6.724	7.277	7,12 ^a
Dimetoato	P1	OPPs	7.525	7.950	5.646	-
Parationa metílica	P2	OPPs	8.110	8.617	6.249	-
Fenitrotiona	P3	OPPs	7.973	8.452	6.017	-

Tabela 5- Valores de EI obtidos sob as condições do BID, do FID, variação entre BID e FID (ΔEI) e EI disponível na literatura. (conclusão)

Composto	Abreviação	Classe	BID (eV)	FID (eV)	ΔEI (%)	Literatura (eV)
Trifenilfosfato	P4	OPPs	7.608	7.980	4.894	-
Metidationa	P5	OPPs	7.476	7.936	6.152	-
Malationa	P6	OPPs	7.537	7.947	5.440	-
Clorpirifós	P7	OPPs	7.820	8.270	5.761	-
Profenofos	P8	OPPs	7.563	8.021	6.058	-
Atrazina	L1	OCPs	7.807	8.237	5.517	-
Metalocloro	L2	OCPs	7.518	7.916	5.296	-
4,4'-DDE	L3	OCPs	7.321	7.804	6.597	-
4,4'-DDD	L4	OCPs	7.693	8.189	6.452	-
4,4'-DDT	L5	OCPs	7.747	8.231	6.252	-
Endrina	L6	OCPs	8.123	8.642	6.384	-
Dieldrina	L7	OCPs	8.290	8.815	6.329	-

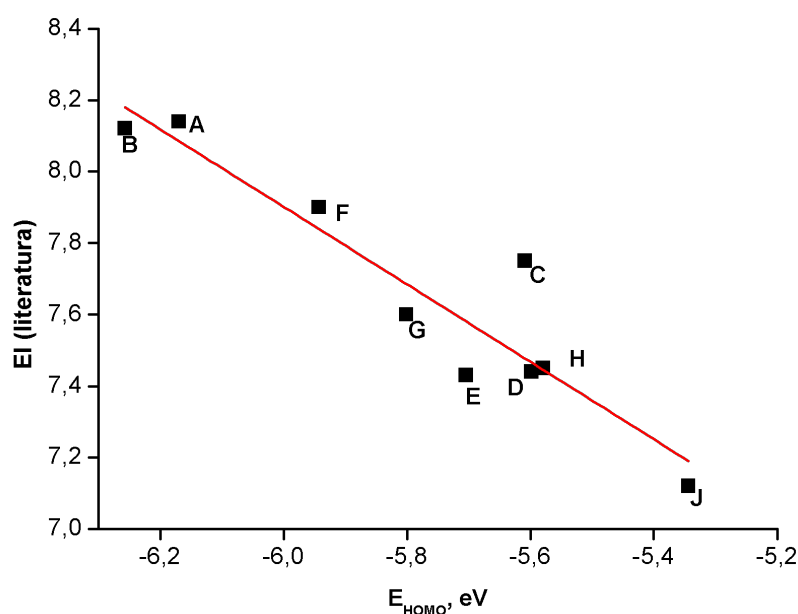
Fonte: Elaborada pela autora.

^aEI obtidos do Instituto Nacional de padrões e tecnologia - *National Institute of standards and technology*,⁴⁰⁶ e ^b EI obtidos da Pubchem.⁴⁰⁷

uma menor energia é requerida para ionizar as moléculas estudadas aqui, quando estas se encontram nas condições de atuação deste detector.

Na Tabela 5, podemos observar dados de EI que estão disponíveis na literatura para alguns dos compostos estudados. Embora esses dados tenham sido obtidos em condições diferentes das utilizadas aqui, é possível notar que eles são bastante próximos dos valores obtidos neste trabalho. Além disso, ao traçarmos um gráfico utilizando dados de E_{HOMO} obtidos no presente trabalho, em função dos valores de EI disponíveis na literatura para os HPAs, podemos notar, conforme o esperado, uma relação de proporcionalidade inversa (Figura 17). A partir disso, podemos considerar que os valores de E_{HOMO} obtidos neste trabalho apresentam uma boa coerência.

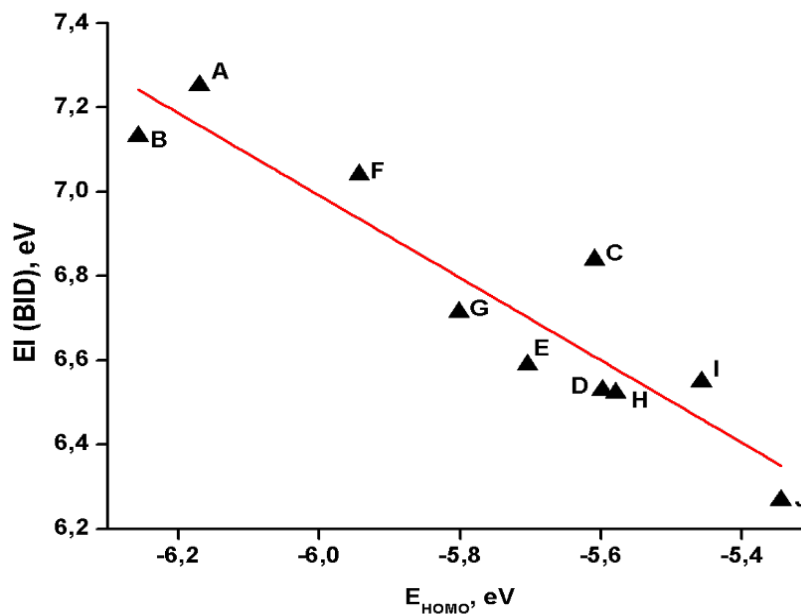
Figura 17- Relação entre E_{HOMO} e EI disponíveis na literatura para HPAs.



Fonte: Elaborada pela autora.

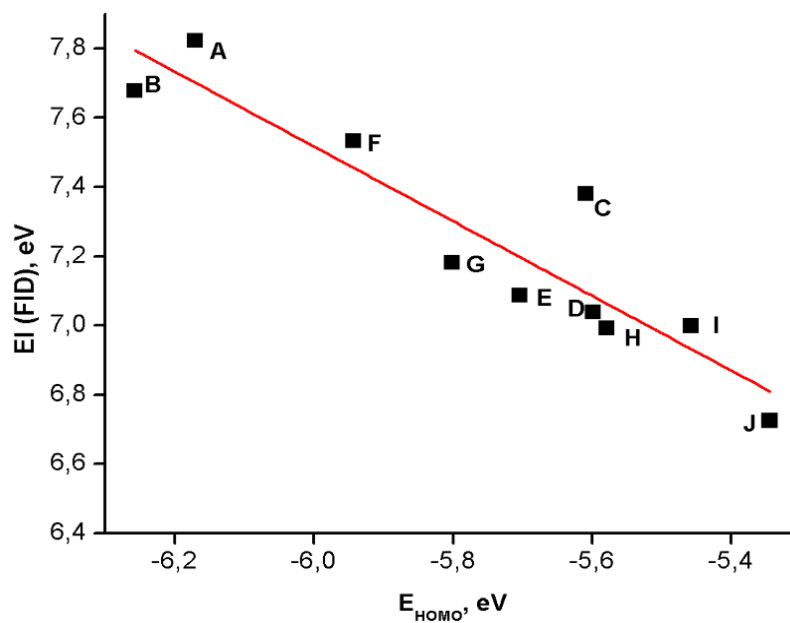
Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H) e benzo(a)pyreno (J).

Quando, por outro lado, utilizamos dados de EI obtidos nas condições do BID e do FID, é possível observar o mesmo perfil comportamental presente na Figura 17 (Figura 18 e Figura 19). Dessa maneira, pode-se dizer que as simulações utilizadas aqui também foram adequadas para a previsão dos valores de EI dos compostos estudados.

Figura 18- Relação entre E_{HOMO} e EI (BID) para HPAs.

Fonte: Elaborada pela autora.

Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H) e benzo(a)pyreno (J).

Figura 19- Relação entre E_{HOMO} e EI (FID) para HPAs.

Fonte: Elaborada pela autora.

Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H) e benzo(a)pyreno (J).

Outro ponto interessante é que os valores simulados de EI das moléculas sob as condições de atuação do BID apresentaram-se inferiores a EI prevista pelo fabricante (13,5 a 17,5 eV),²⁴ tendo variado de 6,27 a 8,87 eV (Tabela 5). Nesse contexto, a energia gerada pelo sistema BID seria mais que suficiente para promover a ionização de todas as moléculas estudadas no presente trabalho. Logo, isso justificaria o fato de o BID ter sido capaz de detectar todas as moléculas estudadas e ressalta a sua eficiência como um detector com potencial para analisar uma ampla faixa de compostos orgânicos.

As respostas geradas pelos detectores BID e FID mostraram ter uma dependência com a EI calculada por DFT para HPAs, OPPs e OCPs (Figura 20) e algumas situações puderam ser notadas, como por exemplo um perfil exponencial entre a resposta e a EI para HPAs e OPPs-B, além de uma relação de proporcionalidade inversa OPPs-A (Figura 21 a 23).

O aumento da resposta devido a diminuição da EI era esperado, uma vez que uma menor demanda energética deveria favorecer o processo de ionização e conseqüentemente a intensidade da resposta obtida. A melhor resposta BID para a determinação de acenafteno, comparada ao acenafteno, pode estar associada a uma maior suscetibilidade do acenafteno em sofrer ionização no sistema BID.

O BID apresentou menor dependência de EI para OPPs-B, uma vez que houve um melhor ajuste dos dados da parationa metílica e da fenitrotiona no FID (Figura 22). Além disso, os dados de EI indicam que o clorpirifós é mais suscetível à ionização do que parationa metílica e a fenitrotiona nos sistemas BID e FID. No entanto, não foi possível observar uma forte dependência entre EI e a resposta dos dois detectores para os OCPs explorados aqui (Figura 20).

Os detectores BID e FID atuam na geração de espécies carregadas, que se dá através de processos endotérmicos, conforme verificado por meio dos valores de EI determinados por simulação computacional (Tabela 5). Sabe-se que o FID se baseia na combustão da amostra orgânica, produzindo óxidos de carbono e água, que, por se tratar de moléculas neutras, são indetectáveis no pelo FID. Além disso, o processo de combustão também resulta na formação de espécies carregadas, como o cátion HCO^+ , que podem ser detectadas.^{408,409}

Figura 20- Resposta em função da EI calculada sob as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas.

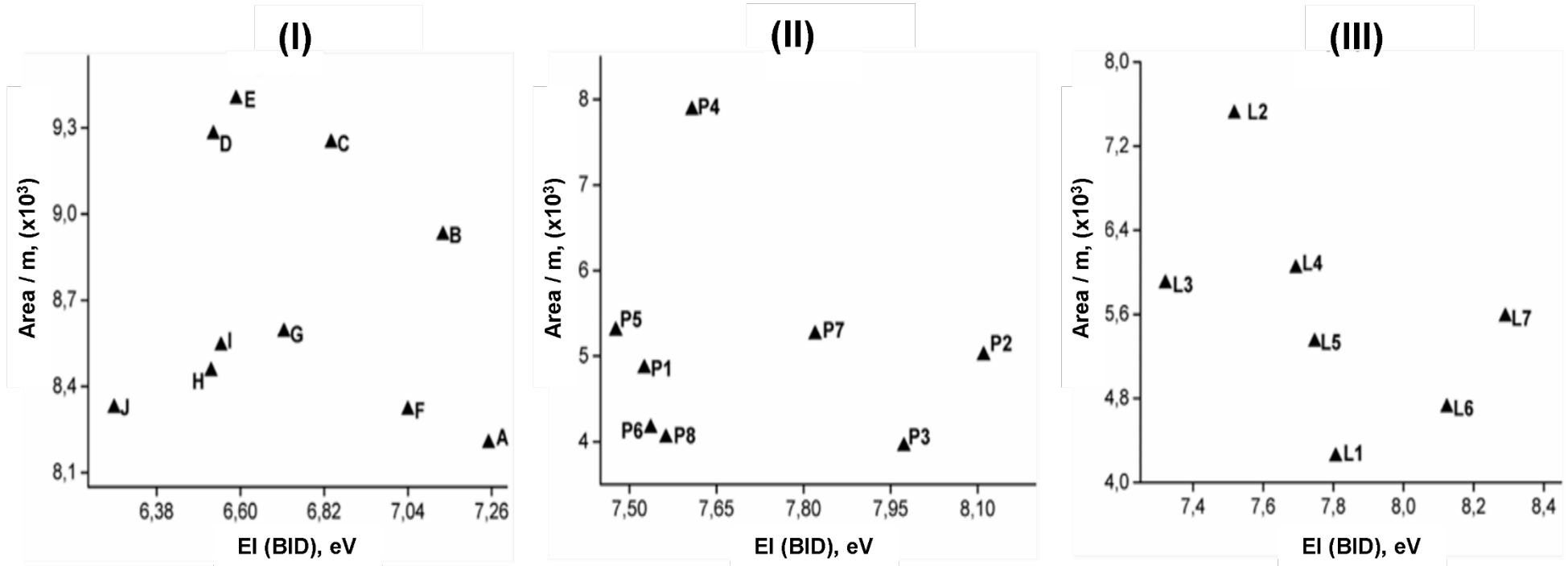
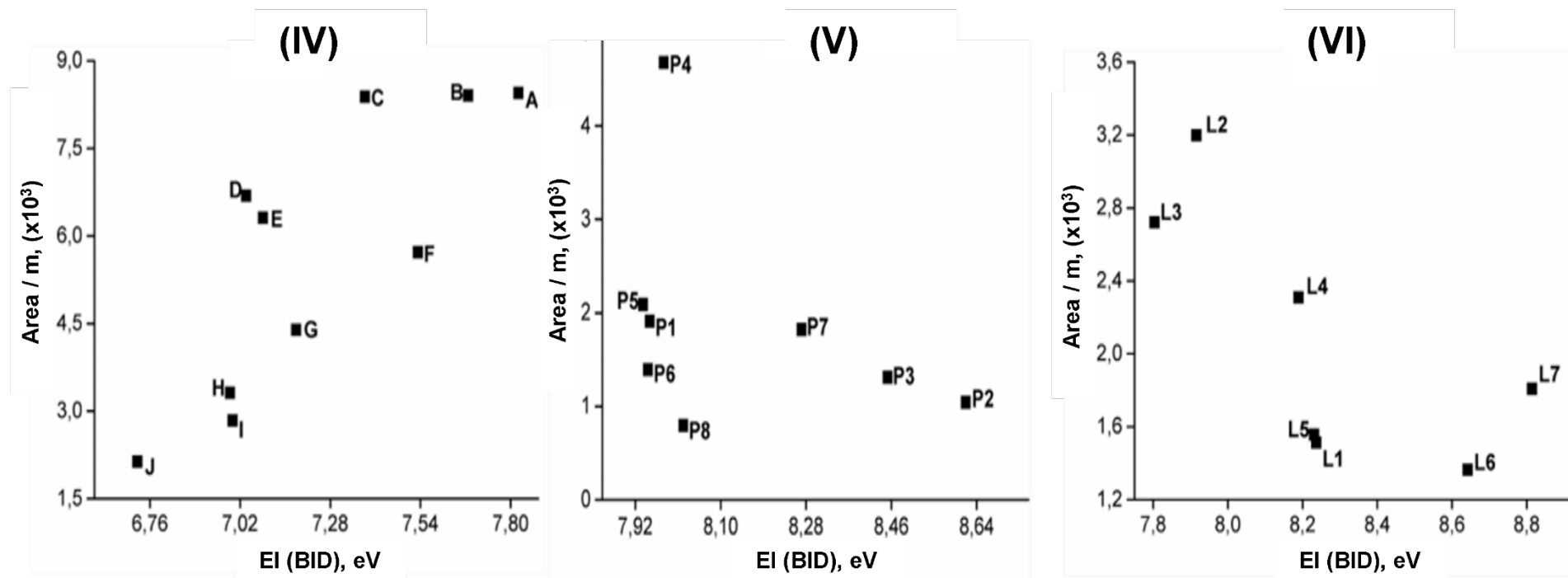


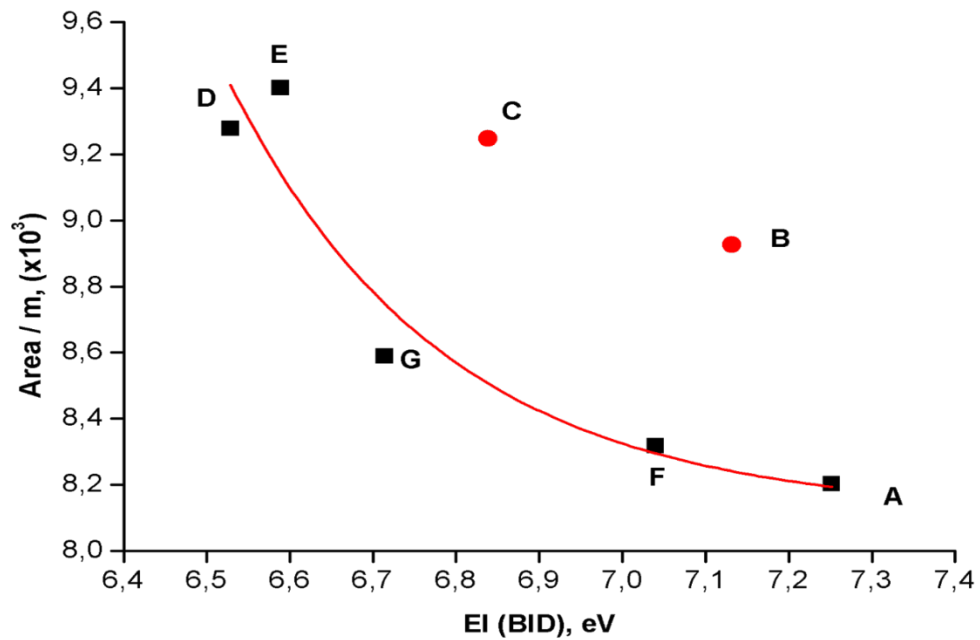
Figura 20- Resposta em função da EI calculada sob as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas. (continuação)



Fonte: Elaborado pela autora.

BID (▲) e FID (■). HPAs (I and IV); OPPs (II and V) and OCPs (III and VI). Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H); benzo(k)fluorantheno (I); benzo(a)pyreno (J); dimetoato (P1); parationa metílica (P2); fenitrotona (P3); trifenilfosfato (P4); metidationa (P5); malationa (P6); clorpirifós (P7); profenofos (P8); atrazina (L1); metalocloro (L2); 4,4'-DDE (L3); 4,4'-DDD (L4); 4,4'-DDT (L5); endrina (L6) e dieldrina (L7).

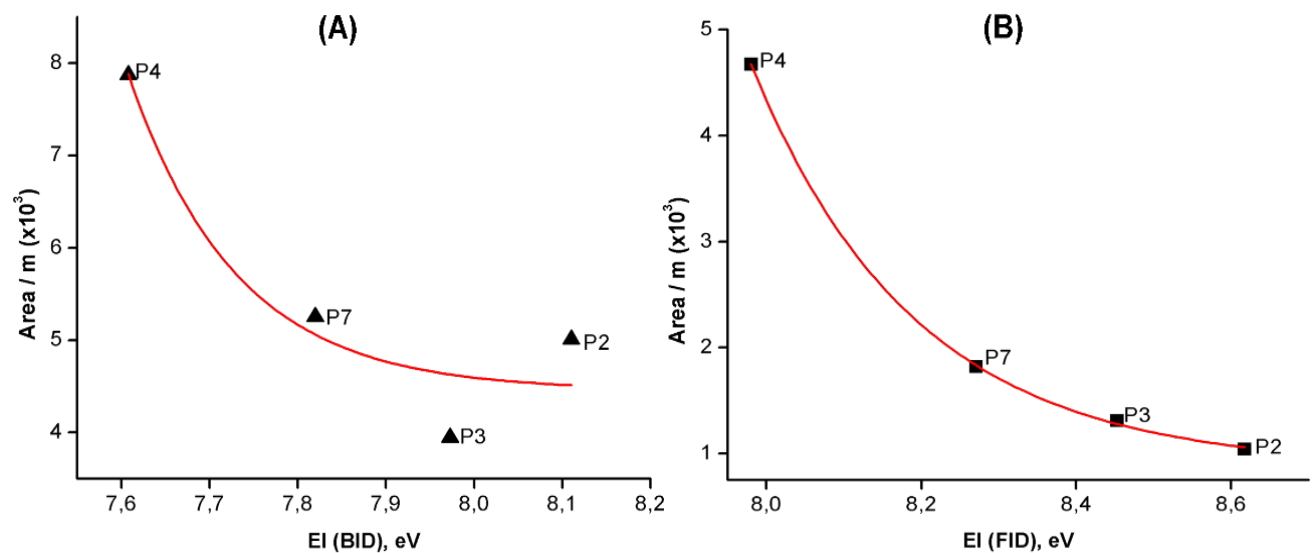
Figura 21- Relação entre EI e resposta (BID) para alguns HPAs.



Fonte: Elaborada pela autora.

Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F) e criseno (G).

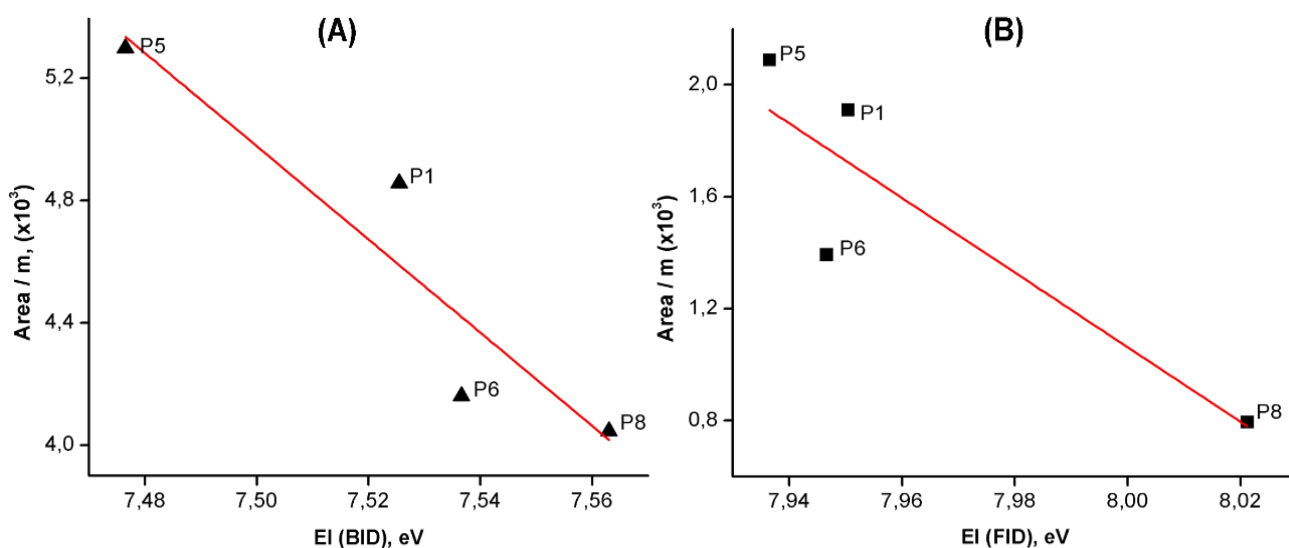
Figura 22- Relação entre EI e resposta no BID (A) e no FID (B) para OPPs-B.



Fonte: Elaborada pela autora.

Parationa metilica (P2); fenitrotiona (P3); trifetilfosfato (P4) e clorpirifós (P7).

Figura 23- Relação entre EI e resposta no BID (A) e no FID (B) para OPPs-A.



Fonte: Elaborada pela autora.

Dimetoato (P1); metidationa (P5); malationa (P6) e profenofos (P8).

Entretanto, a alta temperatura e a composição química da chama não favorecem a existência de íons, tornando-os espécies de vida curta nessas condições.⁴¹⁰ Isso pode resultar em um baixo sinal detectável produzido por algumas moléculas usando FID. Por outro lado, o processo de fotoionização do BID pode apresentar menos reações paralelas, uma vez que seu desempenho independe de reações como a combustão.

Isso parece ter uma grande contribuição no poder de resposta do BID na análise dos compostos em estudo. Tendo em vista as associações encontradas neste trabalho para EI, essa peculiaridade de funcionamento do BID parece ter grande contribuição na resposta para os compostos estudados.

4.3 A influência da energia do orbital HOMO (E_{HOMO}) para HPAs, OPPs e OCPs

Os orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) são caracterizados como orbitais de fronteira de uma dada molécula.^{405,411} Em termos gerais, quanto menor for o valor da energia do HOMO (E_{HOMO}), maior será a diferença de energia entre HOMO e LUMO e mais estáveis serão os orbitais de fronteira. A estabilidade desses orbitais está diretamente ligada

a facilidade de uma molécula em perder elétrons.^{412,413} Considerando que os elétrons perdidos fazem parte do HOMO, a energia deste orbital tem sido frequentemente associada a EI.⁴¹²⁻⁴¹⁴

Nesse contexto, semelhantemente ao caso da EI, cálculos baseados em DFT foram utilizados para obter E_{HOMO} de todos os compostos estudados neste trabalho e estes dados foram utilizados na tentativa de fazer correlações com as respostas obtidas experimentalmente.

Conforme o esperado, houve uma boa concordância entre os valores de EI calculados e E_{HOMO} para todas as séries de compostos estudadas nos detectores BID e FID, exceto para os OPPs-B, que apresentaram variações bruscas da estabilidade dos orbitais de fronteira, comparativamente a EI, resultando em uma maior dispersão dos dados (Figura 24). Todavia, a E_{HOMO} foi pouco afetada para três conjuntos de pesticidas organoclorados: (endrina e dieldrina), (4,4'-DDE, metolacoloro e 4,4'-DDT) e (atrazina e 4,4'-DDD) e ocasionou um comportamento semelhante em função da EI calculadas sob as condições do BID e do FID.

A correlação entre EI e E_{HOMO} também poderia explicar o comportamento observado para os OPPs-A que continham grupos carbonila e ou carboxila (dimetoato, metidationa e malationa) no que diz respeito a baixa variação da resposta relativa BID / FID, uma vez que baixas variações da E_{HOMO} estiveram associadas a pequenas variações de EI (Figura 24).

De uma maneira geral, a E_{HOMO} mostrou ter uma dependência com a respostas observadas para os HPAs e alguns OPPs. A maior estabilização do HOMO pode estar associada às menores respostas para a fenitrotriona em relação a parationa metílica. No entanto, parece que o FID sofre maiores contribuições da EI quando se trata dos OPPs (Figura 24 e 25).

Entretanto, a estabilização dos orbitais de fronteira não apresentou uma boa eficiência para ser usada isoladamente na previsão das respostas obtidas para os compostos metidationa e benzo(a)antraceno, por exemplo, tendo sido a EI mais eficiente que a E_{HOMO} nestas situações e para OPPs e OCPs (sob o FID).

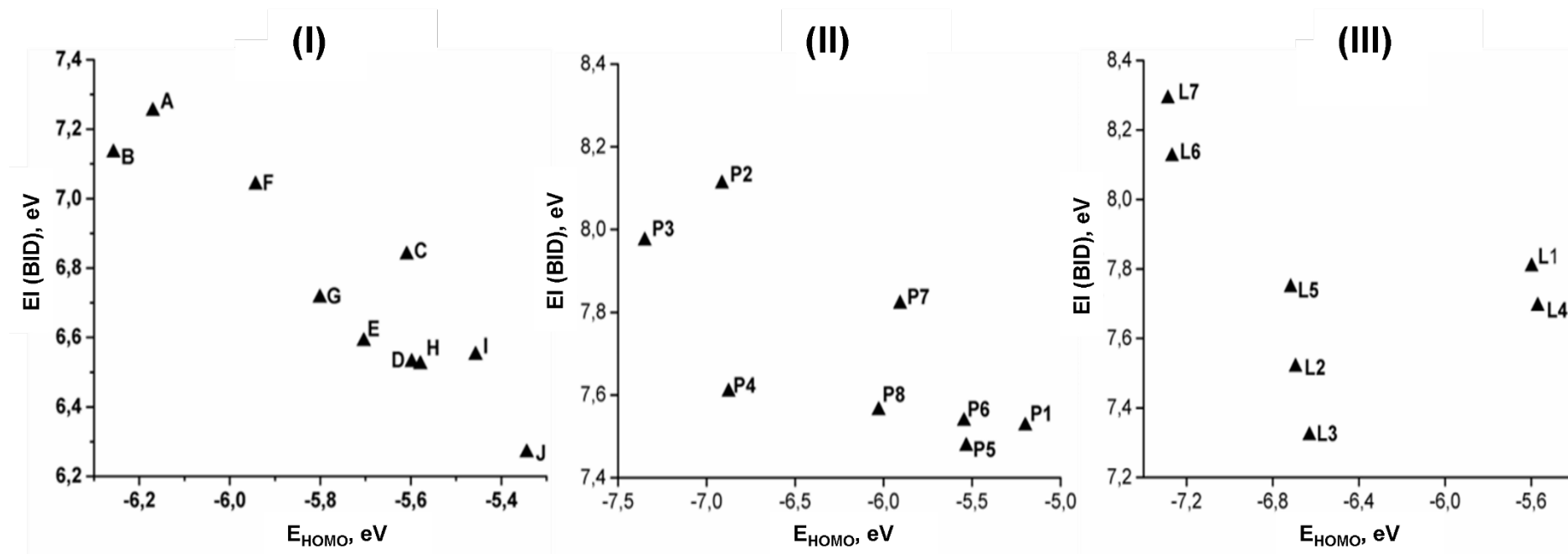
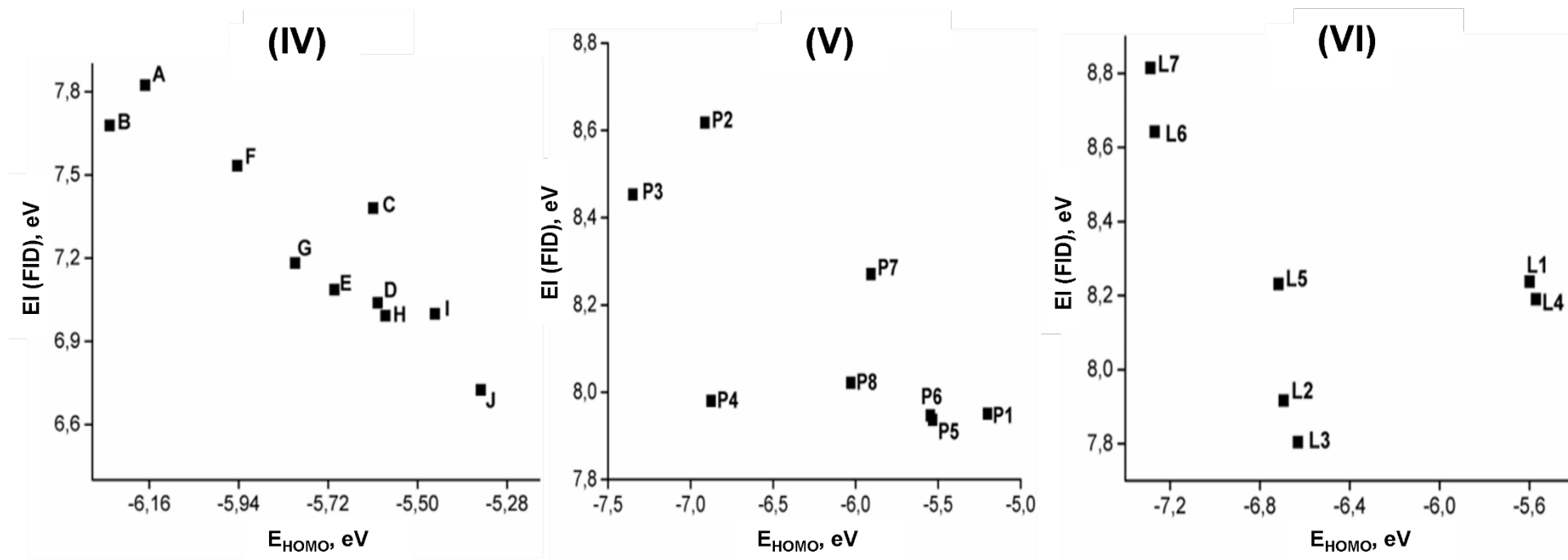
Figura 24- EI versus E_{HOMO} calculadas sob as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas.

Figura 24- EI versus E_{HOMO} calculadas sob as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas. (continuação)



Fonte: Elaborada pela autora.

BID (\blacktriangle) e FID (\blacksquare). HPAs (I and IV); OPPs (II and V) and OCPs (III and VI). Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H); benzo(k)fluorantheno (I); benzo(a)pyreno (J); dimetoato (P1); parationa metílica (P2); fenitrotiona (P3); trifetilfosfato (P4); metidationa (P5); malationa (P6); clorpirifós (P7); profenofos (P8); atrazina (L1); metalocloro (L2); 4,4'-DDE (L3); 4,4'-DDD (L4); 4,4'-DDT (L5); endrina (L6) e dieldrina (L7).

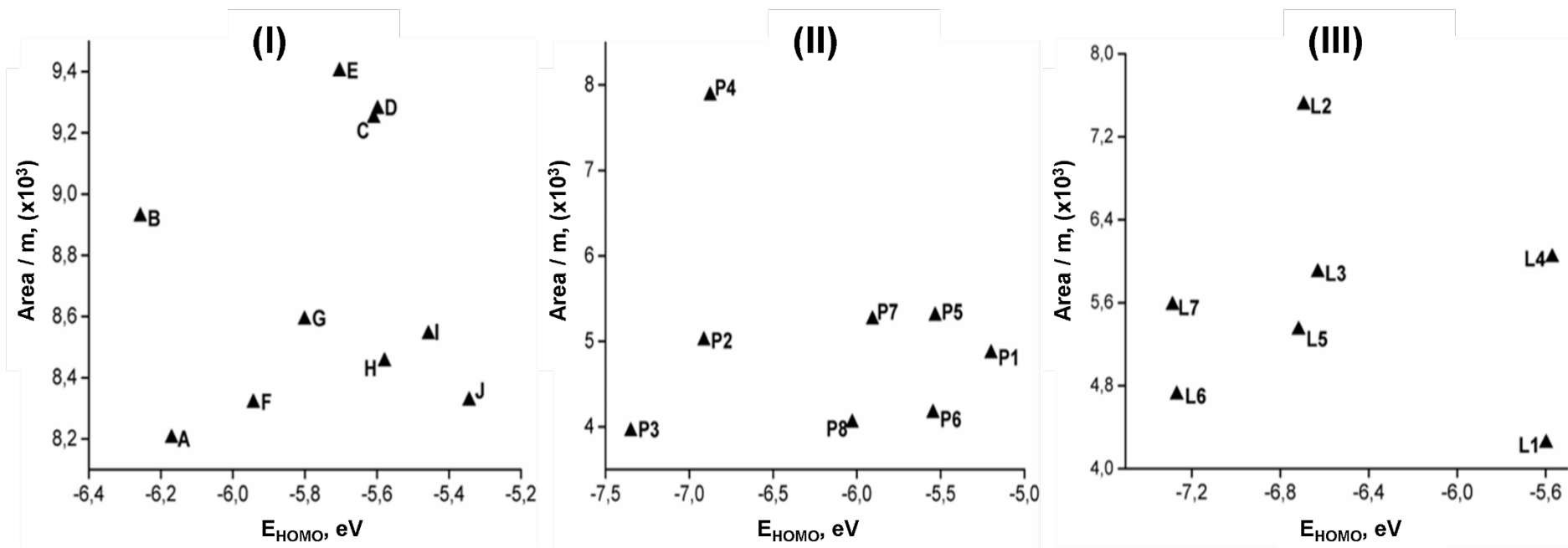
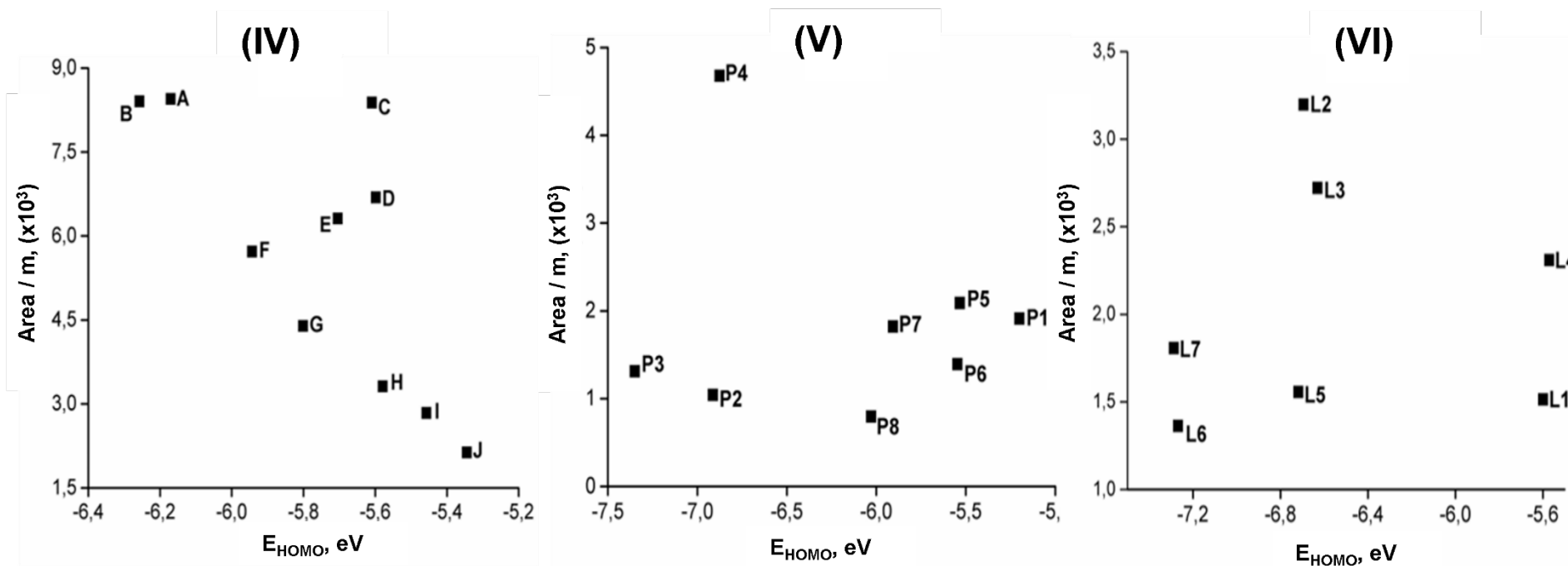
Figura 25- Resposta *versus* E_{HOMO} calculada sobre as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas.

Figura 25- Resposta *versus* E_{HOMO} calculada sobre as condições do BID e do FID para as classes de compostos estudadas. (continuação)



Fonte: Elaborada pela autora.

BID (\blacktriangle) e FID (\blacksquare). HPAs (III and IV); OPPs (V and VI) and OCPs (VII and VIII). Naftaleno (A); acenaftileno (B); acenafteno (C); antraceno (D); pireno (E); fluoranteno (F); criseno (G); benzo(a)anthraceno (H); benzo(k)fluorantheno (I); benzo(a)pyreno (J); dimetoato (P1); parationa metílica (P2); fenitrotiona (P3); trifenilfosfato (P4); metidationa (P5); malationa (P6); clorpirifós (P7); profenofos (P8); atrazina (L1); metalocloro (L2); 4,4'-DDE (L3); 4,4'-DDD (L4); 4,4'-DDT (L5); endrina (L6) e dieldrina (L7).

Além disso, os HPAs-2, apresentaram o mesmo comportamento que os HPAs quando analisados sob o FID (diminuição da resposta com o aumento da E_{HOMO}) (*Figura 24*).

Embora os cálculos indiquem uma baixa variação da E_{HOMO} entre os três grupos de OCPs estudados, é possível utilizar este parâmetro para explicar as respostas desses compostos obtidas no BID e no FID, exceto para endrina e dieldrina, que apresentaram comportamento divergente do esperado.

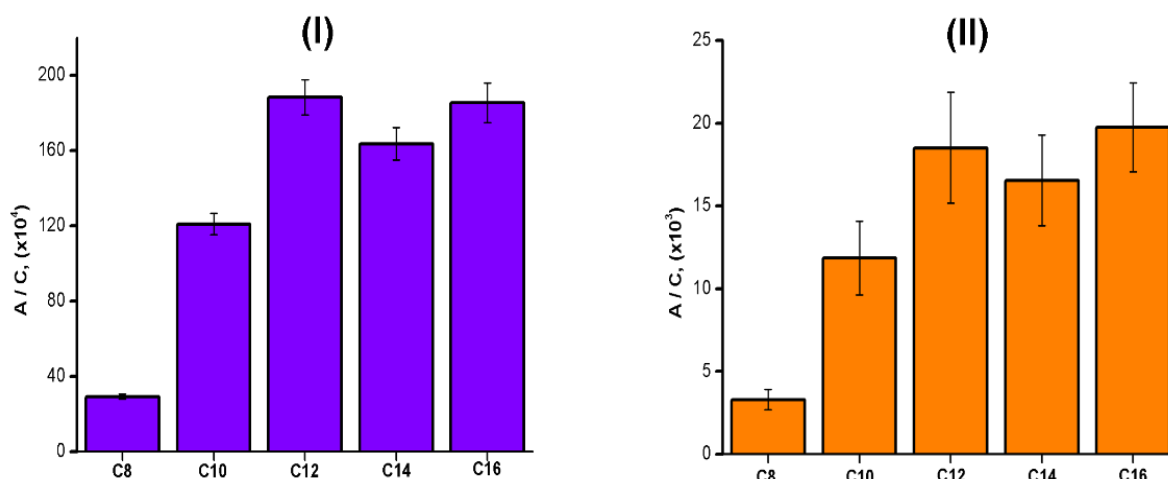
Considerando o discutido, isso significa que, de uma maneira geral, o modelo de simulações baseado na teoria da DFT foi capaz de prever a relação entre EI e E_{HOMO} , indicando que as simulações foram adequadas para a obtenção destes dois parâmetros. Além disso, as tendências experimentais em função destes dois parâmetros puderam ser justificadas com uma boa aceitação (salvo algumas exceções).

Em suma, compostos que demandam grandes EI (sob as condições do BID ou do FID) e que conseqüentemente possuem orbitais de fronteira muito estáveis, tendem a fornecer repostas mais baixas que compostos com baixa EI e altas E_{HOMO} . Todavia, essas diferenças são mais sutis no BID, já que de uma maneira geral, a resposta do BID é pouco dependente das estruturas dos HPAs, OPPs e OCPs.

4.4 A influência da estrutura, EI e E_{HOMO} nas repostas do BID e do FID para os HAs estudados

Semelhantemente aos demais compostos, o BID gerou melhores repostas do que o FID para HAs (*Figura 26*). A proporção entre as repostas observadas para estes compostos nos dois detectores foi semelhante, mas, semelhantemente às demais situações, foi possível notar uma baixa variação da resposta gerada no BID para estes compostos em comparação ao FID, dado os baixos desvios padrão observados. Os valores de EI dos compostos no BID também foram menores que os obtidos para o FID e isso poderia estar associado ao melhor desempenho do BID (Tabela 5).

Figura 26- Respostas para HAs no BID (I) e no FID (II).

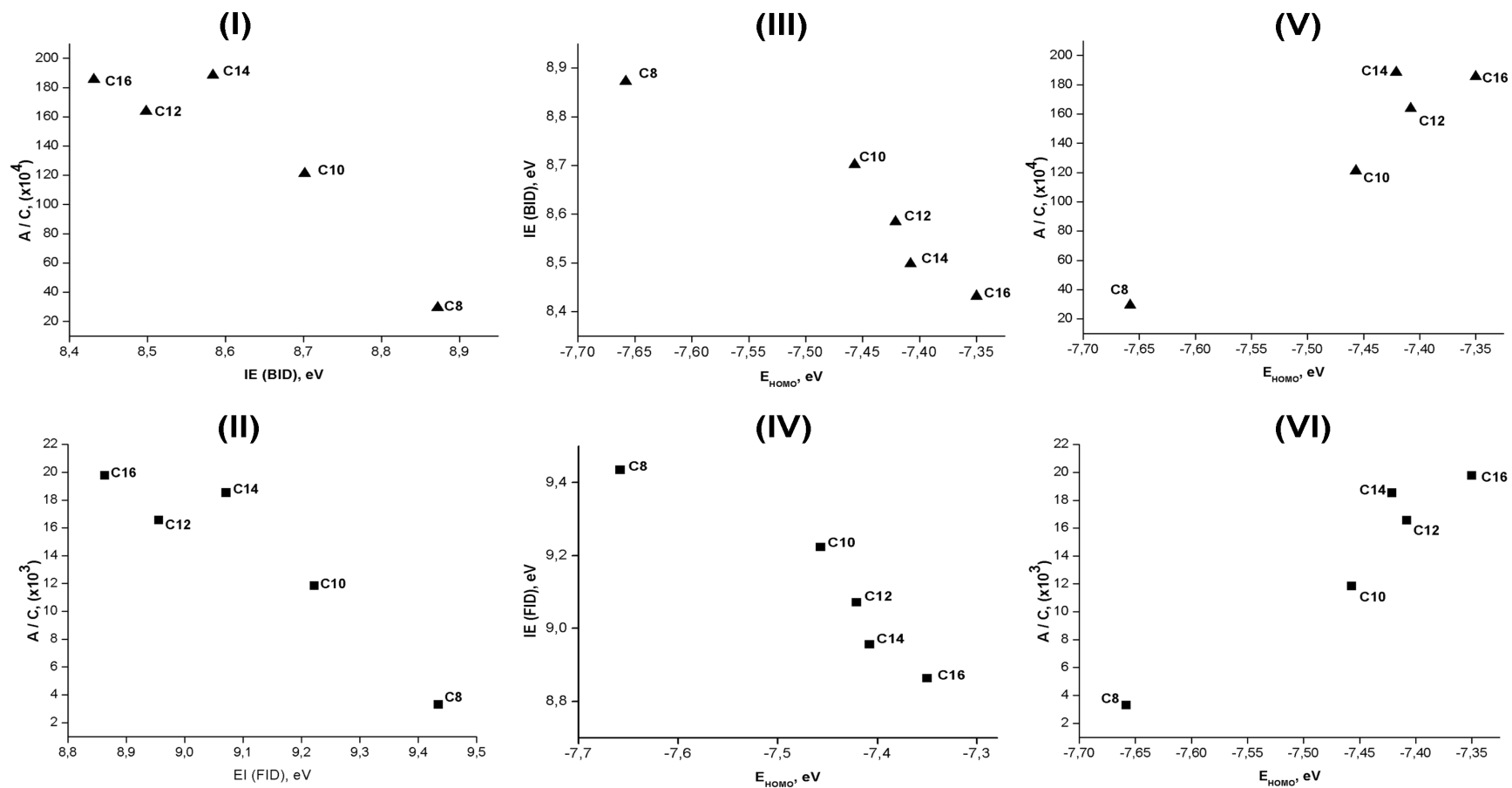


Fonte: Elaborada pela autora.

A relação BID / FID para os HAs foi acentuada, apresentando uma média de 97. Esse resultado é superior a resposta relativa gerada a partir dos dados obtidos por Antoniadou para heptano, decano e dodecano.¹²

Os valores calculados de EI e E_{HOMO} dos HAs apresentaram uma boa concordância entre si e indicam que a base de dados aplicada nas simulações realizadas por DFT foi adequada para prever essas relações (Figura 27). Além disso, as respostas obtidas no BID e no FID puderam ser justificadas em função da EI e da E_{HOMO} destes compostos, havendo um pequeno desvio apenas para C14 nas duas situações.

Figura 27-Relações obtidas para os HAs analisados no BID e no FID.



Fonte: Elaborada pela autora.

BID (▲) e FID (■). (I e II): resposta vs EI; (III e IV): EI vs E_{HOMO} ; (V e VI): resposta vs E_{HOMO} .

4.5 Método para determinação de multiresíduos de pesticidas OPPs e OCPs utilizando o BID

Através do estudo comparativo realizado aqui, foi possível observar uma melhor performance do BID para a determinação de OPPs e OCPs, os quais ainda não foram explorados com esse detector. Nesse sentido, foi estudada a possibilidade de desenvolver um método de determinação de multiresíduos de pesticidas OPPs e OCPs em vegetais, utilizando o BID como detector. Para tanto, foram avaliadas as seguintes figuras de mérito: seletividade, efeito matriz, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão, conforme os itens seguintes.

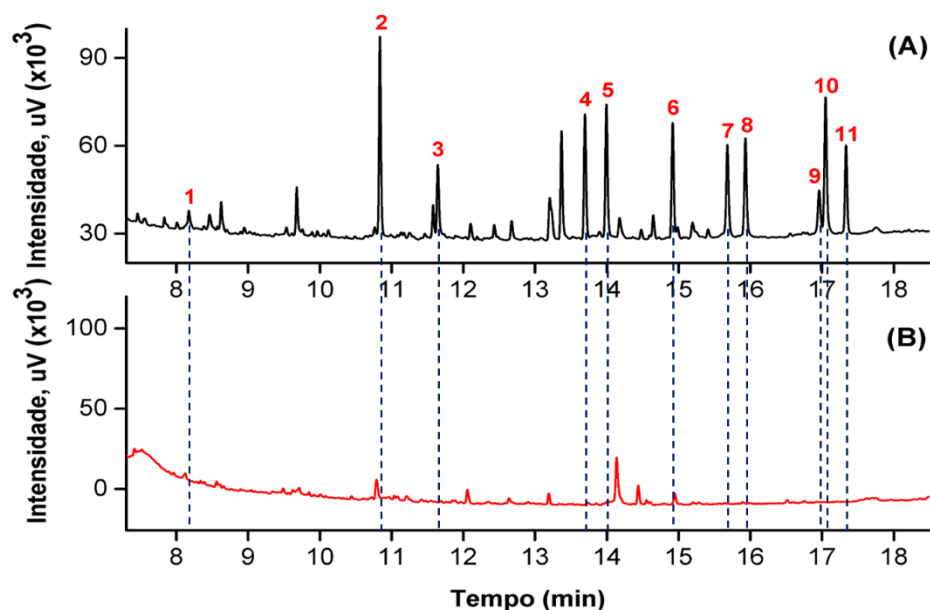
4.5.1 Figuras de mérito

4.5.1.1 Seletividade

Conforme mencionado no item 3.4.1, a seletividade do método desenvolvido foi inicialmente avaliada utilizando primeiramente o GC-BID. Dessa maneira, foi possível observar que no branco do alface existiam picos de intensidade relativamente baixa que, de uma maneira geral, não coincidiram com os picos dos padrões, ilustrando uma boa seletividade do método neste extrato, exceto nos casos em que os picos em 10,79 e 14,9 min apresentaram mesmo tempo de retenção (TR) que o etoprofós e o fentoato, respectivamente (Figura 28).

No que diz respeito ao pimentão, a seletividade também se mostrou boa na maioria das situações, exceto para a determinação de β -endossulfan e de etiona, uma vez que o branco possuía picos que coincidiram com os TR desses pesticidas (Figura 29). Para o tomate, o método também se mostrou seletivo, exceto nos casos em que os picos com TR= 14,9 e 17,45 min coincidiram com o fentoato e o triazofós, respectivamente (Figura 30).

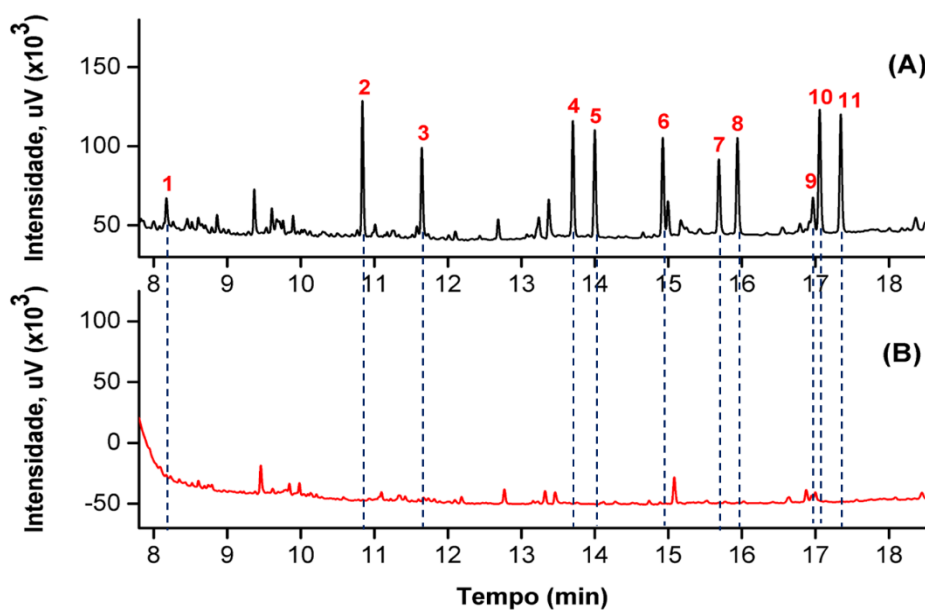
Figura 28- Cromatogramas do extrato do alface dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do alface (B), obtidos no GC-BID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (1); etoprofós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endosulfan (7); profenofós (8); β -endosulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).

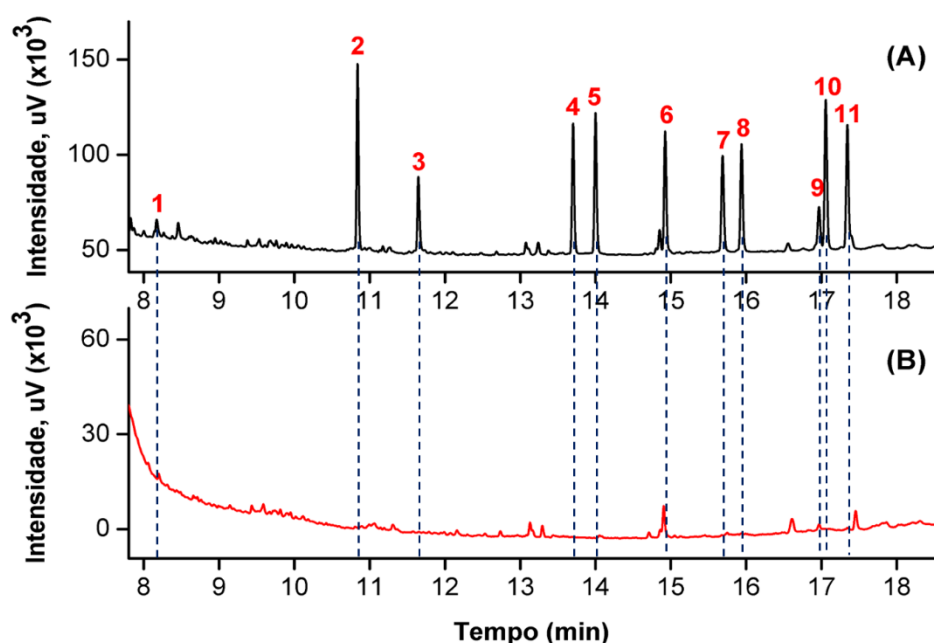
Figura 29- Cromatogramas do extrato do pimentão dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do pimentão (B), obtidos no GC-BID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (1); etoprofós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endosulfan (7); profenofós (8); β -endosulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).

Figura 30- Cromatogramas do extrato do tomate dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do tomate (B), obtidos no GC-BID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (1); etoprofós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endossulfan (7); profenofós (8); β -endossulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).

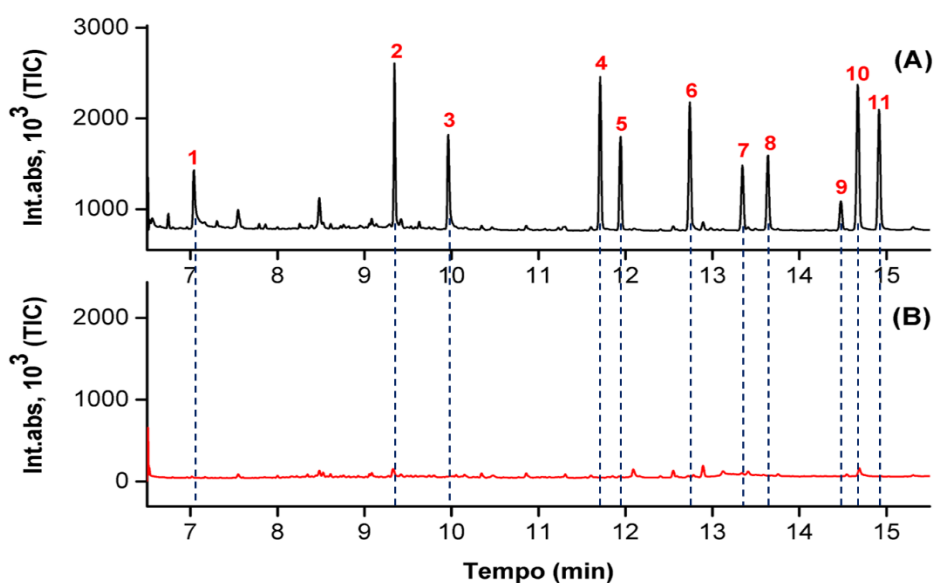
Dessa maneira, como forma de evitar a ocorrência de uma superestimação dos sinais do etoprofós e do fentoato (para o alface), do β -endossulfan e da etiona (para o pimentão) e do fentoato e triazofós (para o tomate), ocasionada pela presença dos picos com mesmo tempo de retenção, presentes nos cromatogramas dos brancos, os sinais obtidos para estes padrões nestas situações foram subtraídos das áreas de cada pico de seus respectivos brancos.

Quando a seletividade do método foi avaliada utilizando GC-MS (Figura 31 a 33), assim como nos casos anteriores, foi notada a existência de uma boa seletividade em todas as matrizes, com exceção de algumas situações. Dessa maneira, foi possível observar a presença de um pico no cromatograma do branco que coincidiu com o sinal do etoprofós no alface, semelhantemente ao observado por GC-BID. Entretanto, nenhum pico presente no cromatograma do branco desta matriz coincidiu com o fentoato. Em vez disso, observou-se um pequeno sinal que apresentou mesmo tempo de retenção que a etiona (Figura 31).

No caso do tomate, um pico de baixa intensidade no cromatograma do branco, situado em torno de 14,6 min coincidiu com o sinal da etiona (Figura 33). No pimentão, um sinal de baixa intensidade coincidiu com o tempo de retenção da etiona (Figura 32). Para essa matriz, não foi possível constatar a presença de interferentes que pudessem contribuir para o sinal do β -endossulfan. Em adição, foi possível observar a presença de um pico em torno de 12,9 min, referente a presença de fitol, que, embora tenha apresentado uma intensidade bastante acentuada, não coincidiu com nenhum dos picos dos padrões, evidenciando ainda mais a boa seletividade do método.

O fitol trata-se de um álcool acíclico que possui cadeia longa e que está presente na estrutura da clorofila, dando-lhe um caráter hidrofóbico. A clorofila, por sua vez, está presente em plantas e em vegetais como o pimentão, sendo responsável por lhes conferir a cor verde.⁴¹⁵ Logo, a presença de fitol pode estar relacionada ao fato de o processo de limpeza da amostra, atrelado a quantidade de GCB adicionada não terem sido efetivos o suficiente na remoção de toda a clorofila presente no extrato do pimentão.

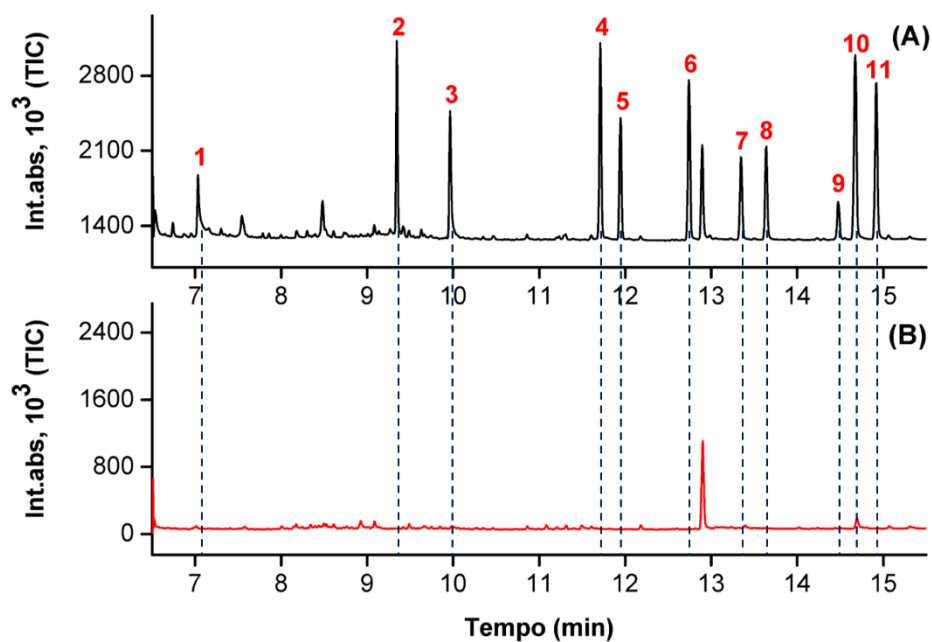
Figura 31- Cromatograma do extrato do alface dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do alface (B) obtidos no GC-MS no modo TIC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (1); etoprofós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endossulfan (7); profenofós (8); β -endossulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).

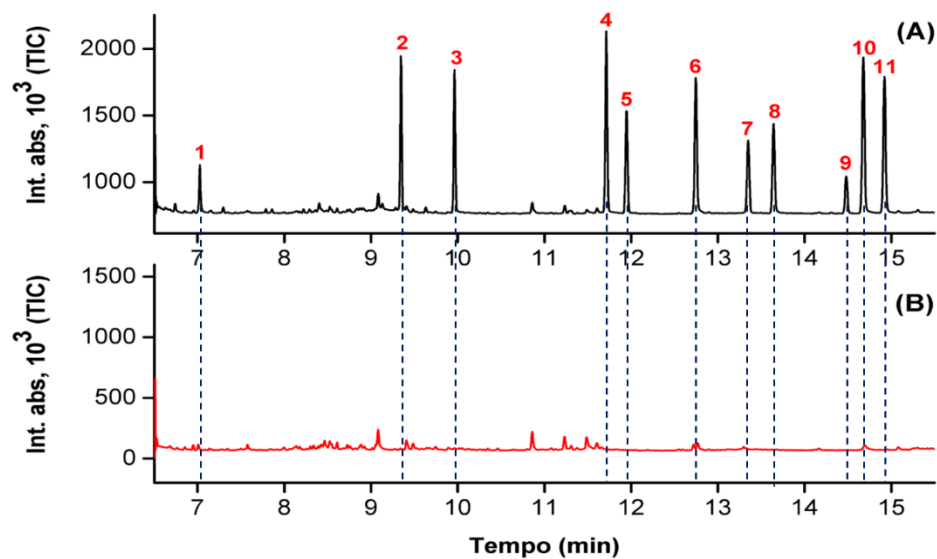
Figura 32- Cromatograma do extrato do pimentão dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do pimentão (B) obtidos no GC-MS no modo TIC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (1); etoprofós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endosulfan (7); profenofós (8); β -endosulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).

Figura 33- Cromatograma do extrato do tomate dopado com os pesticidas de interesse (A) e do branco do tomate (B) obtidos no GC-MS no modo TIC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (1); etoprofós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endosulfan (7); profenofós (8); β -endosulfan (9); etiona (10) e triazofós (11)

A identidade dos picos dos padrões presentes nas amostras dopadas pôde ser avaliada através da análise de similaridade de acordo com a biblioteca de dados presente no GC-MS (ANEXO). Nesse caso, os graus de similaridades obtidos para todos os compostos estudados foram $\geq 95 \%$, confirmando a identidade dos picos presentes nos cromatogramas dos extratos das matrizes estudadas.

Foi realizada uma comparação dos espectros de massa (MS) obtidos experimentalmente para cada padrão e o disponível na biblioteca do GC-MS. Além disso, um terceiro MS referente a subtração dos fragmentos presentes no MS experimental e dos presentes no MS teórico (disponível na biblioteca do equipamento), foi gerado como forma de facilitar a identificação de fragmentos que estivessem presentes em apenas um dos MS (Anexo C a M).

Por meio desse procedimento, foi observada uma boa concordância entre o perfil apresentado entre os MS experimentais e os teóricos dos pesticidas estudados, visto que os fragmentos presentes eram comuns nos dois MS. Vale ressaltar que uma maior quantidade de fragmentos foi observada nos MS experimentais do α e do β -endossulfan em comparação com seus respectivos MS teóricos, podendo ser atribuído a existência de isótopos do cloro.

De uma maneira geral, ainda que nos cromatogramas dos brancos tenham sido observados picos interferentes, que podem estar associados a compostos endógenos, os picos dos padrões de interesse apresentaram excelente definição e puderam ser distinguidos dos presentes nos cromatogramas dos extratos brancos das três matrizes estudadas na maioria das situações, independentemente do detector utilizado (BID ou MS), indicando que o método desenvolvido apresenta uma boa seletividade para os compostos de interesse.

4.5.1.2 Efeito matriz

A partir da realização dos procedimentos descritos nos itens 3.3.2.1 e 3.3.2.2, foram obtidas as curvas para cada pesticida avaliado tanto no solvente quanto em cada uma das três matrizes estudadas. A existência de efeito matriz foi mensurada em cada uma das concentrações trabalhadas para todos os pesticidas estudados aqui, utilizando a equação 4.

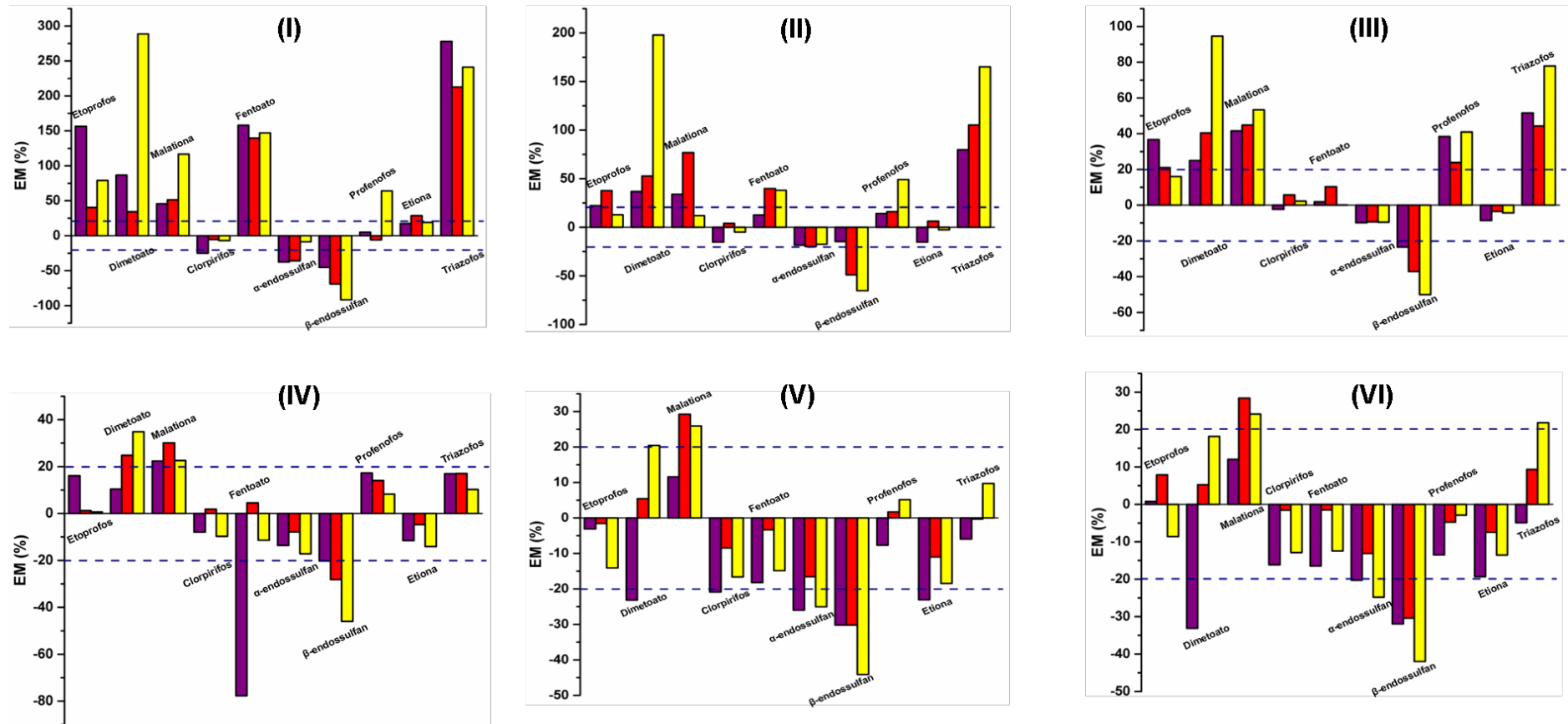
Avaliando os resultados obtidos, pôde-se verificar que o efeito matriz (EM) encontrava-se presente em todos os pontos das curvas, especialmente em $0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ (Figura 34 e 35). Conforme o esperado, o aumento da concentração resultou em uma menor interferência das matrizes estudadas nas respostas dos compostos, especialmente de $3,0$ a $5,0 \text{ mg Kg}^{-1}$.

Os resultados obtidos também puderam evidenciar que a composição das três matrizes estudadas contribui para que ocorra um aumento do sinal dos analitos de $0,5$ a $2,0 \text{ mg Kg}^{-1}$, uma vez que houve predominância de EM positivos nesta faixa de concentração. Além disso, em concentrações mais elevadas ($4,0$ e $5,0 \text{ mg Kg}^{-1}$) as matrizes tendem a causar supressão de sinal, especialmente o pimentão sob o β -endossulfan.

O metamidofós foi o único pesticida que mostrou sofrer interferência das três matrizes ao longo de toda a faixa de trabalho (Figura 35). O EM presente apresentou caráter positivo e acentuado, especialmente no extrato do pimentão, além de uma tendência geral de se intensificar com o aumento da concentração.

Dentre todas as matrizes estudadas, o pimentão foi a que mais ocasionou EM de caráter positivo, enquanto que uma maior frequência de EM negativo foi observada no extrato do alface. Várias estratégias foram aplicadas aqui com o intuito de aprimorar o método de extração, tais como: inclusão e aumento do tempo de etapas adicionais de centrifugação e agitação. No entanto, diante do discutido aqui, outras alternativas poderiam ser aplicadas para reduzir o EM, tais como mudança do solvente de extração por um que fosse capaz de minimizar a presença de compostos endógenos na fração, sem causar prejuízos no potencial de extração dos pesticidas de interesse. Outra maneira seria através da utilização de uma quantidade ainda maior de GCB na etapa de limpeza, por exemplo. Contudo, independentemente da estratégia adotada, é importante a realização de estudos de recuperação para definir qual resultaria em melhores resultados.

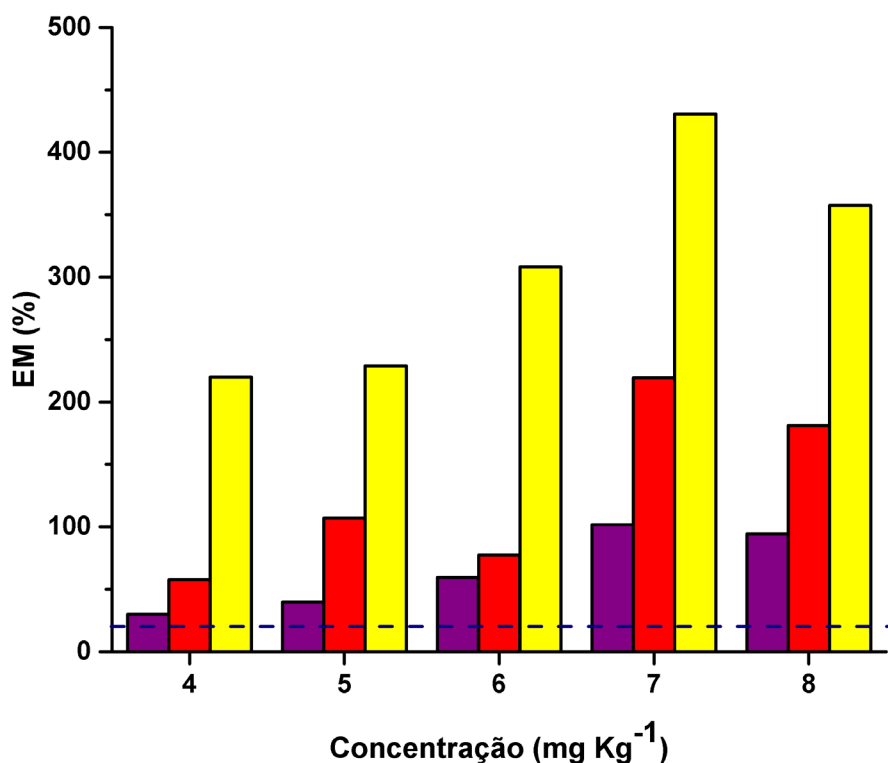
Figura 34- EM em cada ponto da curva para os pesticidas estudados em alface, tomate e pimentão, utilizando o GC-BID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: ■ Alface; ■ tomate e ■ pimentão. 0,5 mg Kg⁻¹ (I); 1,0 mg Kg⁻¹ (II); 2,0 mg Kg⁻¹ (III); 3,0 mg Kg⁻¹ (IV); 4,0 mg Kg⁻¹ (V) e 5,0 mg Kg⁻¹ (VI)

Figura 35- EM em cada ponto da curva para o metamidofós em alface, tomate e pimentão, utilizando o GC-BID.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: ■ Alface; ■ tomate e ■ pimentão.

Nesse contexto, como forma de minimizar possíveis erros causados por EM, foram utilizados os dados a partir das curvas construídas nos extratos das matrizes para o desenvolvimento do método e para as análises das amostras reais.

4.5.1.3 Linearidade

Após a escolha da faixa de trabalho e obtenção das respostas dos analitos, em função da variação de concentração, foram obtidos através da utilização da equação de regressão linear, estimada pelo método dos mínimos quadrados, a equação da reta e o coeficiente de correlação para cada pesticida (Tabela 6). Sequencialmente, a significância da correlação entre os pontos e dos parâmetros resultantes (coeficientes angular (a) e linear (b)) foi avaliada através da aplicação de testes específicos para cada caso.

Tabela 6 - Faixa linear de trabalho, equação da reta e coeficiente de determinação (R^2) dos pesticidas nas três matrizes obtidos por GC-BID. (continua)

Composto	Matriz	Faixa linear de trabalho (mg kg^{-1})	Equação da reta inicial	R^2
Methamidofós	Alface	4,0 – 8,0	$y = 10921x - 33589$	0,985
	Tomate	4,0 – 8,0	$y = 16913x - 54518$	0,997
	Pimentão	4,0 – 8,0	$y = 26545x - 80422$	0,9979
Etoprofós	Alface	0,5 – 5,0	$y = 33676x - 29828$	0,9971
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 40484x + 6345,1$	0,998
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 32037x + 17991$	0,9986
Dimetoato	Alface	0,5 – 5,0	$y = 14770x + 1335,9$	0,9981
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 24242x - 7500,1$	0,9986
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 23705x + 5628,2$	0,9981
Malationa	Alface	0,5 – 5,0	$y = 32689x - 600,11$	0,9991
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 38199x - 3877$	0,9994
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 34428x + 6660,3$	0,9985
Chlorpirifós	Alface	0,5 – 5,0	$y = 32332x + 2919$	0,9989
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 37329x + 4305,3$	0,9993
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 32542x + 7961$	0,9994
Fentoato	Alface	0,5 – 5,0	$y = 30093x - 3472,1$	0,9989
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 36279x - 7606,9$	0,9991
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 31128x - 2591$	0,9973
α-Endosulfan	Alface	0,5 – 5,0	$y = 25676x + 4725,5$	0,9995
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 28156x + 2099,3$	0,999
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 22712x + 10851$	0,9992
β-Endosulfan	Alface	0,5 – 5,0	$y = 10421x + 4084,6$	0,9995
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 11596x - 760,71$	0,9991
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 10113x - 3281,7$	0,9993
Profenofos	Alface	0,5 – 5,0	$y = 30276x - 986,54$	0,9972
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 34018x - 4663,5$	0,9995
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 32586x + 4542$	0,9982

Tabela 6- Faixa linear de trabalho, equação da reta e coeficiente de determinação (R^2) dos pesticidas nas três matrizes obtidos por GC-BID. (conclusão)

Composto	Matriz	Faixa linear de trabalho (mg kg^{-1})	Equação da reta inicial	R^2
Etiona	Alface	0,5 – 5,0	$y = 38379x + 4121$	0,9991
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 44166x + 3683,7$	0,9993
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 41075x + 3800,8$	0,9994
Triazofós	Alface	0,5 – 5,0	$y = 31992x - 2499,2$	0,9999
	Tomate	0,5 – 5,0	$y = 35079x - 8746,5$	0,998
	Pimentão	0,5 – 5,0	$y = 37847x - 4556,9$	0,9992

Fonte: Elaborada pela autora.

Devido a ocorrência de efeito matriz na maioria dos casos e com o intuito de minimizar as interferências causadas por esse efeito, os dados aqui discutidos serão referentes às curvas obtidas nas matrizes (ver item 4.5.1.2).

Para todos os compostos nas três matrizes estudadas foram obtidos valores de R^2 acima de 0,99, com exceção do metamidofós no alface (Tabela 6). Com relação aos testes estatísticos, foi utilizado o teste F para avaliar a significância dos valores de R^2 obtidos para cada pesticida em cada uma das três matrizes estudadas.

Nessas situações, o valor de R^2 só é considerado significativo se F calculado (F_{cal}) for maior que F tabelado (F_{tab}) para um nível de confiança específico.¹⁶ Nesse trabalho, a averiguação da significância da regressão foi realizada para um nível de confiança de 95 %, tendo sido observado que em todas as situações os valores de F_{cal} foram superiores aos de F_{tab} , indicando significância da regressão para todos os pesticidas nas três matrizes.

Para análise da significância dos coeficientes angular e linear, utilizando o teste *t de Student*, se para um dado parâmetro o valor de t calculado (t_{cal}) apresentou-se maior que o de t tabelado (t_{tab}), o parâmetro em questão foi considerado significativo e levado em consideração na equação da reta (Tabela 7). Em contrapartida, para o caso em que o valor de t_{cal} foi menor que o de t_{tab} , o parâmetro em análise foi considerado insignificante, não tendo sido considerado na equação final da reta.⁴¹⁶

Tabela 7 - Resultados do teste t para análise da significância dos parâmetros das curvas de calibração obtidas por GC-BID. (continua)

Agrotóxico	Matriz	a	S _a	T _{cal,a}	b	S _b	T _{cal,b}	Teste t	Curva final
Metamidofós	A	10921	777,20	14,05	-33589	4791	6,34	t _{cal} >t _{tab}	y = 10921x – 33589
	T	16913	536,42	31,53	-54518	3256,31	16,74	t _{cal} >t _{tab}	y = 16913x – 54518
	P	26545	700,07	37,92	-80422	4315,50	18,64	t _{cal} >t _{tab}	y = 26545x – 80422
Etoprofós	A	33606	606,09	55,45	30734	1688,65	18,20	t _{cal} >t _{tab}	y = 33676x – 29828
	T	40484	1043,79	38,78	6345,1	3174,57	2,0	t _{cal} <t _{tab}	y = 40484x
	P	32037	688,14	46,55	17991	2266,58	7,94	t _{cal} >t _{tab}	y = 32037x + 17991
Dimetoato	A	14770	368,24	40,11	1335,9	914,14	1,46	t _{cal} <t _{tab}	y = 14770x
	T	24242	515,12	47,06	-7500,1	1192,87	6,29	t _{cal} >t _{tab}	y = 24242x – 7500,1
	P	23705	590,70	40,13	5628,2	1788,03	3,15	t _{cal} <t _{tab}	y = 23705x
Malationa	A	32689	556,02	58,79	-600,11	1683,05	0,36	t _{cal} <t _{tab}	y = 32689x
	T	38199	413,82	92,31	-3877	1168,50	3,32	t _{cal} >t _{tab}	y = 38199x – 3877
	P	34428	589,97	58,35	6660,3	1665,89	4,0	t _{cal} >t _{tab}	y = 34428x + 6660,3
Clorpirifós	A	32332	541,76	59,68	2919	1513,24	1,93	t _{cal} <t _{tab}	y = 32332x
	T	37329	557,51	66,95	4305,3	1695,61	2,54	t _{cal} <t _{tab}	y = 37329x
	P	32542	356,31	91,33	7961	1006,10	7,91	t _{cal} >t _{tab}	y = 32542x + 7961
Fentoato	A	30093	506,98	59,36	-3472,1	1416,11	2,45	t _{cal} <t _{tab}	y = 30093x
	T	36279	499,45	72,63	-7606,9	1410,30	5,39	t _{cal} >t _{tab}	y = 36279x – 7606,9
	P	31128	887,09	35,33	-2591	2685,20	1,0	t _{cal} <t _{tab}	y = 31128x

Tabela 7- Resultados do teste t para análise da significância dos parâmetros das curvas de calibração obtidas por GC-BID. (conclusão)

Agrotóxico	Matriz	a	S _a	T _{cal,a}	b	S _b	T _{cal,b}	Teste t	Curva final
α-endosulfan	A	25676	326,06	78,74	4725,5	913,56	5,17	t _{cal} >t _{tab}	y =25676x + 4725,5
	T	28156	393,78	1,89	2099,3	1111,92	1,89	t _{cal} <t _{tab}	y = 28156x
	P	22712	325,02	69,87	10851	986,29	11,0	t _{cal} >t _{tab}	y = 22712x + 10851
β-endosulfan	A	10421	135,72	76,77	4084,6	410,83	9,94	t _{cal} >t _{tab}	y =10421x + 4084,6
	T	11596	156,81	73,94	-760,71	442,79	1,72	t _{cal} <t _{tab}	y = 11596x
	P	10113	152,87	66,15	-3281,7	464,92	7,06	t _{cal} >t _{tab}	y =10113x – 3281,7
Profenofós	A	30276	802,35	37,73	-986,54	2241,13	0,44	t _{cal} <t _{tab}	y = 30276x
	T	34018	377,68	90,07	-4663,5	1109,86	4,20	t _{cal} >t _{tab}	y =34018x – 4663,5
	P	32586	805,22	40,47	4542	2448,98	1,85	t _{cal} <t _{tab}	y = 32586x
Etiona	A	38379	569,12	67,43	4121	1589,68	2,59	t _{cal} <t _{tab}	y = 38379x
	T	44166	508,10	86,92	3683,7	1434,73	2,57	t _{cal} <t _{tab}	y = 44166x
	P	41075	567,61	72,36	3800,8	1726,31	2,20	t _{cal} <t _{tab}	y = 41075x
Triazofós	A	31992	152,67	209,55	-2499,2	462,12	5,41	t _{cal} >t _{tab}	y =31992x – 2499,2
	T	35079	909,19	38,58	-8746,5	1898,98	4,61	t _{cal} >t _{tab}	y =35079x – 8746,5
	P	37847	607,20	62,33	-4556,9	1268,24	3,59	t _{cal} >t _{tab}	y =37847x – 4556,9

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: A= alface; T= tomate; P= pimentão; a= coeficiente angular; S_a= desvio padrão do coeficiente angular; T_{cal,a} = valor de t calculado para o coeficiente angular; b= coeficiente linear; S_b= desvio padrão do coeficiente linear; T_{cal,b}= valor de t calculado para o coeficiente linear.

Avaliando-se o coeficiente angular das equações da reta obtidas, podemos perceber que a sensibilidade de um mesmo composto sofre variação em função da mudança da matriz, mas que de uma maneira geral os compostos etiona, malationa e clorpirifós estão entre os pesticidas mais sensíveis ao método nas três matrizes estudadas (Tabela 7).

Além destes, pode-se observar que o método desenvolvido também se mostrou sensível para a determinação do etoprofós e do fentoato (na matriz do tomate) e do profenofós e triazofós nas matrizes do tomate e pimentão, respectivamente. Uma menor sensibilidade foi observada para os pesticidas metamidofós, dimetoato e α -endosulfan, independente da variação da matriz.

Alcântara³⁷⁵ e Fernandes³⁷⁶ obtiveram melhores sensibilidades para a determinação de etoprofos (em sapoti e em pimentão, respectivamente) em comparação ao clorpirifos, usando GC-MS. A mesma situação foi observada aqui para esses dois compostos em todas as matrizes estudadas, exceto para o etoprofos no pimentão, que foi menos sensível que o clorpirifos (Tabela 7).

Um estudo da faixa linear dinâmica para cada pesticida no alface e no tomate foi realizado em complemento ao estudo de linearidade com o intuito de conhecer a faixa linear destes compostos no BID. Isso se deve em função da necessidade de conhecer as possibilidades do detector BID, uma vez que ele ainda é pouco conhecido e explorado.

Dessa maneira, gráficos de concentração *versus* resposta foram construídos para cada composto nos extratos do tomate e do pimentão, abrangendo uma faixa de concentração de 0,5 a 90 mg L⁻¹ para todos os pesticidas, enquanto que para o metamidofós a faixa foi de 4,0 a 90 mg L⁻¹ (Figura 36 e 37).

Figura 36- Estudo da faixa linear dos pesticidas no extrato do alface feito por GC-BID.

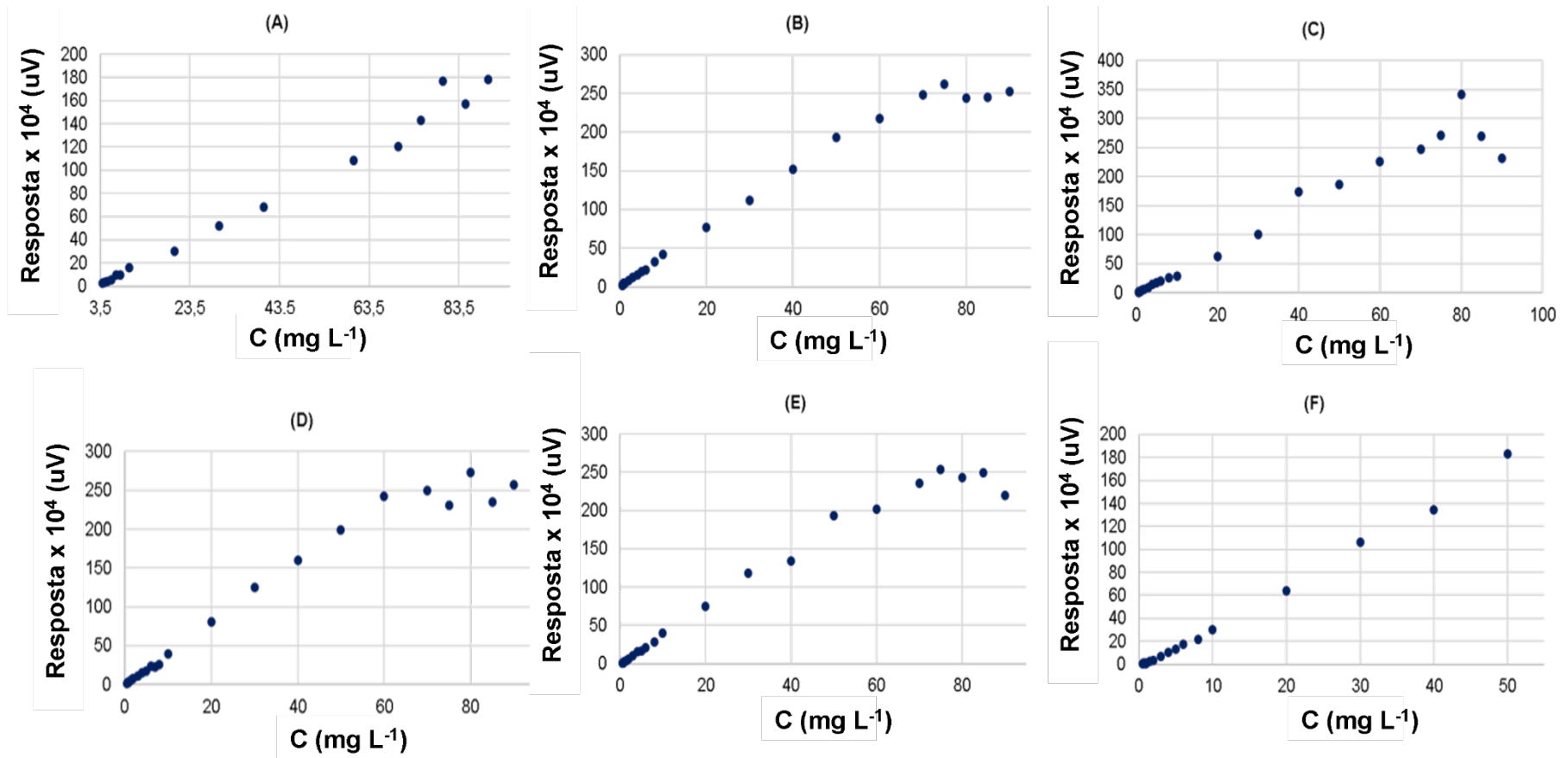
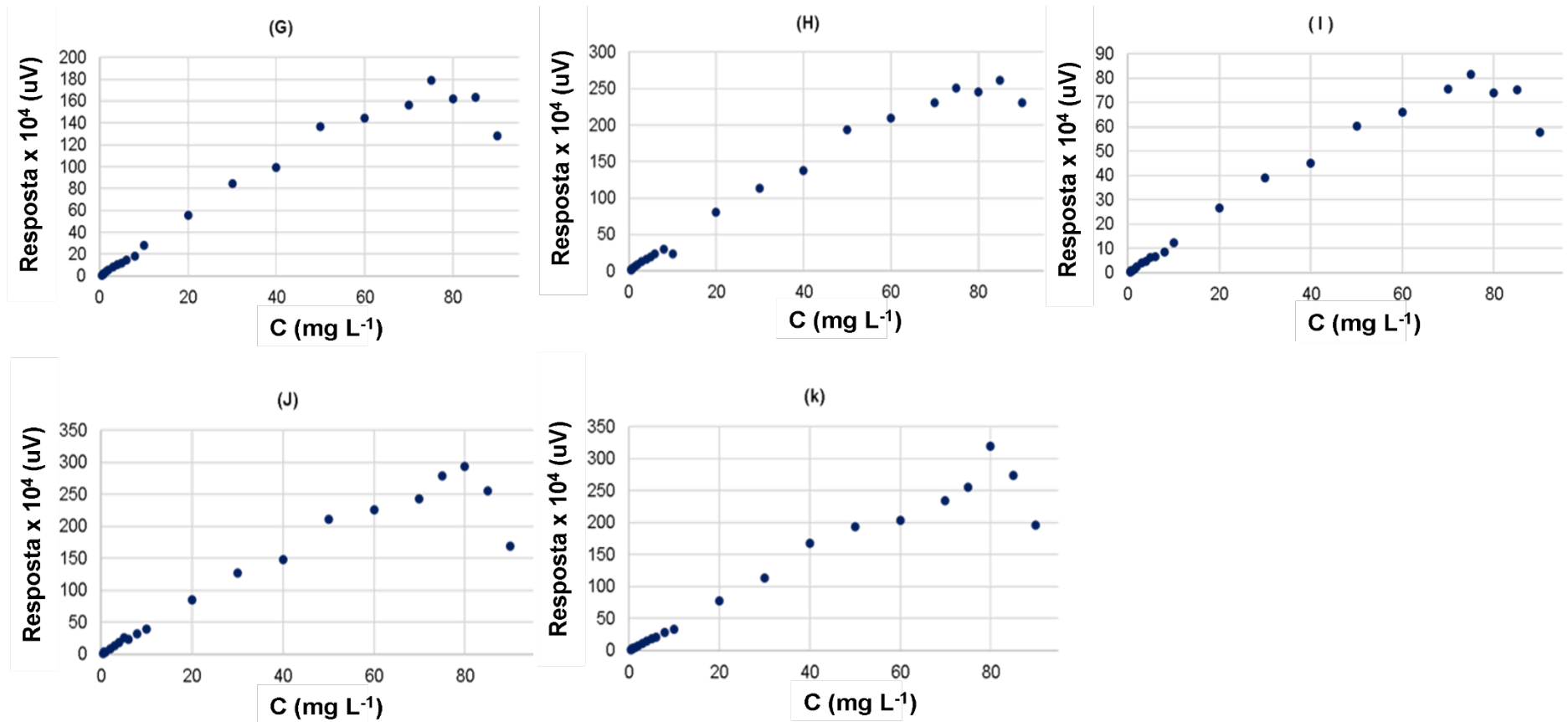


Figura 36- Estudo da faixa linear dos pesticidas no extrato do alface feito por GC-BID (continuação).



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (A); etoprofós (B); dimetoato (C); malationa (D); clorpirifós (E); fentoato (F); α-endosulfan (G); profenofós (H); β-endosulfan (I); etiona (J) e triazofós (K).

Figura 37- Estudo da faixa linear dos pesticidas no extrato do tomate feito por GC-BID.

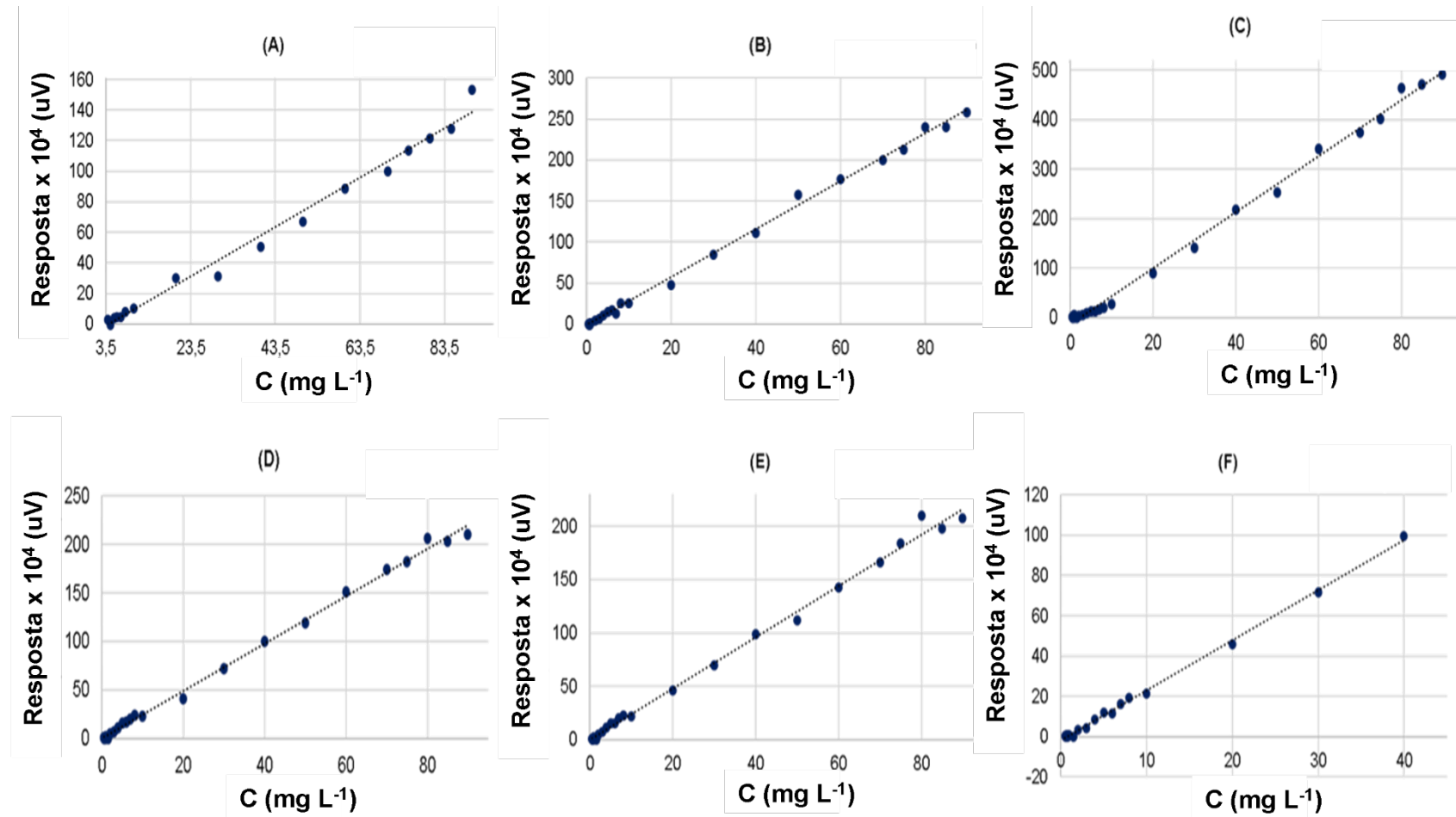
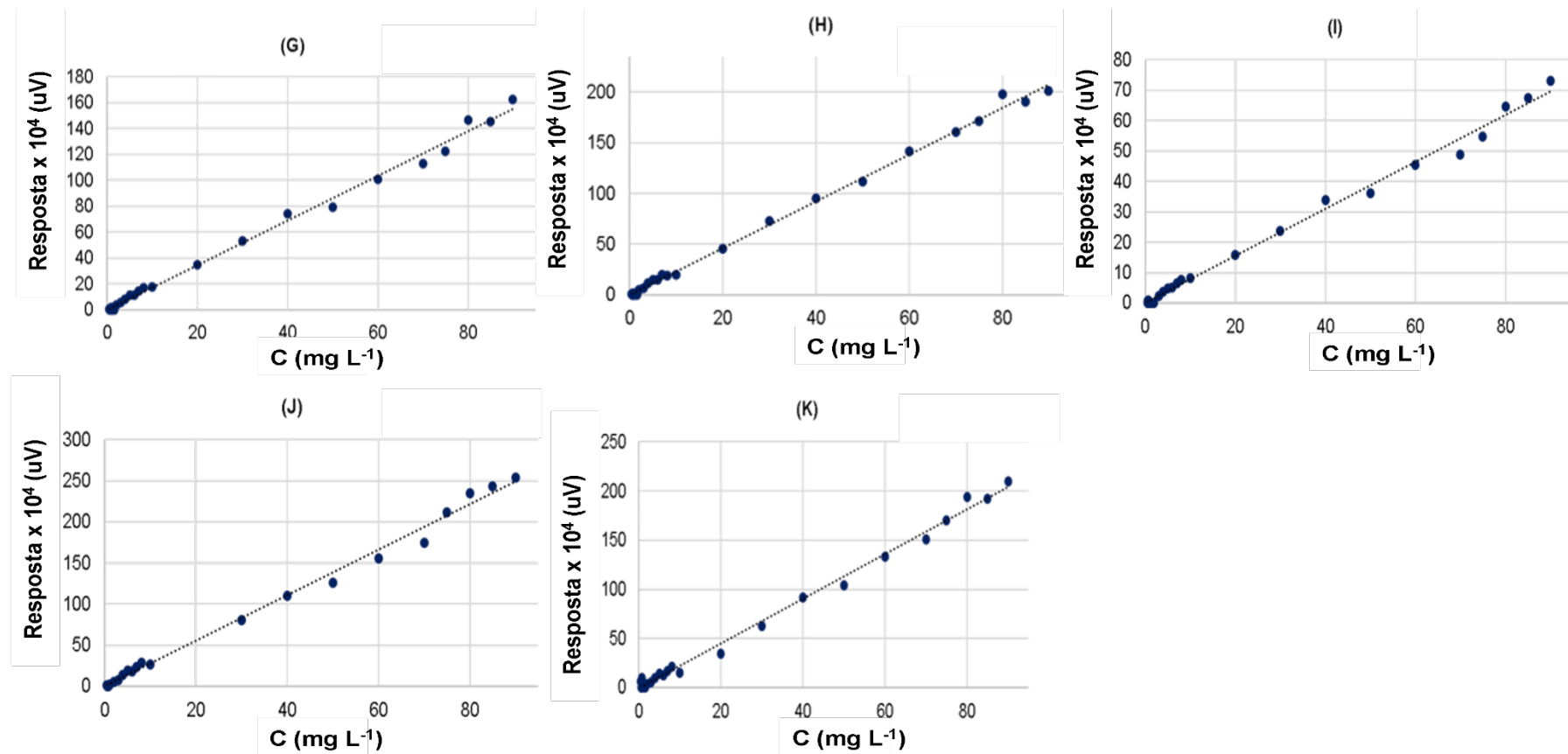


Figura 37- Estudo da faixa linear dos pesticidas no extrato do tomate feito por GC-BID (continuação).



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Metamidofós (A); etoprofós (B); dimetoato (C); malationa (D); clorpirifós (E); fentoato (F); α-endosulfan (G); profenofós (H); β-endosulfan (I); etiona (J) e triazofós (K).

Após análise da Figura 36, foi possível observar que os compostos no alface possuem uma ampla faixa linear, ocorrendo, para a maioria deles, até uma concentração de 75 mg L⁻¹. Dentre todos os compostos, o profenofós foi o pesticida que mais se sobressaiu nesta matriz, uma vez que foi observada a ocorrência de resposta linear até uma concentração de 85 mg L⁻¹, enquanto que para a malationa a faixa linear chegou até 70 mg L⁻¹.

Além disso, devido a problemas decorrentes da existência de uma coeluição do fentoato com um pico vizinho que fazia parte da composição do alface, não foi possível realizar integrações do pico deste pesticida em concentrações superiores a 50 mg L⁻¹, o que impossibilitou obter uma estimativa do término da sua faixa linear. Entretanto, considerando os dados apresentados para os demais pesticidas, espera-se que o término da sua faixa linear ocorra em uma região semelhante.

No que diz respeito aos pesticidas no extrato do tomate, não foi possível determinar o ponto em que ocorria o término da faixa linear dinâmica, uma vez que foi observada a ocorrência de linearidade em toda a faixa de concentração estudada (Figura 37). Assim como no caso do alface, o pico do fentoato começou a coeluir com um pico vizinho que provavelmente era decorrente da presença de algum componente endógeno do tomate. Entretanto, é importante ressaltar que essa coeluição ocorreu quando a concentração do composto superou 40 mg L⁻¹.

4.5.1.4 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Conforme descrito anteriormente no item 3.4.3, os valores de LD e LQ foram estimados para cada pesticida nas três matrizes independentemente, por meio do método visual, utilizando diluições sucessivas. De uma maneira geral, os valores de LD variaram entre 0,004 e 0,1 mg kg⁻¹, com exceção do metamidofós, que apresentou valor mais pronunciado no alface (1,316 mg kg⁻¹), evidenciando uma menor sensibilidade do método em detectá-lo nesta matriz (Tabela 8).

Tabela 8- Valores de LD e LQ obtidos para os pesticidas nas três matrizes estudadas por GC-BID. (continua)

Pesticidas	Matriz	LD (mg kg⁻¹)	LQ (mg kg⁻¹)
Metamidofós	Alface	1,316	4,387
	Tomate	0,578	1,925
	Pimentão	0,488	1,626
Etoprofós	Alface	0,004	0,01332
	Tomate	0,02	0,0666
	Pimentão	0,1	0,333
Dimetoato	Alface	0,004	0,01332
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,1	0,333
Malationa	Alface	0,1	0,333
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,02	0,0666
Clorpirifós	Alface	0,1	0,333
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,004	0,01332
Fentoato	Alface	0,1	0,333
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,1	0,333
α -Endosulfan	Alface	0,1	0,333
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,1	0,333
β -Endosulfan	Alface	0,1	0,333
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,1	0,333
Profenofos	Alface	0,004	0,01332
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,125	0,41625
Etiona	Alface	0,1	0,333
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,1	0,333

Tabela 8- Valores de LD e LQ obtidos para os pesticidas nas três matrizes estudadas por GC-BID. (conclusão)

Pesticidas	Matriz	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)
Triazofós	Alface	0,1	0,333
	Tomate	0,1	0,333
	Pimentão	0,02	0,0666

Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, foi possível observar uma maior sensibilidade quando os pesticidas encontravam-se presentes nos extratos do alface e do pimentão, uma vez que os conjuntos de valores de LD foram menores que os observados para o tomate. No que se refere aos pesticidas dispersos no tomate, o conjunto de valores obtidos evidenciou uma sensibilidade frente ao método bastante semelhante entre eles (Tabela 8).

No pimentão e tomate, o etoprofos apresentou LDs pelo menos 5 vezes inferior ao obtido por Alcântara em sapoti, enquanto que o clorpirifos foi cerca de 2,5 vezes menor no pimentão.³⁷⁵ Isso ressalta a maior sensibilidade do método desenvolvido aqui para estes compostos nas matrizes estudadas. Além disso, o método desenvolvido aqui foi 7 vezes mais sensível para etoprofos (no alface) do que o encontrado por Fernandes em pimentão.³⁷⁶

No que diz respeito ao limite de quantificação, os valores obtidos encontram-se situados entre 0,01332 e 0,41625 mg kg⁻¹, com exceção do metamidofós, que apresentou comparativamente aos demais compostos, valores de LQ mais acentuados em todas as matrizes. O valor mais acentuado foi obtido para quando o pesticida se encontrava disperso no extrato do alface, enquanto que o menor LQ foi para quando este composto estava no extrato do pimentão (Tabela 8).

Em todas as situações os valores de LQ encontravam-se inferiores a concentração mais baixa da curva analítica, com exceção do metamidofós no alface (Tabela 8). Diante dessa situação, torna-se necessário a realização de estudos de exatidão e precisão considerando a concentração mais baixa utilizada na curva, como forma de averiguar se tal concentração poderia ser utilizada para quantificação com

segurança (ver item 4.5.1.5). O LQ mostra uma relação direta com a exatidão e a precisão. Logo, em casos que uma grande precisão é requerida, o LQ deve ser elevado.³⁸¹

Donkor⁴¹⁷ determinou pesticidas em algumas matrizes, dentre elas o alface e tomate, utilizando cromatografia gasosa acoplada a um detector por captura de elétrons (GC-ECD) para compostos organoclorados e um detector fotométrico de chama pulsada (GC-PFPD) para os compostos organofosforados. Nesse trabalho, os autores obtiveram valores de LD que variaram de 0,001 a 0,004 mg kg⁻¹ para o metamidofós, etoprofós, dimetoato, clorpirifós, malationa, profenofós e α -endosulfan.

Aysal⁴¹⁸ validou um método para determinação de pesticidas em várias matrizes, incluindo o tomate. Os autores utilizaram para os estudos GC acoplado tanto a um detector de nitrogênio e fósforo (GC-NPD), quanto a um detector por captura de elétrons (GC-ECD). Dessa maneira, obtiveram para o dimetoato e triazofós (ambos analisados por GC-NPD) e para o α -endosulfan (analisado por GC-ECD), valores de LD iguais a: 0,022; 0,014 e 0,003 mg kg⁻¹, respectivamente.

Carmo⁴¹⁹ validaram uma metodologia para determinação de pesticidas em pimentão e GC acoplado a um detector por microcaptura de elétrons (GC- μ -ECD). Os limites de detecção encontrados para o clorpirifós e o α e β -endosulfan foram, respectivamente, 0,003 e 0,02 mg kg⁻¹.

Comparando estes exemplos com os valores obtidos no presente trabalho para os mesmos compostos, pôde-se observar, de uma maneira geral, uma menor sensibilidade do GC-BID em comparação ao GC-NPD, GC-ECD e GC- μ -ECD. Entretanto, deve-se salientar que, dependendo da legislação que se pretende seguir, os valores de LMR para cada composto sofrem variações e, se os valores de LQ estiverem dentro do que estabelece o LMR da legislação escolhida, não há motivos para a existência de um LD muito baixo.

Nesse contexto, podemos tomar como exemplo o clorpirifós e o dimetoato no tomate, que possuem valores de LD que não são tão baixos quanto os observados nos exemplos acima, mas seus valores de LQ abrangem os LMR estabelecidos para estes compostos pela Anvisa e a legislação dos Estados Unidos (ANEXO). Neste trabalho, embora tenham sido obtidos em várias situações baixos valores de LDs e

LQs, foram utilizadas faixas superiores de trabalho, respeitando o valor médio de LMR permitido para a maioria dos compostos. No entanto, vale salientar que os dados obtidos aqui indicam que determinações em faixas inferiores de trabalho seriam possíveis.

4.5.1.5 Exatidão e precisão

Conforme mencionado no item 3.4.4, os ensaios de recuperação foram realizados através da adição de quantidades conhecidas dos padrões em cada uma das três matrizes em três diferentes níveis de concentração: baixo, médio e alto (*Tabela 9*).

De uma maneira geral, faixas de recuperação situadas entre 70 e 120 % com precisão ≤ 20 % são consideradas aceitáveis para análises a nível de traços.³⁸⁰ Entretanto, caso a matriz em estudo seja complexa, como é o caso da estudadas no presente trabalho, recuperações abaixo de 70 % podem ser consideradas aceitáveis, sendo requerida uma faixa mais ampla para estes ensaios, com valores situados entre 50 % e 120 % com uma precisão de ± 15 %.³⁸¹

Considerando o comentado acima e os dados obtidos no presente trabalho (*Tabela 9*), podemos observar que as recuperações a nível baixo de fortificação foram consideradas aceitáveis na maioria das situações, com exceção do clorpirifós, profenofós, etiona e triazofós (na matriz do alface) e etoprofós, malationa, fentoato, α -endosulfan, profenofós e etiona (no tomate).

As recuperações realizadas a nível médio de fortificação também mostraram-se aceitáveis na maioria das situações, excetuando-se o clorpirifós (no alface e no tomate), além do fentoato e do profenofós (no extrato do alface). No que diz respeito ao nível mais alto, o metamidofós (nos extratos do alface e pimentão) e o clorpirifós, independente do extrato que estava inserido, apresentaram valores de recuperação situados fora das faixas aceitáveis.

Tabela 9- Valores médios de recuperação e desvios padrão relativo em função do nível de fortificação para cada amostra estudada no GC-BID. (continua)

Composto	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%) ± desvio padrão relativo		
		Alface	Tomate	Pimentão
Metamidofós	4,0	*	103,46 ± 12,35	75,74 ± 11,51
	6,0	60,98 ± 13,14	84,29 ± 15,03	71,92 ± 16,74
	8,0	47,23 ± 2,53	77,62 ± 16,37	45,03 ± 8,02
Etoprofós	0,5	124,5 ± 4,18	16,88 ± 9,84	*
	2,0	132,86 ± 5,35	105,21 ± 5,69	56,91 ± 7,84
	4,0	127,47 ± 3,30	79,79 ± 4,37	73,39 ± 3,99
Dimetoato	0,5	*	103,97 ± 3,03	*
	2,0	74,01 ± 19,66	104,60 ± 3,65	84,60 ± 5,13
	4,0	89,62 ± 7,23	85,88 ± 3,43	82,36 ± 4,95
Malationa	0,5	*	21,67 ± 20,78	*
	2,0	99,0 ± 0,59	102,84 ± 2,05	85,29 ± 3,95
	4,0	96,08 ± 4,86	83,70 ± 2,42	85,40 ± 2,42
Clorpirifós	0,5	10,27 ± 8,06	*	*
	2,0	49,51 ± 4,09	57,32 ± 6,39	48,25 ± 3,80
	4,0	48,80 ± 4,00	42,73 ± 0,91	46,98 ± 1,67
Fentoato	0,5	*	45,09 ± 9,98	*
	2,0	39,82 ± 11,95	107,77 ± 2,31	82,57 ± 4,32
	4,0	53,63 ± 4,68	86,81 ± 3,26	85,67 ± 2,43
α-Endosulfan	0,5	*	33,28 ± 2,06	*
	2,0	88,46 ± 5,85	93,15 ± 6,35	116,82 ± 5,57
	4,0	98,41 ± 3,03	72,87 ± 2,57	105,84 ± 3,12
β-Endosulfan	0,5	*	*	*
	2,0	91,75 ± 4,84	79,46 ± 7,74	114,48 ± 4,6
	4,0	95,19 ± 2,12	69,63 ± 2,84	95,74 ± 5,59
Profenofos	0,5	15,92 ± 9,20	38,15 ± 12,96	*
	2,0	49,93 ± 7,20	76,26 ± 6,19	69,46 ± 2,01
	4,0	53,00 ± 6,54	61,13 ± 3,89	68,75 ± 3,18

Tabela 9- Valores médios de recuperação e desvios padrão relativo em função do nível de fortificação para cada amostra estudada no GC-BID. (conclusão)

Composto	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%) ± desvio padrão relativo		
		Alface	Tomate	Pimentão
Etiona	0,5	15,91 ± 13,44	13,29 ± 13,31	*
	2,0	110,21 ± 5,02	108,84 ± 3,64	89,50 ± 2,01
	4,0	111,72 ± 1,62	85,40 ± 1,43	87,96 ± 1,70
Triazofós	0,5	23,76 ± 7,22	*	*
	2,0	60,88 ± 9,52	61,35 ± 2,70	69,57 ± 3,11
	4,0	66,59 ± 4,50	52,90 ± 3,94	69,0 ± 1,92

Fonte: Elaborada pela autora.

(*) Não houve recuperação na concentração estudada.

É importante salientar que em casos excepcionais mesmo que uma amostra apresente recuperação inferior a 50 %, esta pode ser considerada aceitável, desde que seja comprovado que os dados observados são reprodutíveis nos três níveis de fortificação e possuem boa precisão. Dessa maneira, a realização de um estudo de reprodutibilidade dos resultados obtidos a partir do estudo de recuperação poderiam ser utilizados para avaliar se aqueles dados situados fora das faixas de recuperação comumente aceitos poderiam ou não ser considerados aceitáveis.

4.5.2 Amostras reais

Por meio da avaliação comparativa entre os cromatogramas das amostras coletadas e os cromatogramas dos padrões obtidos nos extratos das matrizes estudadas, pôde-se observar a existência de picos com mesmo TR de alguns compostos em algumas amostras de alface e de tomate. (ANEXO a P). Um pico com mesmo TR do etoprofós foi identificado em AA2, AA3 e AT3 (Tabela 10).

Tabela 10- Resultados obtidos para a análise das amostras reais.

Amostra	Composto identificado	Quantidade (mg kg ⁻¹)
AA1	α-endosulfan e profenofos	1,1
AA2	Etoprofos	1,75
AA3	Etoprofos	< LQ
AA4	-	< LD
AA5	-	< LD
AP1	-	< LD
AP2	-	< LD
AP3	-	< LD
AP4	-	< LD
AP5	-	< LD
AT1	-	< LD
AT2	-	< LD
AT3	Etoprofos	<LQ
AT4	-	< LD
AT5	-	< LD

AA1 a AA5: amostras de alface obtidas em cinco diferentes pontos de coleta; AP1 a AP5: amostras de pimentão obtidas em cinco diferentes pontos de coleta e AT1 a AT5: amostras de tomate obtidas em cinco diferentes pontos de coleta.

A amostra AA1 também apresentou picos que poderiam ser devido a presença de α-endossulfan e profenofós. Se considerarmos que os picos identificados pertencem aos compostos citados acima, nós teríamos que a concentração de etoprofos seria de 1,75 mg kg⁻¹ em AA2, enquanto em AA3 e AT2 apresentariam quantidades abaixo da faixa de concentração utilizada para a construção das curvas de calibração deste pesticida (0,05 e 0,15 mg kg⁻¹, respectivamente (*Tabela 10*). Além disso, AA1 conteria cerca de 1,1 mg kg⁻¹ de α-endossulfan e de profenofós (ANEXO e P).

Entretanto, deve-se considerar que estes picos podem ser provenientes de compostos endógenos e não estar relacionados a presença destes agrotóxicos nestas amostras, já que a identidade dos mesmos só poderia ser confirmada com maior

precisão através da utilização de detectores que contenham uma biblioteca de dados, tal como o GC-MS.

No que diz respeito ao pimentão, nenhuma das amostras apresentou picos que pudessem ser associados a presença dos pesticidas estudados, inferindo que todas estavam em condições coerentes para comercialização como produtos orgânicos (ANEXO).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O primeiro mapeamento das principais aplicações do BID foi realizado e indicou a inexistência de estudos com HPAs e pesticidas OPPs e OCPs. O estudo também indicou várias vantagens do BID perante detectores clássicos como o FID e o TCD, principalmente no que diz respeito a determinação de compostos gasosos.

O estudo comparativo inédito entre BID e FID para a determinação de HPAs, OOPs, OCPs e HAs revelou respostas superiores geradas no sistema BID para estes compostos. A resposta do BID não é dependente da massa molecular e não é tão afetada quanto o FID pela presença de heteroátomos e substituintes eletrofílicos.

As maiores respostas obtidas no BID para HPAs, OOPs, OCPs e HAs também puderam ser justificadas em função dos menores valores de EI obtidos para todas as moléculas nas condições do BID. Dentre os parâmetros calculados por DFT, avaliados neste trabalho, a EI foi o que mais pareceu ter influenciado nas respostas dos dois detectores estudados (salvo algumas exceções), uma vez que os dados teóricos se mostraram consistentes para explicar as tendências observadas experimentalmente, principalmente no que diz respeito ao BID.

Os parâmetros estudados apresentaram maior influência na resposta dos HAs, comparativamente aos demais grupos. Todavia, é importante ressaltar que outros parâmetros, além dos investigados aqui, podem apresentar influência sob a resposta do BID, como por exemplo a presença de coletores e amplificadores de sinal mais eficientes do que os contidos no sistema FID, já que o BID é mais recente.

A avaliação das figuras de mérito para OPPs e OCPs indicou que o método desenvolvido apresentou, de uma maneira geral, boa seletividade, ampla faixa linear, e aceitáveis valores de LD e LQ. O método foi exato e preciso, principalmente a níveis mais altos de fortificação. O EM encontrava-se presente em todos os pontos das curvas nas três matrizes, principalmente em concentrações menores e valores acentuados foram encontrados para o metamidofos. Além disso, o pimentão e o alface foram as matrizes que mais ocasionaram EM positivo e negativo, respectivamente.

Um estudo com amostras reais de alface, tomate e pimentão coletadas em diferentes pontos de Fortaleza indicou a presença de picos com mesmo TR que o

etoprofós, α -endossulfan e profenofos em algumas amostras de alface e tomate, indicando a viabilidade da utilização do BID para a determinação de pesticidas em matrizes alimentícias.

Em suma, os estudos realizados aqui indicaram que o BID pode ser uma interessante alternativa para análises cromatográficas que visem a determinação de compostos com ampla variedade estrutural, inclusive pesticidas OPPs e OCPs, que até então não haviam sido explorados com este detector.

REFERÊNCIAS

- 1 KUSCH, P. Introductory Chapter: Gas Chromatography - The Most Versatile Analytical Technique. *In: Gas Chromatography - Derivatization, Sample Preparation, Application*, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.81693.
- 2 AL-FARGA, A.; Q.AL-BUKHAITI, W. Gas Chromatography: Principles, Advantages and Applications in Food Analysis. Secondary Gas Chromatography: Principles, Advantages and Applications in Food Analysis. **International Journal of Science Innovations and Discoveries**, 2017.
- 3 FERRAZ-ALMEIDA, R.; SPO KAS, K.; OLIVEIRA, R. Columns and Detectors Recommended in Gas Chromatography to Measure Greenhouse Emission and O₂ Uptake in Soil: A Review. Secondary Columns and Detectors Recommended in Gas Chromatography to Measure Greenhouse Emission and O₂ Uptake in Soil: A Review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, p. 1-13, 2020. DOI: 10.1080/00103624.2020.1729370.
- 4 BHARDWAJ, D. S. A Review: GC Method Development and validation. Secondary A Review: GC Method Development and validation. **International Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 6, p. 1-7, 2016.
- 5 ETTRE, L. S. The development of gas chromatography. Secondary The development of gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, 112, p. 1-26, 1975. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)99939-4.
- 6 TRANCHIDA, P. Q.; MONDELLO, L. Chapter 6 - Detectors and basic data analysis. *In: SNOW, N. H. (Ed.). Separation Science and Technology: Academic Press*, 2020. v. 12, p. 205-227. DOI: 10.1016/B978-0-12-813745-1.00006-4.
- 7 ETTRE, L. The Early Development and Rapid Growth of Gas Chromatographic Instrumentation in the United States. Secondary The Early Development and Rapid Growth of Gas Chromatographic Instrumentation in the United States. **Journal of chromatographic science**, 40, p. 458-472, 2002. DOI: 10.1093/chromsci/40.8.458.
- 8 GWEN, M. G.; VANESSA, R. R.; ROBERT, E. S. Recent Advances in Instrumentation for Gas Chromatography. Secondary Recent Advances in Instrumentation for Gas Chromatography. **Current Analytical Chemistry**, 1, n. 2, p. 135-147, 2005. DOI: 10.2174/1573411054021565.
- 9 SANTOS, I. C.; SCHUG, K. A. Recent advances and applications of gas chromatography vacuum ultraviolet spectroscopy. Secondary Recent advance and applications of gas chromatography vacuum ultraviolet spectroscopy. **Journal of Separation Science**, 40, n. 1, p. 138-151, 2017. DOI: 10.1002/jssc.201601023.

- 10 MAMETOV, R.; RATIU, I.-A.; MONEDEIRO, F.; LIGOR, T. *et al.* Evolution and Evaluation of GC Columns. Secondary Evolution and Evaluation of GC Columns. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 51, n. 2, p. 150-173, 2021. DOI: 10.1080/10408347.2019.1699013.
- 11 MOURÃO, M. P. B.; KOLK, A. H. J.; JANSSEN, H.-G. Chapter 1.1 - General principles and history. *In*: TRANCHIDA, P. Q. e MONDELLO, L. (Ed.). **Hyphenations of Capillary Chromatography with Mass Spectrometry**: Elsevier, 2020. p. 3-74. DOI: 10.1016/B978-0-12-809638-3.00001-6.
- 12 ANTONIADOU, M.; ZACHARIADIS, G. A.; ROSENBERG, E. Investigating the performance characteristics of the barrier discharge ionization detector and comparison to the flame ionization detector for the gas chromatographic analysis of volatile and semivolatile organic compounds. Secondary Investigating the performance characteristics of the barrier discharge ionization detector and comparison to the flame ionization detector for the gas chromatographic analysis of volatile and semivolatile organic compounds. **Analytical Letters**, 52, n. 17, p. 2822-2839, 2019. DOI: 10.1080/00032719.2019.1628247.
- 13 AL-FARGA, A.; Q.AL-BUKHAITI, W. Gas Chromatography: Principles, Advantages and Applications in Food Analysis. Secondary Gas Chromatography: Principles, Advantages and Applications in Food Analysis. **International Journal of Agriculture Innovations and Research**, 6, p. 123-128, 2017.
- 14 DO NASCIMENTO, R.; CLECIUS, A.; BARBOSA, P.; SILVA, V. **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. 2019. 978-85-7485-326-0.
- 15 DAGAN, S.; AMIRAV, A. J. J. o. t. A. S. f. M. S. Fast, very fast, and ultra-fast gas chromatography-mass spectrometry of thermally labile steroids, carbamates, and drugs in supersonic molecular beams. Secondary Fast, very fast, and ultra-fast gas chromatography-mass spectrometry of thermally labile steroids, carbamates, and drugs in supersonic molecular beams. 7, p. 737-752, 1996.
- 16 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8 th ed. São Paulo: 2010.
- 17 LEIßING, M.; WINTER, M.; WIEMERS-MEYER, S.; NOWAK, S. A method for quantitative analysis of gases evolving during formation applied on LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ || natural graphite lithium ion battery cells using gas chromatography - barrier discharge ionization detector. Secondary A method for quantitative analysis of gases evolving during formation applied on LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ || natural graphite lithium ion battery cells using gas chromatography - barrier discharge ionization detector. **Journal of Chromatography A**, 1622, p. 461122, 2020. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461122.

- 18 FRĄCZAK, O.; KĄDZIOŁA-DŁUGOŁĘCKA, K.; KIJEWSKA, I.; WILCZEK, R. *et al.* Raman spectroscopy and gas chromatography with flame ionization detection as analysis tools in stability tests of selected synthetic psychoactive substances: 5-IT, MT-45 and 4-CMC. Secondary Raman spectroscopy and gas chromatography with flame ionization detection as analysis tools in stability tests of selected synthetic psychoactive substances: 5-IT, MT-45 and 4-CMC. **Vibrational Spectroscopy**, 111, p. 103176, 2020. DOI: 10.1016/j.vibspec.2020.103176.
- 19 YADAV, V. K.; NIGAM, K.; SRIVASTAVA, A. Forensic investigation of arson residue by infrared and Raman spectroscopy: From conventional to non-destructive techniques. Secondary Forensic investigation of arson residue by infrared and Raman spectroscopy: From conventional to non-destructive techniques. 60, n. 3, p. 206-215, 2020. DOI: 10.1177/0025802420914807.
- 20 MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. **Basic gas chromatography**. 2th ed. New Jersey: 2009.
- 21 HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8^a ed. 2017. 9788521634522.
- 22 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. Cengage Learning, 2017. 9781337468039.
- 23 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. 7^a ed. 2007.
- 24 SHINADA, K.; HORIIKE, S.; UCHIYAMA, S.; TAKECHI, R. *et al.* Developmet of New Ionization Detector for Gas Chromatography by Applying Dielectric Barrier Discharge. Secondary Developmet of New Ionization Detector for Gas Chromatography by Applying Dielectric Barrier Discharge. **Shimadzu Review.**, 2012.
- 25 SPANJERS, C. S.; BEACH, C. A.; JONES, A. J.; DAUENHAUER, P. J. Increasing flame ionization detector (FID) sensitivity using post-column oxidation–methanation. Secondary Increasing flame ionization detector (FID) sensitivity using post-column oxidation–methanation. **Analytical Methods**, 9, n. 12, p. 1928-1934, 2017. 10.1039/C6AY03363F. DOI: 10.1039/C6AY03363F.
- 26 LOPES, A. F.; FERNANDES, T. S. M.; DO NASCIMENTO, R. F. Barrier Discharge Ionization Detector in Gas Chromatography: A Review on Applications. Secondary Barrier Discharge Ionization Detector in Gas Chromatography: A Review on Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, p. 1-20, 2021. DOI: 10.1080/10408347.2021.1969885.
- 27 FRINK, L. A.; ARMSTRONG, D. W. The utilisation of two detectors for the determination of water in honey using headspace gas chromatography. Secondary The utilisation of two detectors for the determination of water in honey using headspace gas chromatography. **Food Chemistry**, 205, p. 23-27, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.02.118.

- 28 FRINK, L. A.; ARMSTRONG, D. W. Determination of Trace Water Content in Petroleum and Petroleum Products. Secondary Determination of Trace Water Content in Petroleum and Petroleum Products. **Analytical Chemistry**, 88, n. 16, p. 8194-8201, 2016. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b02006.
- 29 FRINK, L. A.; WEATHERLY, C. A.; ARMSTRONG, D. W. Water determination in active pharmaceutical ingredients using ionic liquid headspace gas chromatography and two different detection protocols. Secondary Water determination in active pharmaceutical ingredients using ionic liquid headspace gas chromatography and two different detection protocols. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 94, p. 111-117, 2014. DOI: 10.1016/j.jpba.2014.01.034.
- 30 WEATHERLY, C. A.; WOODS, R. M.; ARMSTRONG, D. W. Rapid Analysis of Ethanol and Water in Commercial Products Using Ionic Liquid Capillary Gas Chromatography with Thermal Conductivity Detection and/or Barrier Discharge Ionization Detection. Secondary Rapid Analysis of Ethanol and Water in Commercial Products Using Ionic Liquid Capillary Gas Chromatography with Thermal Conductivity Detection and/or Barrier Discharge Ionization Detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 62, n. 8, p. 1832-1838, 2014. DOI: 10.1021/jf4050167.
- 31 FRINK, L. A.; ARMSTRONG, D. W. Water Determination in Solid Pharmaceutical Products Utilizing Ionic Liquids and Headspace Gas Chromatography. Secondary Water Determination in Solid Pharmaceutical Products Utilizing Ionic Liquids and Headspace Gas Chromatography. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, 105, n. 8, p. 2288-2292, 2016. DOI: 10.1016/j.xphs.2016.05.014.
- 32 DILLA, M.; MOUSTAKAS, N. G.; BECERIKLI, A. E.; PEPPEL, T. *et al.* Judging the feasibility of TiO₂ as photocatalyst for chemical energy conversion by quantitative reactivity determinants. Secondary Judging the feasibility of TiO₂ as photocatalyst for chemical energy conversion by quantitative reactivity determinants. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 21, n. 24, p. 13144-13150, 2019. 10.1039/C9CP00981G. DOI: 10.1039/C9CP00981G.
- 33 DILLA, M.; BECERIKLI, A. E.; JAKUBOWSKI, A.; SCHLÖGL, R. *et al.* Development of a tubular continuous flow reactor for the investigation of improved gas–solid interaction in photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂. Secondary Development of a tubular continuous flow reactor for the investigation of improved gas–solid interaction in photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂. **Photochemical & Photobiological Sciences**, 18, n. 2, p. 314-318, 2019. 10.1039/C8PP00518D. DOI: 10.1039/C8PP00518D.
- 34 VARGHEESE, V.; MURAKAMI, J.; BANDO, K. K.; TYRONE GHAMPSON, I. *et al.* The direct molecular oxygen partial oxidation of CH₄ to dimethyl ether without methanol formation over a Pt/Y₂O₃ catalyst using an NO/NO₂ oxygen atom shuttle. Secondary The direct molecular oxygen partial oxidation of CH₄ to dimethyl ether without methanol formation over a Pt/Y₂O₃ catalyst using an

- NO/NO₂ oxygen atom shuttle. **Journal of Catalysis**, 389, p. 352-365, 2020. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.05.021.
- 35 ZHANG, G.; ZHANG, H.; YANG, D.; LI, C. *et al.* Catalysts, kinetics and process optimization for the synthesis of methyl acrylate over Cs–P/γ-Al₂O₃. Secondary Catalysts, kinetics and process optimization for the synthesis of methyl acrylate over Cs–P/γ-Al₂O₃. **Catalysis Science & Technology**, 6, n. 16, p. 6417-6430, 2016. 10.1039/C6CY00620E. DOI: 10.1039/C6CY00620E.
- 36 DILLA, M.; JAKUBOWSKI, A.; RISTIG, S.; STRUNK, J. *et al.* The fate of O₂ in photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂ under conditions of highest purity. Secondary The fate of O₂ in photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂ under conditions of highest purity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 21, n. 29, p. 15949-15957, 2019. 10.1039/C8CP07765G. DOI: 10.1039/C8CP07765G.
- 37 PENA-PEREIRA, F.; MARCINKOWSKI, Ł.; KLOSKOWSKI, A.; NAMIEŚNIK, J. Silica-Based Ionogels: Nanoconfined Ionic Liquid-Rich Fibers for Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography–Barrier Discharge Ionization Detection. Secondary Silica-Based Ionogels: Nanoconfined Ionic Liquid-Rich Fibers for Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography–Barrier Discharge Ionization Detection. **Analytical Chemistry**, 86, n. 23, p. 11640-11648, 2014. DOI: 10.1021/ac502666f.
- 38 FRANCHINA, F. A.; MAIMONE, M.; SCIARRONE, D.; PURCARO, G. *et al.* Evaluation of a novel helium ionization detector within the context of (low-)flow modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography. Secondary Evaluation of a novel helium ionization detector within the context of (low-)flow modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, 1402, p. 102-109, 2015. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.05.013.
- 39 IGUCHI, S.; TERAMURA, K.; HOSOKAWA, S.; TANAKA, T. Effect of the chloride ion as a hole scavenger on the photocatalytic conversion of CO₂ in an aqueous solution over Ni–Al layered double hydroxides. Secondary Effect of the chloride ion as a hole scavenger on the photocatalytic conversion of CO₂ in an aqueous solution over Ni–Al layered double hydroxides. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17, n. 27, p. 17995-18003, 2015. 10.1039/C5CP02724A. DOI: 10.1039/C5CP02724A.
- 40 IGUCHI, S.; HASEGAWA, Y.; TERAMURA, K.; HOSOKAWA, S. *et al.* Preparation of transition metal-containing layered double hydroxides and application to the photocatalytic conversion of CO₂ in water. Secondary Preparation of transition metal-containing layered double hydroxides and application to the photocatalytic conversion of CO₂ in water. **Journal of CO₂ Utilization**, 15, p. 6-14, 2016. DOI: 10.1016/j.jcou.2016.04.001.
- 41 IGUCHI, S.; TERAMURA, K.; HOSOKAWA, S.; TANAKA, T. A ZnTa₂O₆ photocatalyst synthesized via solid state reaction for conversion of CO₂ into CO in water. Secondary A ZnTa₂O₆ photocatalyst synthesized via solid state

- reaction for conversion of CO₂ into CO in water. **Catalysis Science & Technology**, 6, n. 13, p. 4978-4985, 2016. 10.1039/C6CY00271D. DOI: 10.1039/C6CY00271D.
- 42 BHUNIA, A.; ESQUIVEL, D.; DEY, S.; FERNÁNDEZ-TERÁN, R. *et al.* A photoluminescent covalent triazine framework: CO₂ adsorption, light-driven hydrogen evolution and sensing of nitroaromatics. Secondary A photoluminescent covalent triazine framework: CO₂ adsorption, light-driven hydrogen evolution and sensing of nitroaromatics. **Journal of Materials Chemistry A**, 4, n. 35, p. 13450-13457, 2016. 10.1039/C6TA04623A. DOI: 10.1039/C6TA04623A.
- 43 PASCALE, R.; CAIVANO, M.; BUCHICCHIO, A.; MANCINI, I. M. *et al.* Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system. Secondary Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system. **Journal of Chromatography A**, 1480, p. 62-69, 2017. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.11.024.
- 44 JO, S.-H.; KIM, K.-H. The applicability of a large-volume injection (LVI) system for quantitative analysis of permanent gases O₂ and N₂ using a gas chromatograph/barrier discharge ionization detector. Secondary The applicability of a large-volume injection (LVI) system for quantitative analysis of permanent gases O₂ and N₂ using a gas chromatograph/barrier discharge ionization detector. **Environmental Monitoring and Assessment**, 189, n. 7, p. 317, 2017. DOI: 10.1007/s10661-017-6024-1.
- 45 SHIBATA, T.; NISHIYAMA, H. Water treatment by dielectric barrier discharge tube with vapor flow. Secondary Water treatment by dielectric barrier discharge tube with vapor flow. **International Journal of Plasma Environmental Science and Technology**, 11, p. 112-117, 2017.
- 46 UETA, I.; NAKAMURA, Y.; FUJIMURA, K.; KAWAKUBO, S. *et al.* Determination of Gaseous Formic and Acetic Acids by a Needle-Type Extraction Device coupled to a Gas Chromatography-Barrier Discharge Ionization Detector. Secondary Determination of Gaseous Formic and Acetic Acids by a Needle-Type Extraction Device coupled to a Gas Chromatography-Barrier Discharge Ionization Detector. **Chromatographia**, 80, n. 1, p. 151-156, 2017. DOI: 10.1007/s10337-016-3201-2.
- 47 WU, P.-H.; NG, K. K.; HONG, P.-K. A.; YANG, P.-Y. *et al.* Treatment of low-strength wastewater at mesophilic and psychrophilic conditions using immobilized anaerobic biomass. Secondary Treatment of low-strength wastewater at mesophilic and psychrophilic conditions using immobilized anaerobic biomass. **Chemical Engineering Journal**, 311, p. 46-54, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.11.077.

- 48 FUSCO, C.; CASIELLO, M.; CATUCCI, L.; COMPARELLI, R. *et al.* TiO₂@PEI-Grafted-MWCNTs Hybrids Nanocomposites Catalysts for CO₂ Photoreduction. Secondary TiO₂@PEI-Grafted-MWCNTs Hybrids Nanocomposites Catalysts for CO₂ Photoreduction. **Materials**, 11, n. 2, p. 307, 2018. DOI: 10.3390/ma11020307.
- 49 AMODEO, C.; SOFO, A.; TITO, M. T.; SCOPA, A. *et al.* Environmental factors influencing landfill gas biofiltration: Lab scale study on methanotrophic bacteria growth. Secondary Environmental factors influencing landfill gas biofiltration: Lab scale study on methanotrophic bacteria growth. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 53, n. 9, p. 825-831, 2018. DOI: 10.1080/10934529.2018.1455342.
- 50 HURSÁN, D.; JANÁKY, C. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Nitrogen-Doped Carbons: Insights from Isotopic Labeling Studies. Secondary Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Nitrogen-Doped Carbons: Insights from Isotopic Labeling Studies. **ACS Energy Letters**, 3, n. 3, p. 722-723, 2018. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00212.
- 51 MAIER, M.; MACHACOVA, K.; LANG, F.; SVOBODOVA, K. *et al.* Combining soil and tree-stem flux measurements and soil gas profiles to understand CH₄ pathways in *Fagus sylvatica* forests. Secondary Combining soil and tree-stem flux measurements and soil gas profiles to understand CH₄ pathways in *Fagus sylvatica* forests. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 181, n. 1, p. 31-35, 2018. DOI: 10.1002/jpln.201600405.
- 52 PASCALE, R.; BIANCO, G.; CALACE, S.; MASI, S. *et al.* Method development and optimization for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water at trace levels by static headspace extraction coupled to gas chromatography–barrier ionization discharge detection. Secondary Method development and optimization for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water at trace levels by static headspace extraction coupled to gas chromatography–barrier ionization discharge detection. **Journal of Chromatography A**, 1548, p. 10-18, 2018. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.03.018.
- 53 TOKUDOME, Y.; FUKUI, M.; IGUCHI, S.; HASEGAWA, Y. *et al.* A nanoLDH catalyst with high CO₂ adsorption capability for photo-catalytic reduction. Secondary A nanoLDH catalyst with high CO₂ adsorption capability for photo-catalytic reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, 6, n. 20, p. 9684-9690, 2018. DOI: 10.1039/C8TA01621F.
- 54 UETA, I.; NAKAMURA, Y.; KAWAKUBO, S.; SAITO, Y. Determination of Aqueous Formic and Acetic Acids by Purge-and-Trap Analysis with a Needle-Type Extraction Device and Gas Chromatography Barrier Discharge Ionization Detector. Secondary Determination of Aqueous Formic and Acetic Acids by Purge-and-Trap Analysis with a Needle-Type Extraction Device and Gas Chromatography Barrier Discharge Ionization Detector. **Analytical Sciences**, 34, n. 2, p. 201-205, 2018. DOI: 10.2116/analsci.34.201.

- 55 BISWAL, B. P.; VIGNOLO-GONZÁLEZ, H. A.; BANERJEE, T.; GRUNENBERG, L. *et al.* Sustained Solar H₂ Evolution from a Thiazolo[5,4-d]thiazole-Bridged Covalent Organic Framework and Nickel-Thiolate Cluster in Water. Secondary Sustained Solar H₂ Evolution from a Thiazolo[5,4-d]thiazole-Bridged Covalent Organic Framework and Nickel-Thiolate Cluster in Water. **Journal of the American Chemical Society**, 141, n. 28, p. 11082-11092, 2019. DOI: 10.1021/jacs.9b03243.
- 56 YOO, M.-J.; JO, S.-H.; KIM, K.-H. An advanced technique for rapid and accurate monitoring of gaseous formaldehyde using large-volume injection interfaced with gas chromatograph/barrier discharge ionization detector (LVI/GC/BID). Secondary An advanced technique for rapid and accurate monitoring of gaseous formaldehyde using large-volume injection interfaced with gas chromatograph/barrier discharge ionization detector (LVI/GC/BID). **Microchemical Journal**, 147, p. 806-812, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.03.096.
- 57 UETA, I.; NAKAMURA, Y.; FUJIKAWA, H.; FUJIMURA, K. *et al.* Determination of Volatile Amines Using Needle-Type Extraction Coupled with Gas Chromatography–Barrier Discharge Ionization Detection. Secondary Determination of Volatile Amines Using Needle-Type Extraction Coupled with Gas Chromatography–Barrier Discharge Ionization Detection. **Chromatographia**, 82, n. 1, p. 317-323, 2019. DOI: 10.1007/s10337-018-3653-7.
- 58 CANIANI, D.; CAIVANO, M.; PASCALE, R.; BIANCO, G. *et al.* CO₂ and N₂O from water resource recovery facilities: Evaluation of emissions from biological treatment, settling, disinfection, and receiving water body. Secondary CO₂ and N₂O from water resource recovery facilities: Evaluation of emissions from biological treatment, settling, disinfection, and receiving water body. **Science of The Total Environment**, 648, p. 1130-1140, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.150.
- 59 UETA, I.; FUJIKAWA, H.; FUJIMURA, K.; SAITO, Y. Purge-and-trap Determination of Ammonia in Water Samples Using Needle-type Extraction Coupled with Gas Chromatography–Barrier Discharge Ionization Detection. Secondary Purge-and-trap Determination of Ammonia in Water Samples Using Needle-type Extraction Coupled with Gas Chromatography–Barrier Discharge Ionization Detection. **Analytical Sciences**, 35, n. 7, p. 759-762, 2019. DOI: 10.2116/analsci.19P016.
- 60 WOLDU, A. R.; SHAH, A. H.; HU, H.; CAHEN, D. *et al.* Electrochemical reduction of CO₂: Two- or three-electrode configuration. Secondary Electrochemical reduction of CO₂: Two- or three-electrode configuration. **International Journal of Energy Research**, 44, n. 1, p. 548-559, 2020. DOI: 10.1002/er.4904.
- 61 ALWIN, E.; KOČÍ, K.; WOJCIESZAK, R.; ZIELIŃSKI, M. *et al.* Influence of High Temperature Synthesis on the Structure of Graphitic Carbon Nitride and Its Hydrogen Generation Ability. Secondary Influence of High Temperature

Synthesis on the Structure of Graphitic Carbon Nitride and Its Hydrogen Generation Ability. **Materials**, 13, n. 12, p. 2756, 2020. DOI: 10.3390/ma13122756.

- 62 DEMIR, B.; KROPP, T.; RIVERA-DONES, K. R.; GILCHER, E. B. *et al.* A self-adjusting platinum surface for acetone hydrogenation. Secondary A self-adjusting platinum surface for acetone hydrogenation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 117, n. 7, p. 3446, 2020. DOI: 10.1073/pnas.1917110117.
- 63 DING, D.; JIANG, Z.; JI, D.; NOSANG VINCENT, M. *et al.* Bi₂O₂Se as a novel co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution reaction. Secondary Bi₂O₂Se as a novel co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution reaction. **Chemical Engineering Journal**, 400, p. 125931, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125931.
- 64 LI, X.; EDELMANNOVÁ, M.; HUO, P.; KOČÍ, K. Fabrication of highly stable CdS/g-C₃N₄ composite for enhanced photocatalytic degradation of RhB and reduction of CO₂. Secondary Fabrication of highly stable CdS/g-C₃N₄ composite for enhanced photocatalytic degradation of RhB and reduction of CO₂. **Journal of Materials Science**, 55, n. 8, p. 3299-3313, 2020. DOI: 10.1007/s10853-019-04208-x.
- 65 EDAO, Y.; IWAI, Y. Investigation on Characteristic of Tritium Oxidation by Natural Soils. Secondary Investigation on Characteristic of Tritium Oxidation by Natural Soils. **Fusion Science and Technology**, 76, n. 2, p. 135-140, 2020. DOI: 10.1080/15361055.2019.1704572.
- 66 HSIEH, Y.-C.; LEIßING, M.; NOWAK, S.; HWANG, B.-J. *et al.* Quantification of Dead Lithium via In Situ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Secondary Quantification of Dead Lithium via In Situ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Cell Reports Physical Science**, 1, n. 8, p. 100139, 2020. DOI: 10.1016/j.xcrp.2020.100139.
- 67 IZADI, P.; FONTMORIN, J.-M.; GODAIN, A.; YU, E. H. *et al.* Parameters influencing the development of highly conductive and efficient biofilm during microbial electrosynthesis: the importance of applied potential and inorganic carbon source. Secondary Parameters influencing the development of highly conductive and efficient biofilm during microbial electrosynthesis: the importance of applied potential and inorganic carbon source. **npj Biofilms and Microbiomes**, 6, n. 1, p. 40, 2020. DOI: 10.1038/s41522-020-00151-x.
- 68 KANAYAMA, K.; DUBEY, A.; TEZUKA, T.; HASEGAWA, S. *et al.* Study on Products from Fuel-rich Methane Combustion near Sooting Limit Temperature Region and Importance of Methyl Radicals for the Formation of First Aromatic Rings. Secondary Study on Products from Fuel-rich Methane Combustion near Sooting Limit Temperature Region and Importance of Methyl Radicals for the Formation of First Aromatic Rings. **Combustion Science and Technology**, p. 1-18, 2020. DOI: 10.1080/00102202.2020.1787394.

- 69 GRUCA-ROKOSZ, R.; SZAL, D.; BARTOSZEK, L.; PEKALA, A. Isotopic evidence for vertical diversification of methane production pathways in freshwater sediments of Nielisz reservoir (Poland). Secondary Isotopic evidence for vertical diversification of methane production pathways in freshwater sediments of Nielisz reservoir (Poland). **CATENA**, 195, p. 104803, 2020. DOI: 10.1016/j.catena.2020.104803.
- 70 LIANG, Y.; ZHOU, W.; SHI, Y.; LIU, C. *et al.* Unveiling in situ evolved In/In₂O_{3-x} heterostructure as the active phase of In₂O₃ toward efficient electroreduction of CO₂ to formate. Secondary Unveiling in situ evolved In/In₂O_{3-x} heterostructure as the active phase of In₂O₃ toward efficient electroreduction of CO₂ to formate. **Science Bulletin**, 65, n. 18, p. 1547-1554, 2020. DOI: 10.1016/j.scib.2020.04.022.
- 71 LIMA, A. L. D.; BATALHA, D. C.; FAJARDO, H. V.; RODRIGUES, J. L. *et al.* Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on δ-FeOOH. Secondary Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on δ-FeOOH. **Catalysis Today**, 344, p. 118-123, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.035.
- 72 LIMA, A. L. D.; FAJARDO, H. V.; NOGUEIRA, A. E.; PEREIRA, M. C. *et al.* Selective oxidation of aniline into azoxybenzene catalyzed by Nb-peroxo@iron oxides at room temperature. Secondary Selective oxidation of aniline into azoxybenzene catalyzed by Nb-peroxo@iron oxides at room temperature. **New Journal of Chemistry**, 44, n. 21, p. 8710-8717, 2020. DOI: 10.1039/D0NJ00520G.
- 73 MANI, D.; MATHIVANAN, D.; CHANG, H.; SAKTHIVEL, K. *et al.* A facile synthesis of novel ε-Fe₂O₃ grafted 2D h-BN nanostructures for enhanced visible active photocatalytic applications. Secondary A facile synthesis of novel ε-Fe₂O₃ grafted 2D h-BN nanostructures for enhanced visible active photocatalytic applications. **New Journal of Chemistry**, 44, n. 28, p. 12289-12298, 2020. DOI: 10.1039/D0NJ02321C.
- 74 NIU, X.; LI, X.; YUAN, G.; FENG, F. *et al.* Hollow Hierarchical Silicalite-1 Zeolite Encapsulated PtNi Bimetals for Selective Hydroconversion of Methyl Stearate into Aviation Fuel Range Alkanes. Secondary Hollow Hierarchical Silicalite-1 Zeolite Encapsulated PtNi Bimetals for Selective Hydroconversion of Methyl Stearate into Aviation Fuel Range Alkanes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 59, n. 18, p. 8601-8611, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c01275.
- 75 REN, X.; ZHANG, X.; CAO, X.; WANG, Q. Efficient electrochemical reduction of carbon dioxide into ethylene boosted by copper vacancies on stepped cuprous oxide. Secondary Efficient electrochemical reduction of carbon dioxide into ethylene boosted by copper vacancies on stepped cuprous oxide. **Journal of CO₂ Utilization**, 38, p. 125-131, 2020. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.01.018.

- 76 GRUCA-ROKOSZ, R. Quantitative Fluxes of the Greenhouse Gases CH₄ and CO₂ from the Surfaces of Selected Polish Reservoirs. Secondary Quantitative Fluxes of the Greenhouse Gases CH₄ and CO₂ from the Surfaces of Selected Polish Reservoirs. **Atmosphere**, 11, n. 3, 2020. DOI: 10.3390/atmos11030286.
- 77 SHAH, A. H.; WANG, Y.; HUSSAIN, S.; AKBAR, M. B. *et al.* New aspects of C₂ selectivity in electrochemical CO₂ reduction over oxide-derived copper. Secondary New aspects of C₂ selectivity in electrochemical CO₂ reduction over oxide-derived copper. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 22, n. 4, p. 2046-2053, 2020. 10.1039/C9CP06009J. DOI: 10.1039/C9CP06009J.
- 78 SZAL, D.; GRUCA-ROKOSZ, R. Anaerobic Oxidation of Methane in Freshwater Sediments of Rzeszów Reservoir. Secondary Anaerobic Oxidation of Methane in Freshwater Sediments of Rzeszów Reservoir. **Water**, 12, n. 2, p. 398, 2020. DOI: 10.3390/w12020398.
- 79 SARKAR, M. R.; BELL, S. G. Complementary and selective oxidation of hydrocarbon derivatives by two cytochrome P450 enzymes of the same family. Secondary Complementary and selective oxidation of hydrocarbon derivatives by two cytochrome P450 enzymes of the same family. **Catalysis Science & Technology**, 10, n. 17, p. 5983-5995, 2020. 10.1039/D0CY01040E. DOI: 10.1039/D0CY01040E.
- 80 TOBALDI, D. M.; KOCI, K.; EDELMANNOVA, M.; LAJAUNIE, L. *et al.* Copper-Graphene-TiO₂ Hybrid Materials for Photocatalytically Assisted H₂ Generation. ChemRxiv 2020. DOI: 10.26434/chemrxiv.12053076.v1.
- 81 GAO, X.; WANG, J.; XU, A.; JIA, M. Oxidative Dehydrogenation of Propane over Ni–Al Mixed Oxides: Effect of the Preparation Methods on the Activity of Surface Ni(II) Species. Secondary Oxidative Dehydrogenation of Propane over Ni–Al Mixed Oxides: Effect of the Preparation Methods on the Activity of Surface Ni(II) Species. **Catalysis Letters**, 151, n. 2, p. 497-506, 2021. DOI: 10.1007/s10562-020-03317-6.
- 82 VARGHEESE, V.; GHAMPSON, I. T.; YUN, G.-N.; KOBAYASHI, Y. *et al.* A New One-Pot Sequential Reduction-Deposition Method for the synthesis of Silica-supported NiPt and CuPt Bimetallic Catalysts. Secondary A New One-Pot Sequential Reduction-Deposition Method for the synthesis of Silica-supported NiPt and CuPt Bimetallic Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 591, p. 117371, 2020. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117371.
- 83 WANDELL, R. J.; BRESCH, S.; WANG, H.; BABICKY, V. *et al.* The effects of pulse frequency on chemical species formation in a nanosecond pulsed plasma gas-liquid film reactor. Secondary The effects of pulse frequency on chemical species formation in a nanosecond pulsed plasma gas-liquid film reactor. **International Journal of Plasma Environmental Science and Technology**, 14, n. 1, p. e01008 (01009pp)-e01008 (01009pp), 2020. DOI: 10.34343/ijpest.2020.14.e01008.

- 84 WANG, M.; REN, X.; YUAN, G.; NIU, X. *et al.* Selective electroreduction of CO₂ to CO over co-electrodeposited dendritic core-shell indium-doped Cu@Cu₂O catalyst. Secondary Selective electroreduction of CO₂ to CO over co-electrodeposited dendritic core-shell indium-doped Cu@Cu₂O catalyst. **Journal of CO₂ Utilization**, 37, p. 204-212, 2020. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.12.013.
- 85 XU, F.; MENG, K.; CHENG, B.; WANG, S. *et al.* Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction. Secondary Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction. **Nature Communications**, 11, n. 1, p. 4613, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-18350-7.
- 86 ZHAO, B.; HUANG, Y.; LIU, D.; YU, Y. *et al.* Integrating photocatalytic reduction of CO₂ with selective oxidation of tetrahydroisoquinoline over InP–In₂O₃ Z-scheme p-n junction. Secondary Integrating photocatalytic reduction of CO₂ with selective oxidation of tetrahydroisoquinoline over InP–In₂O₃ Z-scheme p-n junction. **Science China Chemistry**, 63, n. 1, p. 28-34, 2020. DOI: 10.1007/s11426-019-9620-1.
- 87 PENA-PEREIRA, F.; MARCINKOWSKI, Ł.; KLOSKOWSKI, A.; NAMIEŚNIK, J. Ionogel fibres of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion-based ionic liquids for the headspace solid-phase microextraction of chlorinated organic pollutants. Secondary Ionogel fibres of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion-based ionic liquids for the headspace solid-phase microextraction of chlorinated organic pollutants. **Analyst**, 140, n. 21, p. 7417-7422, 2015. DOI: 10.1039/C5AN01337B. DOI: 10.1039/C5AN01337B.
- 88 KRÖGER, J.; JIMÉNEZ-SOLANO, A.; SAVASCI, G.; ROVÓ, P. *et al.* Interfacial Engineering for Improved Photocatalysis in a Charge Storing 2D Carbon Nitride: Melamine Functionalized Poly(heptazine imide). Secondary Interfacial Engineering for Improved Photocatalysis in a Charge Storing 2D Carbon Nitride: Melamine Functionalized Poly(heptazine imide). **Advanced Energy Materials**, 11, n. 6, p. 2003016, 2021. DOI: 10.1002/aenm.202003016.
- 89 KECSNOVITY, E.; KOCHUVEEDU, S. T.; CHOU, J.-P.; LUKÁCS, D. *et al.* Solar Photoelectroreduction of Nitrate Ions on PbI₂/CuI Nanocomposite Electrodes. Secondary Solar Photoelectroreduction of Nitrate Ions on PbI₂/CuI Nanocomposite Electrodes. **Solar RRL**, 5, n. 2, p. 2000418, 2021. DOI: 10.1002/solr.202000418.
- 90 CAVDAR, O.; MALANKOWSKA, A.; AMGAR, D.; MAZIERSKI, P. *et al.* Remarkable visible-light induced hydrogen generation with ZnIn₂S₄ microspheres/CuInS₂ quantum dots photocatalytic system. Secondary Remarkable visible-light induced hydrogen generation with ZnIn₂S₄ microspheres/CuInS₂ quantum dots photocatalytic system. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46, n. 1, p. 486-498, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.212.
- 91 GOPI, S.; PANDA, A.; RAMU, A. G.; THEERTHAGIRI, J. *et al.* Bifunctional electrocatalysts for water splitting from a bimetallic (V doped-NixFey) Metal–

- Organic framework MOF@Graphene oxide composite. Secondary Bifunctional electrocatalysts for water splitting from a bimetallic (V doped-NixFey) Metal–Organic framework MOF@Graphene oxide composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.028.
- 92 GOUVEIA, A. S. L.; YÁÑEZ, M.; ALVES, V. D.; PALOMAR, J. *et al.* CO₂/H₂ separation through poly(ionic liquid)–ionic liquid membranes: The effect of multicomponent gas mixtures, temperature and gas feed pressure. Secondary CO₂/H₂ separation through poly(ionic liquid)–ionic liquid membranes: The effect of multicomponent gas mixtures, temperature and gas feed pressure. **Separation and Purification Technology**, 259, p. 118113, 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118113.
- 93 HAIDER, M. S.; CASTELLO, D.; ROSENDAHL, L. A. The Art of Smooth Continuous Hydroprocessing of Biocrudes Obtained from Hydrothermal Liquefaction: Hydrodemetallization and Propensity for Coke Formation. Secondary The Art of Smooth Continuous Hydroprocessing of Biocrudes Obtained from Hydrothermal Liquefaction: Hydrodemetallization and Propensity for Coke Formation. **Energy & Fuels**, 2021. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01228.
- 94 KLEINT, J. F.; WELLACH, Y.; SCHROLL, M.; KEPPLER, F. *et al.* The impact of seasonal sulfate–methane transition zones on methane cycling in a sulfate-enriched freshwater environment. Secondary The impact of seasonal sulfate–methane transition zones on methane cycling in a sulfate-enriched freshwater environment. **Limnology and Oceanography**, 66, n. 6, p. 2290-2308, 2021. DOI: 10.1002/lno.11754.
- 95 KOHANSAL, K.; TOOR, S.; SHARMA, K.; CHAND, R. *et al.* Hydrothermal liquefaction of pre-treated municipal solid waste (biopulp) with recirculation of concentrated aqueous phase. Secondary Hydrothermal liquefaction of pre-treated municipal solid waste (biopulp) with recirculation of concentrated aqueous phase. **Biomass and Bioenergy**, 148, p. 106032, 2021. DOI: 10.1016/j.biombioe.2021.106032.
- 96 LEIßING, M.; HORSTHEMKE, F.; WIEMERS-MEYER, S.; WINTER, M. *et al.* The Impact of the C-Rate on Gassing During Formation of NMC622 II Graphite Lithium-Ion Battery Cells. Secondary The Impact of the C-Rate on Gassing During Formation of NMC622 II Graphite Lithium-Ion Battery Cells. **Batteries & Supercaps**, n/a, n. n/a, 2021. DOI: 10.1002/batt.202100056.
- 97 MACHACOVA, K.; SCHINDLER, T.; SOOSAAR, K. Fourier transform infrared spectroscopy and interference of volatile organic compounds on measurements of methane (CH₄) fluxes at tree stems – a general phenomenon for plant systems? Secondary Fourier transform infrared spectroscopy and interference of volatile organic compounds on measurements of methane (CH₄) fluxes at tree stems – a general phenomenon for plant systems? **New Phytologist**, 230, n. 6, p. 2100-2104, 2021. DOI: 10.1111/nph.17311.

- 98 MAHVELATI-SHAMSABADI, T.; FATTAHIMOOGHADDAM, H.; LEE, B.-K.; RYU, H. *et al.* Caesium sites coordinated in Boron-doped porous and wrinkled graphitic carbon nitride nanosheets for efficient charge carrier separation and Transfer: Photocatalytic H₂ and H₂O₂ production. Secondary Caesium sites coordinated in Boron-doped porous and wrinkled graphitic carbon nitride nanosheets for efficient charge carrier separation and Transfer: Photocatalytic H₂ and H₂O₂ production. **Chemical Engineering Journal**, 423, p. 130067, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130067.
- 99 DE MATOS, G. F.; ROUWS, L. F. M.; SIMÕES-ARAÚJO, J. L.; BALDANI, J. I. Evolution and function of nitrogen fixation gene clusters in sugarcane associated Bradyrhizobium strains. Secondary Evolution and function of nitrogen fixation gene clusters in sugarcane associated Bradyrhizobium strains. **Environmental Microbiology**, n/a, n. n/a, 2021. DOI: 10.1111/1462-2920.15533.
- 100 MORAIS, N. W. S.; COELHO, M. M. H.; FERREIRA, T. J. T.; PEREIRA, E. L. *et al.* A kinetic study on carboxylic acids production using bovine slaughterhouse wastewater: a promising substrate for resource recovery in biotechnological processes. Secondary A kinetic study on carboxylic acids production using bovine slaughterhouse wastewater: a promising substrate for resource recovery in biotechnological processes. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, 44, n. 2, p. 271-282, 2021. DOI: 10.1007/s00449-020-02440-3.
- 101 MORAWSKI, A. W.; KUSIAK-NEJMAN, E.; WANAG, A.; NARKIEWICZ, U. *et al.* Influence of the calcination of TiO₂-reduced graphite hybrid for the photocatalytic reduction of carbon dioxide. Secondary Influence of the calcination of TiO₂-reduced graphite hybrid for the photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Catalysis Today**, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.05.017.
- 102 MURATA, K.; KURIMOTO, N.; YAMAMOTO, Y.; ODA, A. *et al.* Structure–Property Relationships of Pt–Sn Nanoparticles Supported on Al₂O₃ for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane. Secondary Structure–Property Relationships of Pt–Sn Nanoparticles Supported on Al₂O₃ for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane. **ACS Applied Nano Materials**, 4, n. 5, p. 4532-4541, 2021. DOI: 10.1021/acsnm.1c00128.
- 103 DO NASCIMENTO, J. G. d. S.; SILVA, E. V. A.; DOS SANTOS, A. B.; DA SILVA, M. E. R. *et al.* Microaeration improves the removal/biotransformation of organic micropollutants in anaerobic wastewater treatment systems. Secondary Microaeration improves the removal/biotransformation of organic micropollutants in anaerobic wastewater treatment systems. **Environmental Research**, 198, p. 111313, 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111313.
- 104 DO NASCIMENTO, J. G. d. S.; DE ARAÚJO, M. H. P.; DOS SANTOS, A. B.; DA SILVA, M. E. R. *et al.* Can microaeration boost the biotransformation of parabens in high-rate anaerobic systems? Secondary Can microaeration boost the biotransformation of parabens in high-rate anaerobic systems? **Process Safety and Environmental Protection**, 145, p. 255-261, 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2020.08.014.

- 105 DO NASCIMENTO, J. G. d. S.; DE ARAÚJO, M. H. P.; DOS SANTOS, A. B.; DA SILVA, M. E. R. *et al.* Redox mediator, microaeration, and nitrate addition as engineering approaches to enhance the biotransformation of antibiotics in anaerobic reactors. Secondary Redox mediator, microaeration, and nitrate addition as engineering approaches to enhance the biotransformation of antibiotics in anaerobic reactors. **Journal of Hazardous Materials**, 403, p. 123932, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123932.
- 106 NISHIZAWA, M.; SAITO, T.; MAKABE, A.; UEDA, H. *et al.* Stable Abiotic Production of Ammonia from Nitrate in Komatiite-Hosted Hydrothermal Systems in the Hadean and Archean Oceans. Secondary Stable Abiotic Production of Ammonia from Nitrate in Komatiite-Hosted Hydrothermal Systems in the Hadean and Archean Oceans. **Minerals**, 11, n. 3, 2021. DOI: 10.3390/min11030321.
- 107 DE SOUSA E SILVA, A.; TAVARES FERREIRA, T. J.; SALES MORAIS, N. W.; LOPES PEREIRA, E. *et al.* S/X ratio impacts the profile and kinetics of carboxylic acids production from the acidogenic fermentation of dairy wastewater. Secondary S/X ratio impacts the profile and kinetics of carboxylic acids production from the acidogenic fermentation of dairy wastewater. **Environmental Pollution**, 287, p. 117605, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117605.
- 108 WANG, X.; LIU, C.; GAO, C.; YAO, K. *et al.* Self-Constructed Multiple Plasmonic Hotspots on an Individual Fractal to Amplify Broadband Hot Electron Generation. Secondary Self-Constructed Multiple Plasmonic Hotspots on an Individual Fractal to Amplify Broadband Hot Electron Generation. **ACS Nano**, 15, n. 6, p. 10553-10564, 2021. DOI: 10.1021/acsnano.1c03218.
- 109 WANG, Y.; WANG, C.; LI, M.; YU, Y. *et al.* Nitrate electroreduction: mechanism insight, in situ characterization, performance evaluation, and challenges. Secondary Nitrate electroreduction: mechanism insight, in situ characterization, performance evaluation, and challenges. **Chemical Society Reviews**, 50, n. 12, p. 6720-6733, 2021. DOI: 10.1039/D1CS00116G. DOI: 10.1039/D1CS00116G.
- 110 WILLIAMS, N. B.; NASH, A.; YAMAMOTO, N.; PATRICK, M. *et al.* Unraveling Activity and Decomposition Pathways of [FeFe] Hydrogenase Mimics Covalently Bonded to Silicon Photoelectrodes. Secondary Unraveling Activity and Decomposition Pathways of [FeFe] Hydrogenase Mimics Covalently Bonded to Silicon Photoelectrodes. **Advanced Materials Interfaces**, 8, n. 10, p. 2001961, 2021. DOI: 10.1002/admi.202001961.
- 111 WU, W.-Y.; TSAI, M.-L.; LAI, Y.-A.; HSIEH, C.-H. *et al.* NO Reduction to N₂O Triggered by a Dinuclear Dinitrosyl Iron Complex via the Associated Pathways of Hyponitrite Formation and NO Disproportionation. Secondary NO Reduction to N₂O Triggered by a Dinuclear Dinitrosyl Iron Complex via the Associated Pathways of Hyponitrite Formation and NO Disproportionation. **Inorganic Chemistry**, 2021. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00541.

- 112 YÁÑEZ, M.; ORTIZ, A.; GORRI, D.; ORTIZ, I. Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams. Secondary Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46, n. 33, p. 17507-17521, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.026.
- 113 MORAIS, N. W. S.; COELHO, M. M. H.; SILVA, A. d. S. e.; SILVA, F. S. S. *et al.* Biochemical potential evaluation and kinetic modeling of methane production from six agro-industrial wastewaters in mixed culture. Secondary Biochemical potential evaluation and kinetic modeling of methane production from six agro-industrial wastewaters in mixed culture. **Environmental Pollution**, 280, p. 116876, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116876.
- 114 COELHO, M. M. H.; MORAIS, N. W. S.; PEREIRA, E. L.; LEITÃO, R. C. *et al.* Potential assessment and kinetic modeling of carboxylic acids production using dairy wastewater as substrate. Secondary Potential assessment and kinetic modeling of carboxylic acids production using dairy wastewater as substrate. **Biochemical Engineering Journal**, 156, p. 107502, 2020. DOI: 10.1016/j.bej.2020.107502.
- 115 MORAIS, N. W. S.; COELHO, M. M. H.; SILVA, A. d. S. e.; PEREIRA, E. L. *et al.* Kinetic modeling of anaerobic carboxylic acid production from swine wastewater. Secondary Kinetic modeling of anaerobic carboxylic acid production from swine wastewater. **Bioresource Technology**, 297, p. 122520, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122520.
- 116 CHEN, Y.-H.; YE, J.-K.; CHANG, Y.-J.; LIU, T.-W. *et al.* Mechanisms behind photocatalytic CO₂ reduction by CsPbBr₃ perovskite-graphene-based nanoheterostructures. Secondary Mechanisms behind photocatalytic CO₂ reduction by CsPbBr₃ perovskite-graphene-based nanoheterostructures. **Applied Catalysis B: Environmental**, 284, p. 119751, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119751.
- 117 FILHO, J. B. G.; RIOS, R. D. F.; BRUZIQUESI, C. G. O.; FERREIRA, D. C. *et al.* A promising approach to transform levulinic acid into γ -valerolactone using niobic acid photocatalyst and the accumulated electron transfer technique. Secondary A promising approach to transform levulinic acid into γ -valerolactone using niobic acid photocatalyst and the accumulated electron transfer technique. **Applied Catalysis B: Environmental**, 285, p. 119814, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119814.
- 118 SAITO, M.; FUJINAMI, T.; SOHMIYA, M.; HAYASHI, Y. *et al.* Comparison of Lithium Salt Effect on Negative Electrodes and Lithium–Air Cell Performance. Secondary Comparison of Lithium Salt Effect on Negative Electrodes and Lithium–Air Cell Performance. **Journal of The Electrochemical Society**, 168, n. 1, p. 010520, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/abd60d.
- 119 ZHAO, J.; YUAN, Q.; SUN, Y.; ZHANG, J. *et al.* Effect of fluoxetine on enhanced biological phosphorus removal using a sequencing batch reactor.

- Secondary Effect of fluoxetine on enhanced biological phosphorus removal using a sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, 320, p. 124396, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124396.
- 120 TAKABATAKE, M.; HASHIMOTO, A.; CHUN, W.-J.; NAMBO, M. *et al.* Dehydrogenative Coupling of Alkanes and Benzene Enhanced by Slurry-Phase Interparticle Hydrogen Transfer. Secondary Dehydrogenative Coupling of Alkanes and Benzene Enhanced by Slurry-Phase Interparticle Hydrogen Transfer. **JACS Au**, 1, n. 2, p. 124-129, 2021. DOI: 10.1021/jacsau.0c00070.
- 121 IHNATIUK, D.; VOROBETS, V.; ŠIHOR, M.; TOSSI, C. *et al.* Photoelectrochemical, photocatalytic and electrocatalytic behavior of titania films modified by nitrogen and platinum species. Secondary Photoelectrochemical, photocatalytic and electrocatalytic behavior of titania films modified by nitrogen and platinum species. **Applied Nanoscience**, 2021. DOI: 10.1007/s13204-021-01690-1.
- 122 CARRASQUILLO-FLORES, R.; RO, I.; KUMBHALKAR, M. D.; BURT, S. *et al.* Reverse Water–Gas Shift on Interfacial Sites Formed by Deposition of Oxidized Molybdenum Moieties onto Gold Nanoparticles. Secondary Reverse Water–Gas Shift on Interfacial Sites Formed by Deposition of Oxidized Molybdenum Moieties onto Gold Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, 137, n. 32, p. 10317-10325, 2015. DOI: 10.1021/jacs.5b05945.
- 123 CHEN, H.-Y.; NG, K. K.; LEE, C.-H.; CHEN, T.-Y. *et al.* Entrapped biomass for removal of organics and total nitrogen from anaerobic reactor effluents. Secondary Entrapped biomass for removal of organics and total nitrogen from anaerobic reactor effluents. **Bioresource Technology**, 267, p. 642-649, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.091.
- 124 AMBROŽOVÁ, N.; EDELMANNOVÁ, M.; TROPPOVÁ, I.; KOCÍ, K. *et al.* Photocatalytic Decomposition of N₂O Over Ceramics Cordierite/CeO₂ Nanoparticles. Secondary Photocatalytic Decomposition of N₂O Over Ceramics Cordierite/CeO₂ Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 19, n. 11, p. 7339-7344, 2019. DOI: 10.1166/jnn.2019.15840.
- 125 CUI, Q.; LE, T.-H.; LIN, Y.-J.; MIAO, Y.-B. *et al.* A self-powered battery-driven drug delivery device that can function as a micromotor and galvanically actuate localized payload release. Secondary A self-powered battery-driven drug delivery device that can function as a micromotor and galvanically actuate localized payload release. **Nano Energy**, 66, p. 104120, 2019. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.104120.
- 126 FANG, C.; LI, J.; ZHANG, M.; ZHANG, Y. *et al.* Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries. Secondary Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries. **Nature**, 572, n. 7770, p. 511-515, 2019. DOI: 10.1038/s41586-019-1481-z.

- 127 RANAIVOARISOA, T. O.; SINGH, R.; RENGASAMY, K.; GUZMAN, M. S. *et al.* Towards sustainable bioplastic production using the photoautotrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris* TIE-1. Secondary Towards sustainable bioplastic production using the photoautotrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris* TIE-1. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, 46, n. 9-10, p. 1401-1417, 2019. DOI: 10.1007/s10295-019-02165-7.
- 128 SUNG, L.-Y.; WU, M.-Y.; LIN, M.-W.; HSU, M.-N. *et al.* Combining orthogonal CRISPR and CRISPRi systems for genome engineering and metabolic pathway modulation in *Escherichia coli*. Secondary Combining orthogonal CRISPR and CRISPRi systems for genome engineering and metabolic pathway modulation in *Escherichia coli*. **Biotechnology and Bioengineering**, 116, n. 5, p. 1066-1079, 2019. DOI: 10.1002/bit.26915.
- 129 WU, Z.; AMBROŽOVÁ, N.; EFTEKHARI, E.; ARAVINDAKSHAN, N. *et al.* Photocatalytic H₂ generation from aqueous ammonia solution using TiO₂ nanowires-intercalated reduced graphene oxide composite membrane under low power UV light. Secondary Photocatalytic H₂ generation from aqueous ammonia solution using TiO₂ nanowires-intercalated reduced graphene oxide composite membrane under low power UV light. **Emergent Materials**, 2, n. 3, p. 303-311, 2019. DOI: 10.1007/s42247-019-00029-5.
- 130 XU, B.; NG, T. C. A.; HUANG, S.; NG, H. Y. Effect of quorum quenching on EPS and size-fractionated particles and organics in anaerobic membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. Secondary Effect of quorum quenching on EPS and size-fractionated particles and organics in anaerobic membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. **Water Research**, 179, p. 115850, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115850.
- 131 BAI, W.; RANAIVOARISOA, T. O.; SINGH, R.; RENGASAMY, K. *et al.* Sustainable Production of the Biofuel n-Butanol by n-*Rhodospseudomonas palustris* TIE-1. Secondary Sustainable Production of the Biofuel n-Butanol by n-*Rhodospseudomonas palustris* TIE-1. **bioRxiv**, p. 2020.2010.2013.336636, 2020. DOI: 10.1101/2020.10.13.336636.
- 132 CHEN, M.-T.; HSIEH, B.-Y.; LIU, Y.-H.; WU, K.-H. *et al.* N,N'-bridged binuclear NHC palladium complexes: A combined experimental catalytic and computational study for the Suzuki reaction. Secondary N,N'-bridged binuclear NHC palladium complexes: A combined experimental catalytic and computational study for the Suzuki reaction. **Applied Organometallic Chemistry**, 34, n. 10, p. e5870, 2020. DOI: 10.1002/aoc.5870.
- 133 CHOI, C.; KWON, S.; CHENG, T.; XU, M. *et al.* Highly active and stable stepped Cu surface for enhanced electrochemical CO₂ reduction to C₂H₄. Secondary Highly active and stable stepped Cu surface for enhanced electrochemical CO₂ reduction to C₂H₄. **Nature Catalysis**, 3, n. 10, p. 804-812, 2020. DOI: 10.1038/s41929-020-00504-x.

- 134 ELSHAFIE, H. S.; CAMELE, I.; SOFO, A.; MAZZONE, G. *et al.* Mycoremediation effect of *Trichoderma harzianum* strain T22 combined with ozonation in diesel-contaminated sand. Secondary Mycoremediation effect of *Trichoderma harzianum* strain T22 combined with ozonation in diesel-contaminated sand. **Chemosphere**, 252, p. 126597, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126597.
- 135 HORSTHEMKE, F.; LEIßING, M.; WINKLER, V.; FRIESEN, A. *et al.* Development of a lithium ion cell enabling in situ analyses of the electrolyte using gas chromatographic techniques. Secondary Development of a lithium ion cell enabling in situ analyses of the electrolyte using gas chromatographic techniques. **Electrochimica Acta**, 338, p. 135894, 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.135894.
- 136 KONIECZNA, K.; YAVIR, K.; KERMANI, M.; MIELEWCZYK-GRYŃ, A. *et al.* The new silica-based coated SPME fiber as universal support for the confinement of ionic liquid as an extraction medium. Secondary The new silica-based coated SPME fiber as universal support for the confinement of ionic liquid as an extraction medium. **Separation and Purification Technology**, 252, p. 117411, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117411.
- 137 SCHMIEGEL, J.-P.; LEIßING, M.; WEDDELING, F.; HORSTHEMKE, F. *et al.* Novel In Situ Gas Formation Analysis Technique Using a Multilayer Pouch Bag Lithium Ion Cell Equipped with Gas Sampling Port. Secondary Novel In Situ Gas Formation Analysis Technique Using a Multilayer Pouch Bag Lithium Ion Cell Equipped with Gas Sampling Port. **Journal of The Electrochemical Society**, 167, n. 6, p. 060516, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/ab8409.
- 138 VIGNOLO-GONZÁLEZ, H. A.; LAHA, S.; JIMÉNEZ-SOLANO, A.; OSHIMA, T. *et al.* Toward Standardized Photocatalytic Oxygen Evolution Rates Using $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ as a Benchmark. Secondary Toward Standardized Photocatalytic Oxygen Evolution Rates Using $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ as a Benchmark. **Matter**, 3, n. 2, p. 464-486, 2020. DOI: 10.1016/j.matt.2020.07.021.
- 139 SIAHVASHI, A.; AL GHAFRI, S. Z. S.; GRAHAM, B. F.; MAY, E. F. Experimental study of impurity freeze-out in ternary methane + ethane + benzene mixtures with applications to LNG production. Secondary Experimental study of impurity freeze-out in ternary methane + ethane + benzene mixtures with applications to LNG production. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 90, p. 103918, 2021. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.103918.
- 140 KORMÁNYOS, A.; HURSÁN, D.; JANÁKY, C. Photoelectrochemical Behavior of PEDOT/Nanocarbon Electrodes: Fundamentals and Structure–Property Relationships. Secondary Photoelectrochemical Behavior of PEDOT/Nanocarbon Electrodes: Fundamentals and Structure–Property Relationships. **The Journal of Physical Chemistry C**, 122, n. 25, p. 13682-13690, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00145.

- 141 KIM, H. J.; LEE, S. H.; UPADHYE, A. A.; RO, I. *et al.* Plasmon-Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting with Size-Controllable Gold Nanodot Arrays. Secondary Plasmon-Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting with Size-Controllable Gold Nanodot Arrays. **ACS Nano**, 8, n. 10, p. 10756-10765, 2014. DOI: 10.1021/nn504484u.
- 142 UPADHYE, A. A.; RO, I.; ZENG, X.; KIM, H. J. *et al.* Plasmon-enhanced reverse water gas shift reaction over oxide supported Au catalysts. Secondary Plasmon-enhanced reverse water gas shift reaction over oxide supported Au catalysts. **Catalysis Science & Technology**, 5, n. 5, p. 2590-2601, 2015. DOI: 10.1039/C4CY01183J. DOI: 10.1039/C4CY01183J.
- 143 BI, Z.; ZHOU, Z.; WANG, X.; XUAN, D. Preparation of Gas Standard Mixture of R134a by an Injection Method. Secondary Preparation of Gas Standard Mixture of R134a by an Injection Method. **Advanced Materials Research**, 1092-1093, p. 784-788, 2015. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1092-1093.784.
- 144 JIAO, T.; WANG, H.; DAI, F.; LI, C. *et al.* Thermodynamics Study on the Separation Process of Cresols from Hexane via Deep Eutectic Solvent Formation. Secondary Thermodynamics Study on the Separation Process of Cresols from Hexane via Deep Eutectic Solvent Formation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 55, n. 32, p. 8848-8857, 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00649.
- 145 KHALEEL, A.; NAWAZ, M. The effect of composition and gel treatment conditions on the textural properties, reducibility, and catalytic activity of sol-gel-prepared Fe(III)-Cr(III) bulk mixed oxides. Secondary The effect of composition and gel treatment conditions on the textural properties, reducibility, and catalytic activity of sol-gel-prepared Fe(III)-Cr(III) bulk mixed oxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 488, p. 52-57, 2016. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.10.019.
- 146 RELI, M.; HUO, P.; ŠIHOR, M.; AMBROŽOVÁ, N. *et al.* Novel TiO₂/C₃N₄ Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO₂ and for Photocatalytic Decomposition of N₂O. Secondary Novel TiO₂/C₃N₄ Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO₂ and for Photocatalytic Decomposition of N₂O. **The Journal of Physical Chemistry A**, 120, n. 43, p. 8564-8573, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b07236.
- 147 RO, I.; CARRASQUILLO-FLORES, R.; DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W. Intrinsic kinetics of plasmon-enhanced reverse water gas shift on Au and Au-Mo interfacial sites supported on silica. Secondary Intrinsic kinetics of plasmon-enhanced reverse water gas shift on Au and Au-Mo interfacial sites supported on silica. **Applied Catalysis A: General**, 521, p. 182-189, 2016. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.11.021.
- 148 RO, I.; SENER, C.; STADELMAN, T. M.; BALL, M. R. *et al.* Measurement of intrinsic catalytic activity of Pt monometallic and Pt-MoO_x interfacial sites over visible light enhanced PtMoO_x/SiO₂ catalyst in reverse water gas shift reaction. Secondary Measurement of intrinsic catalytic activity of Pt monometallic and Pt-MoO_x interfacial sites over visible light enhanced PtMoO_x/SiO₂ catalyst in

- reverse water gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, 344, p. 784-794, 2016. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.08.011.
- 149 ZUO, C.; GE, T.; LI, C.; CAO, S. *et al.* Kinetic and Reactive Distillation for Acrylic Acid Synthesis via Transesterification. Secondary Kinetic and Reactive Distillation for Acrylic Acid Synthesis via Transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 55, n. 30, p. 8281-8291, 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b01128.
- 150 DILLA, M.; POUGIN, A.; STRUNK, J. Evaluation of the plasmonic effect of Au and Ag on Ti-based photocatalysts in the reduction of CO₂ to CH₄. Secondary Evaluation of the plasmonic effect of Au and Ag on Ti-based photocatalysts in the reduction of CO₂ to CH₄. **Journal of Energy Chemistry**, 26, n. 2, p. 277-283, 2017. DOI: 10.1016/j.jechem.2016.09.009.
- 151 JASIŪNAS, L.; PEDERSEN, T. H.; TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L. A. Biocrude production via supercritical hydrothermal co-liquefaction of spent mushroom compost and aspen wood sawdust. Secondary Biocrude production via supercritical hydrothermal co-liquefaction of spent mushroom compost and aspen wood sawdust. **Renewable Energy**, 111, p. 392-398, 2017. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.019.
- 152 KORMÁNYOS, A.; ONDOK, R.; JANÁKY, C. Electrosynthesis and photoelectrochemical properties of polyaniline/SiC nanohybrid electrodes. Secondary Electrosynthesis and photoelectrochemical properties of polyaniline/SiC nanohybrid electrodes. **Electrochimica Acta**, 256, p. 73-80, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.019.
- 153 KU, J. T.; SIMANJUNTAK, W.; LAN, E. I. Renewable synthesis of n-butylaldehyde from glucose by engineered *Escherichia coli*. Secondary Renewable synthesis of n-butylaldehyde from glucose by engineered *Escherichia coli*. **Biotechnology for Biofuels**, 10, n. 1, p. 291, 2017. DOI: 10.1186/s13068-017-0978-7.
- 154 MANTO, M. J.; XIE, P.; WANG, C. Catalytic Dephosphorylation Using Ceria Nanocrystals. Secondary Catalytic Dephosphorylation Using Ceria Nanocrystals. **ACS Catalysis**, 7, n. 3, p. 1931-1938, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.6b03472.
- 155 MEI, X.; QUEK, P. J.; WANG, Z.; NG, H. Y. Alkali-assisted membrane cleaning for fouling control of anaerobic ceramic membrane bioreactor. Secondary Alkali-assisted membrane cleaning for fouling control of anaerobic ceramic membrane bioreactor. **Bioresour Technol**, 240, p. 25-32, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.02.052.
- 156 AMBROŽOVÁ, N.; RELI, M.; ŠIHOR, M.; KUŚTROWSKI, P. *et al.* Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide. Secondary Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Surface Science**, 430, p. 475-487, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.307.

- 157 COMBA, P.; FALTERMEIER, D.; GIEGER, S.; KEPPLER, F. *et al.* Iron catalyzed demethylation of acetic acid*. Secondary Iron catalyzed demethylation of acetic acid*. **Journal of Coordination Chemistry**, 71, n. 11-13, p. 1704-1714, 2018. DOI: 10.1080/00958972.2018.1490414.
- 158 DEZVAREI, S.; ONODA, H.; SHOJI, O.; WATANABE, Y. *et al.* Efficient hydroxylation of cycloalkanes by co-addition of decoy molecules to variants of the cytochrome P450 CYP102A1. Secondary Efficient hydroxylation of cycloalkanes by co-addition of decoy molecules to variants of the cytochrome P450 CYP102A1. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 183, p. 137-145, 2018. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.03.001.
- 159 KHALEEL, A.; PARVIN, M.; ALTABAJI, M.; AL-ZAMLY, A. Ti(IV)-doped γ -Fe₂O₃ nanoparticles possessing unique textural and chemical properties: Enhanced suppression of phase transformation and promising catalytic activity. Secondary Ti(IV)-doped γ -Fe₂O₃ nanoparticles possessing unique textural and chemical properties: Enhanced suppression of phase transformation and promising catalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, 259, p. 91-97, 2018. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.01.008.
- 160 LUO, J.; HUANG, Y.; DING, B.; WANG, P. *et al.* Single-Atom Mn Active Site in a Triol-Stabilized β -Anderson Manganohexamolybdate for Enhanced Catalytic Activity towards Adipic Acid Production. Secondary Single-Atom Mn Active Site in a Triol-Stabilized β -Anderson Manganohexamolybdate for Enhanced Catalytic Activity towards Adipic Acid Production. **Catalysts**, 8, p. 121, 2018. DOI: 10.3390/catal8030121.
- 161 MATĚJOVÁ, L.; KOČÍ, K.; TROPPOVÁ, I.; ŠIHOR, M. *et al.* TiO₂ and Nitrogen Doped TiO₂ Prepared by Different Methods; on the (Micro)structure and Photocatalytic Activity in CO₂ Reduction and N₂O Decomposition. Secondary TiO₂ and Nitrogen Doped TiO₂ Prepared by Different Methods; on the (Micro)structure and Photocatalytic Activity in CO₂ Reduction and N₂O Decomposition. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 18, n. 1, p. 688-698, 2018. DOI: 10.1166/jnn.2018.13936.
- 162 NAVAS, M. B.; LICK, I. D.; BOLLA, P. A.; CASELLA, M. L. *et al.* Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. Secondary Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. **Chemical Engineering Science**, 187, p. 444-454, 2018. DOI: 10.1016/j.ces.2018.04.068.
- 163 YANG, D.; WANG, G.; WU, H.; GUO, X. *et al.* Deactivation behavior on VPO and VPO-Zr catalysts in the aldol condensation of methyl acetate and formaldehyde. Secondary Deactivation behavior on VPO and VPO-Zr catalysts in the aldol condensation of methyl acetate and formaldehyde. **Catalysis Today**, 316, p. 122-128, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.06.019.

- 164 CISNEROS, L.; GAO, F.; CORMA, A. Silver nanocluster in zeolites. ADSORPTION of ETHYLENE traces for fruit preservation. Secondary Silver nanocluster in zeolites. ADSORPTION of ETHYLENE traces for fruit preservation. **Microporous and Mesoporous Materials**, 283, p. 25-30, 2019. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.03.032.
- 165 DEZVAREI, S.; SHOJI, O.; WATANABE, Y.; BELL, S. G. The effect of decoy molecules on the activity of the P450Bm3 holoenzyme and a heme domain peroxygenase variant. Secondary The effect of decoy molecules on the activity of the P450Bm3 holoenzyme and a heme domain peroxygenase variant. **Catalysis Communications**, 124, p. 97-102, 2019. DOI: 10.1016/j.catcom.2019.03.004.
- 166 ESMAT, M.; FARGHALI, A. A.; EL-DEK, S. I.; KHEDR, M. H. *et al.* Conversion of a 2D Lepidocrocite-Type Layered Titanate into Its 1D Nanowire Form with Enhancement of Cation Exchange and Photocatalytic Performance. Secondary Conversion of a 2D Lepidocrocite-Type Layered Titanate into Its 1D Nanowire Form with Enhancement of Cation Exchange and Photocatalytic Performance. **Inorganic Chemistry**, 58, n. 12, p. 7989-7996, 2019. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00722.
- 167 IDE, Y.; TOMINAKA, S.; YONENO, Y.; KOMAGUCHI, K. *et al.* Condensed ferric dimers for green photocatalytic synthesis of nylon precursors. Secondary Condensed ferric dimers for green photocatalytic synthesis of nylon precursors. **Chemical Science**, 10, n. 27, p. 6604-6611, 2019. DOI: 10.1039/C9SC01253B. DOI: 10.1039/C9SC01253B.
- 168 MIYAZAKI, Y.; OOHORA, K.; HAYASHI, T. Methane generation via intraprotein C–S bond cleavage in cytochrome b562 reconstituted with nickel didehydrocorrin. Secondary Methane generation via intraprotein C–S bond cleavage in cytochrome b562 reconstituted with nickel didehydrocorrin. **Journal of Organometallic Chemistry**, 901, p. 120945, 2019. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2019.120945.
- 169 RASUL, S.; PUGNANT, A.; XIANG, H.; FONTMORIN, J.-M. *et al.* Low cost and efficient alloy electrocatalysts for CO₂ reduction to formate. Secondary Low cost and efficient alloy electrocatalysts for CO₂ reduction to formate. **Journal of CO₂ Utilization**, 32, p. 1-10, 2019. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.03.016.
- 170 XIANG, H.; RASUL, S.; SCOTT, K.; PORTOLES, J. *et al.* Enhanced selectivity of carbonaceous products from electrochemical reduction of CO₂ in aqueous media. Secondary Enhanced selectivity of carbonaceous products from electrochemical reduction of CO₂ in aqueous media. **Journal of CO₂ Utilization**, 30, p. 214-221, 2019. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.02.007.
- 171 BATALHA, D. C.; LUZ, S. C.; TAYLOR, J. G.; FAJARDO, H. V. *et al.* Application of Al₂O₃/AlNbO₄ in the oxidation of aniline to azoxybenzene. Secondary Application of Al₂O₃/AlNbO₄ in the oxidation of aniline to azoxybenzene. **Chemical Papers**, 74, n. 2, p. 543-553, 2020. DOI: 10.1007/s11696-019-00897-5.

- 172 YIN, Z.; PENG, H.; WEI, X.; ZHOU, H. *et al.* An alkaline polymer electrolyte CO₂ electrolyzer operated with pure water. Secondary An alkaline polymer electrolyte CO₂ electrolyzer operated with pure water. **Energy & Environmental Science**, 12, n. 8, p. 2455-2462, 2019. 10.1039/C9EE01204D. DOI: 10.1039/C9EE01204D.
- 173 AL GHAFRI, S. Z. S.; HUGHES, T. J.; PEREZ, F.; BAKER, C. J. *et al.* Phase equilibrium studies of high-pressure natural gas mixtures with toluene for LNG applications. Secondary Phase equilibrium studies of high-pressure natural gas mixtures with toluene for LNG applications. **Fluid Phase Equilibria**, 518, p. 112620, 2020. DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112620.
- 174 HAIDER, M. S.; CASTELLO, D.; ROSENDAHL, L. A. Two-stage catalytic hydrotreatment of highly nitrogenous biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: A rational design of the stabilization stage. Secondary Two-stage catalytic hydrotreatment of highly nitrogenous biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: A rational design of the stabilization stage. **Biomass and Bioenergy**, 139, p. 105658, 2020. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105658.
- 175 HARADA, T.; YAGI, E.; IKEDA, S. Synthesis of nano-sized tungsten oxide particles encapsulated in a hollow silica sphere and their photocatalytic properties for decomposition of acetic acid using Pt as a co-catalyst. Secondary Synthesis of nano-sized tungsten oxide particles encapsulated in a hollow silica sphere and their photocatalytic properties for decomposition of acetic acid using Pt as a co-catalyst. **RSC Advances**, 10, n. 26, p. 15360-15365, 2020. 10.1039/D0RA01988G. DOI: 10.1039/D0RA01988G.
- 176 JIANG, Z.; XU, X.; MA, Y.; CHO, H. S. *et al.* Filling metal–organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction. Secondary Filling metal–organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction. **Nature**, 586, n. 7830, p. 549-554, 2020. DOI: 10.1038/s41586-020-2738-2.
- 177 XIANG, H.; MILLER, H. A.; BELLINI, M.; CHRISTENSEN, H. *et al.* Production of formate by CO₂ electrochemical reduction and its application in energy storage. Secondary Production of formate by CO₂ electrochemical reduction and its application in energy storage. **Sustainable Energy & Fuels**, 4, n. 1, p. 277-284, 2020. 10.1039/C9SE00625G. DOI: 10.1039/C9SE00625G.
- 178 YAVIR, K.; KONIECZNA, K.; MARCINKOWSKI, Ł.; KLOSKOWSKI, A. Tuning the extraction properties of ionogel-coated Solid-phase microextraction fibers based on the solvation properties of the ionic liquids. Secondary Tuning the extraction properties of ionogel-coated Solid-phase microextraction fibers based on the solvation properties of the ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, 247, p. 116988, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116988.
- 179 ANDREI, F.; ION, V.; BÎRJEGA, R.; DINESCU, M. *et al.* Thickness-Dependent Photoelectrochemical Water Splitting Properties of Self-Assembled Nanostructured LaFeO₃ Perovskite Thin Films. Secondary Thickness-Dependent Photoelectrochemical Water Splitting Properties of Self-Assembled

- Nanostructured LaFeO₃ Perovskite Thin Films. **Nanomaterials**, 11, n. 6, 2021. DOI: 10.3390/nano11061371.
- 180 CHIU, M.-C.; CHEN, H.-Y.; LEE, C.-H.; HONG, P.-K. A. *et al.* Immobilized biological method for anaerobic biodegradation of carbohydrate and protein in wastewater. Secondary Immobilized biological method for anaerobic biodegradation of carbohydrate and protein in wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, 22, p. 101431, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101431.
- 181 ESMAT, M.; EL-HOSAINY, H.; TAHAWY, R.; JEVASUWAN, W. *et al.* Nitrogen doping-mediated oxygen vacancies enhancing co-catalyst-free solar photocatalytic H₂ production activity in anatase TiO₂ nanosheet assembly. Secondary Nitrogen doping-mediated oxygen vacancies enhancing co-catalyst-free solar photocatalytic H₂ production activity in anatase TiO₂ nanosheet assembly. **Applied Catalysis B: Environmental**, 285, p. 119755, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119755.
- 182 IZADI, P.; FONTMORIN, J.-M.; LIM, S. S.; HEAD, Ian M. *et al.* Enhanced bio-production from CO₂ by microbial electrosynthesis (MES) with continuous operational mode. Secondary Enhanced bio-production from CO₂ by microbial electrosynthesis (MES) with continuous operational mode. **Faraday Discussions**, 2021. 10.1039/D0FD00132E. DOI: 10.1039/D0FD00132E.
- 183 LU, Z.; JIANG, J.; YANG, Y.; LACEY, J. *et al.* Hydrogen oxidation near the second explosion limit in a flow reactor. Secondary Hydrogen oxidation near the second explosion limit in a flow reactor. **Proceedings of the Combustion Institute**, 38, n. 1, p. 243-250, 2021. DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.199.
- 184 RAYNES, S. J.; TAYLOR, R. A. Zinc oxide-modified mordenite as an effective catalyst for the dehydrogenation of (bio)ethanol to acetaldehyde. Secondary Zinc oxide-modified mordenite as an effective catalyst for the dehydrogenation of (bio)ethanol to acetaldehyde. **Sustainable Energy & Fuels**, 5, n. 7, p. 2136-2148, 2021. 10.1039/D1SE00091H. DOI: 10.1039/D1SE00091H.
- 185 WANG, G.; CAI, G. Cooperative catalytic effects between Brønsted and Lewis acid sites and kinetics for production of methyl methacrylate on SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂. Secondary Cooperative catalytic effects between Brønsted and Lewis acid sites and kinetics for production of methyl methacrylate on SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂. **Chemical Engineering Science**, 229, p. 116165, 2021. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116165.
- 186 KUMBHALKAR, M. D.; BUCHANAN, J. S.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Ring Opening of Biomass-Derived Cyclic Ethers to Dienes over Silica/Alumina. Secondary Ring Opening of Biomass-Derived Cyclic Ethers to Dienes over Silica/Alumina. **ACS Catalysis**, 7, n. 8, p. 5248-5256, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.7b01436.
- 187 LIN, L.; MIAO, N.; HUANG, J.; ZHANG, S. *et al.* A photocatalyst of sulphur depleted monolayered molybdenum sulfide nanocrystals for dye degradation

and hydrogen evolution reaction. Secondary A photocatalyst of sulphur depleted monolayered molybdenum sulfide nanocrystals for dye degradation and hydrogen evolution reaction. **Nano Energy**, 38, p. 544-552, 2017. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.06.008.

- 188 RELI, M.; SVOBODA, L.; ŠIHOR, M.; TROPPOVÁ, I. *et al.* Photocatalytic decomposition of N₂O over g-C₃N₄/WO₃ photocatalysts. Secondary Photocatalytic decomposition of N₂O over g-C₃N₄/WO₃ photocatalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, n. 35, p. 34839-34850, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0723-6.
- 189 RELI, M.; SVOBODA, L.; ŠIHOR, M.; TROPPOVÁ, I. *et al.* Photocatalytic decomposition of N₂O over g-C₃N₄/WO₃ photocatalysts. Secondary Photocatalytic decomposition of N₂O over g-C₃N₄/WO₃ photocatalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, n. 35, p. 34839-34850, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0723-6.
- 190 RO, I.; ARAGAO, I. B.; BRENTZEL, Z. J.; LIU, Y. *et al.* Intrinsic activity of interfacial sites for Pt-Fe and Pt-Mo catalysts in the hydrogenation of carbonyl groups. Secondary Intrinsic activity of interfacial sites for Pt-Fe and Pt-Mo catalysts in the hydrogenation of carbonyl groups. **Applied Catalysis B: Environmental**, 231, p. 182-190, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.02.058.
- 191 ZUO, C.; GE, T.; GUO, X.; LI, C. *et al.* Synthesis and catalytic performance of Cs/P modified ZSM-5 zeolite in aldol condensation of methyl acetate with different sources of formaldehyde. Secondary Synthesis and catalytic performance of Cs/P modified ZSM-5 zeolite in aldol condensation of methyl acetate with different sources of formaldehyde. **Microporous and Mesoporous Materials**, 256, p. 58-66, 2018. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.07.045.
- 192 GOPI, S.; RAMU, A. G.; SAKTHIVEL, S.; MAIA, G. *et al.* Cobalt-modified 2D porous organic polymer for highly efficient electrocatalytic removal of toxic urea and nitrophenol. Secondary Cobalt-modified 2D porous organic polymer for highly efficient electrocatalytic removal of toxic urea and nitrophenol. **Chemosphere**, 265, p. 129052, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129052.
- 193 DE ARAÚJO MOREIRA, T. G.; DE CARVALHO FILHO, J. F. S.; CARVALHO, Y.; DE ALMEIDA, J. M. A. R. *et al.* Highly stable low noble metal content rhodium-based catalyst for the dry reforming of methane. Secondary Highly stable low noble metal content rhodium-based catalyst for the dry reforming of methane. **Fuel**, 287, p. 119536, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119536.
- 194 POUGIN, A.; DILLA, M.; STRUNK, J. Identification and exclusion of intermediates of photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂ under conditions of highest purity. Secondary Identification and exclusion of intermediates of photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂ under conditions of highest purity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 18, n. 16, p. 10809-10817, 2016. DOI: 10.1039/C5CP07148H. DOI: 10.1039/C5CP07148H.

- 195 FUCHIGAMI, K.; FUJIMURA, H.; TERAMAE, M.; NAKATSUKA, T. Precision Synthesis of a Long-Chain Silane Coupling Agent Using Micro Flow Reactors and Its Application in Dentistry. Secondary Precision Synthesis of a Long-Chain Silane Coupling Agent Using Micro Flow Reactors and Its Application in Dentistry. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, 06, p. 35-46, 2016. DOI: 10.4236/jeas.2016.61004.
- 196 MAKI, Y.; IDE, Y.; OKADA, T. Water-floatable organosilica particles for TiO₂ photocatalysis. Secondary Water-floatable organosilica particles for TiO₂ photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, 299, p. 367-372, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.059.
- 197 MUNDAY, S. D.; DEZVAREI, S.; BELL, S. G. Increasing the Activity and Efficiency of Stereoselective Oxidations by using Decoy Molecules in Combination with Rate-Enhancing Variants of P450Bm3. Secondary Increasing the Activity and Efficiency of Stereoselective Oxidations by using Decoy Molecules in Combination with Rate-Enhancing Variants of P450Bm3. **ChemCatChem**, 8, n. 17, p. 2789-2796, 2016. DOI: 10.1002/cctc.201600551.
- 198 ZUO, C.; LI, Y.; LI, C.; CAO, S. *et al.* Thermodynamics and separation process for quaternary acrylic systems. Secondary Thermodynamics and separation process for quaternary acrylic systems. **AIChE Journal**, 62, n. 1, p. 228-240, 2016. DOI: 10.1002/aic.15015.
- 199 DOWNES, C. A.; MARINESCU, S. C. Bioinspired Metal Selenolate Polymers with Tunable Mechanistic Pathways for Efficient H₂ Evolution. Secondary Bioinspired Metal Selenolate Polymers with Tunable Mechanistic Pathways for Efficient H₂ Evolution. **ACS Catalysis**, 7, n. 1, p. 848-854, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.6b03161.
- 200 DOWNES, C. A.; MARINESCU, S. C. Understanding Variability in the Hydrogen Evolution Activity of a Cobalt Anthracenetetrathiolate Coordination Polymer. Secondary Understanding Variability in the Hydrogen Evolution Activity of a Cobalt Anthracenetetrathiolate Coordination Polymer. **ACS Catalysis**, 7, n. 12, p. 8605-8612, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.7b02977.
- 201 GIUFFRÈ, A. M.; CAPOCASALE, M.; ZAPPIA, C. Tomato seed oil for edible use: Cold break, hot break, and harvest year effects. Secondary Tomato seed oil for edible use: Cold break, hot break, and harvest year effects. **Journal of Food Processing and Preservation**, 41, n. 6, p. e13309, 2017. DOI: 10.1111/jfpp.13309.
- 202 JIANG, S.; LI, C.; CHEN, H.; YANG, D. *et al.* One-Step Synthesis of Methyl Acrylate Using Methyl Acetate with Formaldehyde in a Fluidized Bed Reactor. Secondary One-Step Synthesis of Methyl Acrylate Using Methyl Acetate with Formaldehyde in a Fluidized Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 56, n. 33, p. 9322-9330, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02522.

- 203 KOČÍ, K.; RELI, M.; TROPPOVÁ, I.; ŠIHOR, M. *et al.* Photocatalytic decomposition of N₂O over TiO₂/g-C₃N₄ photocatalysts heterojunction. Secondary Photocatalytic decomposition of N₂O over TiO₂/g-C₃N₄ photocatalysts heterojunction. **Applied Surface Science**, 396, p. 1685-1695, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.242.
- 204 OHASHI, T.; MIYOSHI, Y.; KATAGIRI, K.; INUMARU, K. Photocatalytic reduction of carbon dioxide by strontium titanate nanocube-dispersed mesoporous silica. Secondary Photocatalytic reduction of carbon dioxide by strontium titanate nanocube-dispersed mesoporous silica. **Journal of Asian Ceramic Societies**, 5, n. 3, p. 255-260, 2017. DOI: 10.1016/j.jascer.2017.04.008.
- 205 HALL, E. A.; SARKAR, M. R.; BELL, S. G. The selective oxidation of substituted aromatic hydrocarbons and the observation of uncoupling via redox cycling during naphthalene oxidation by the CYP101B1 system. Secondary The selective oxidation of substituted aromatic hydrocarbons and the observation of uncoupling via redox cycling during naphthalene oxidation by the CYP101B1 system. **Catalysis Science & Technology**, 7, n. 7, p. 1537-1548, 2017. DOI: 10.1039/C7CY00088J. DOI: 10.1039/C7CY00088J.
- 206 HELMER PEDERSEN, T.; CONTI, F. Improving the circular economy via hydrothermal processing of high-density waste plastics. Secondary Improving the circular economy via hydrothermal processing of high-density waste plastics. **Waste Management**, 68, p. 24-31, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.06.002.
- 207 SÁPI, A.; VARGA, A.; SAMU, G. F.; DOBÓ, D. *et al.* Photoelectrochemistry by Design: Tailoring the Nanoscale Structure of Pt/NiO Composites Leads to Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Performance. Secondary Photoelectrochemistry by Design: Tailoring the Nanoscale Structure of Pt/NiO Composites Leads to Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Performance. **The Journal of Physical Chemistry C**, 121, n. 22, p. 12148-12158, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00429.
- 208 SARKAR, M. R.; LEE, J. H. Z.; BELL, S. G. The Oxidation of Hydrophobic Aromatic Substrates by Using a Variant of the P450 Monooxygenase CYP101B1. Secondary The Oxidation of Hydrophobic Aromatic Substrates by Using a Variant of the P450 Monooxygenase CYP101B1. **ChemBioChem**, 18, n. 21, p. 2119-2128, 2017. DOI: 10.1002/cbic.201700316.
- 209 SHIRAISHI, Y.; SHIOTA, S.; HIRAKAWA, H.; TANAKA, S. *et al.* Titanium Dioxide/Reduced Graphene Oxide Hybrid Photocatalysts for Efficient and Selective Partial Oxidation of Cyclohexane. Secondary Titanium Dioxide/Reduced Graphene Oxide Hybrid Photocatalysts for Efficient and Selective Partial Oxidation of Cyclohexane. **ACS Catalysis**, 7, n. 1, p. 293-300, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.6b02611.
- 210 TAKASHIMA, T.; SUZUKI, T.; IRIE, H. Electrochemical carbon dioxide reduction on copper-modified palladium nanoparticles synthesized by

underpotential deposition. Secondary Electrochemical carbon dioxide reduction on copper-modified palladium nanoparticles synthesized by underpotential deposition. **Electrochimica Acta**, 229, p. 415-421, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.171.

- 211 UEDA, H.; SAWAKI, Y.; MARUYAMA, S. Reactions between olivine and CO₂-rich seawater at 300 °C: Implications for H₂ generation and CO₂ sequestration on the early Earth. Secondary Reactions between olivine and CO₂-rich seawater at 300 °C: Implications for H₂ generation and CO₂ sequestration on the early Earth. **Geoscience Frontiers**, 8, n. 2, p. 387-396, 2017. DOI: 10.1016/j.gsf.2016.10.002.
- 212 CONTI, F.; TOOR, S. S.; PEDERSEN, T. H.; NIELSEN, A. H. *et al.* Biocrude production and nutrients recovery through hydrothermal liquefaction of wastewater irrigated willow. Secondary Biocrude production and nutrients recovery through hydrothermal liquefaction of wastewater irrigated willow. **Biomass and Bioenergy**, 118, p. 24-31, 2018. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.07.012.
- 213 KOČÍ, K.; TROPPOVÁ, I.; EDELMANNOVÁ, M.; STAROSTKA, J. *et al.* Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials. Secondary Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, n. 35, p. 34818-34825, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0460-x.
- 214 LI, C.; RACITI, D.; PU, T.; CAO, L. *et al.* Improved Prediction of Nanoalloy Structures by the Explicit Inclusion of Adsorbates in Cluster Expansions. Secondary Improved Prediction of Nanoalloy Structures by the Explicit Inclusion of Adsorbates in Cluster Expansions. **The Journal of Physical Chemistry C**, 122, n. 31, p. 18040-18047, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03868.
- 215 PATNAIK, S. G.; GAGAN, R. K.; VEDARAJAN, R.; YAMAGUCHI, A. *et al.* BIAN-Fluorene Copolymer Bearing Ruthenium Pendant as Sensitizer of Titanium Nanotubes for Photocatalytic Hydrogen Evolution. Secondary BIAN-Fluorene Copolymer Bearing Ruthenium Pendant as Sensitizer of Titanium Nanotubes for Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Journal of The Electrochemical Society**, 165, n. 15, p. J3166-J3172, 2018. DOI: 10.1149/2.0231815jes.
- 216 POPOV, D. A.; LUNA, J. M.; ORCHANIAN, N. M.; HAIGES, R. *et al.* A 2,2'-bipyridine-containing covalent organic framework bearing rhenium(i) tricarbonyl moieties for CO₂ reduction. Secondary A 2,2'-bipyridine-containing covalent organic framework bearing rhenium(i) tricarbonyl moieties for CO₂ reduction. **Dalton Transactions**, 47, n. 48, p. 17450-17460, 2018. DOI: 10.1039/C8DT00125A.
- 217 ROY, A.; HURSÁN, D.; ARTYUSHKOVA, K.; ATANASSOV, P. *et al.* Nanostructured metal-N-C electrocatalysts for CO₂ reduction and hydrogen evolution reactions. Secondary Nanostructured metal-N-C electrocatalysts for

- CO₂ reduction and hydrogen evolution reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 232, p. 512-520, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.03.093.
- 218 DA SILVA, A. G. M.; BATALHA, D. C.; RODRIGUES, T. S.; CANDIDO, E. G. *et al.* Sub-15 nm CeO₂ nanowires as an efficient non-noble metal catalyst in the room-temperature oxidation of aniline. Secondary Sub-15 nm CeO₂ nanowires as an efficient non-noble metal catalyst in the room-temperature oxidation of aniline. **Catalysis Science & Technology**, 8, n. 7, p. 1828-1839, 2018. DOI: 10.1039/C7CY02402A. DOI: 10.1039/C7CY02402A.
- 219 TASBIHI, M.; KOČÍ, K.; EDELMANNOVÁ, M.; TROPPOVÁ, I. *et al.* Pt/TiO₂ photocatalysts deposited on commercial support for photocatalytic reduction of CO₂. Secondary Pt/TiO₂ photocatalysts deposited on commercial support for photocatalytic reduction of CO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 366, p. 72-80, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.04.012.
- 220 TASBIHI, M.; KOČÍ, K.; TROPPOVÁ, I.; EDELMANNOVÁ, M. *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/TiO₂ photocatalysts. Secondary Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/TiO₂ photocatalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, n. 35, p. 34903-34911, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0944-8.
- 221 TASBIHI, M.; KOČÍ, K.; TROPPOVÁ, I.; EDELMANNOVÁ, M. *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/TiO₂ photocatalysts. Secondary Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/TiO₂ photocatalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, n. 35, p. 34903-34911, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0944-8.
- 222 ZUO, C.; GE, T.; WANG, G.; GUO, X. *et al.* Enhanced Catalytic Activity with Oxygen for Methyl Acrylate Production via Cross-Aldol Condensation Reaction. Secondary Enhanced Catalytic Activity with Oxygen for Methyl Acrylate Production via Cross-Aldol Condensation Reaction. **Chemical Engineering & Technology**, 41, n. 7, p. 1331-1341, 2018. DOI: 10.1002/ceat.201700500.
- 223 CASTELLO, D.; HAIDER, M. S.; ROSENDAHL, L. A. Catalytic upgrading of hydrothermal liquefaction biocrudes: Different challenges for different feedstocks. Secondary Catalytic upgrading of hydrothermal liquefaction biocrudes: Different challenges for different feedstocks. **Renewable Energy**, 141, p. 420-430, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2019.04.003.
- 224 HAKAWATI, R.; SMYTH, B.; DALY, H.; MCCULLOUGH, G. *et al.* Is the Fischer-Tropsch Conversion of Biogas-Derived Syngas to Liquid Fuels Feasible at Atmospheric Pressure? Secondary Is the Fischer-Tropsch Conversion of Biogas-Derived Syngas to Liquid Fuels Feasible at Atmospheric Pressure? **Energies**, 12, p. 1031, 2019. DOI: 10.3390/en12061031.
- 225 HANDOKO, C.; G. MOUSTAKAS, N.; PEPPEL, T.; SPRINGER, A. *et al.* Characterization and Effect of Ag(0) vs. Ag(I) Species and Their Localized Plasmon Resonance on Photochemically Inactive TiO₂. Secondary

- Characterization and Effect of Ag(0) vs. Ag(I) Species and Their Localized Plasmon Resonance on Photochemically Inactive TiO₂. **Catalysts**, 9, p. 323, 2019. DOI: 10.3390/catal9040323.
- 226 HUANG, J.-F.; WU, Y.-C. Tunable Ag Micromorphologies Show High Activities for Electrochemical H₂ Evolution and CO₂ Electrochemical Reduction. Secondary Tunable Ag Micromorphologies Show High Activities for Electrochemical H₂ Evolution and CO₂ Electrochemical Reduction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 7, n. 6, p. 6352-6359, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00116.
- 227 LI, J.; PENG, Z.; LI, C.; LI, P. *et al.* Process design and economic analysis of methacrylic acid extraction for three organic solvents. Secondary Process design and economic analysis of methacrylic acid extraction for three organic solvents. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 27, n. 12, p. 2909-2916, 2019. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.02.014.
- 228 LI, J.; ZHAO, H.; WANG, L.; PENG, Z. *et al.* Phase Equilibrium Measurements of the Methacrolein–Methacrylic Acid–Water Ternary System at 101.3 kPa. Secondary Phase Equilibrium Measurements of the Methacrolein–Methacrylic Acid–Water Ternary System at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 64, n. 12, p. 5523-5528, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00649.
- 229 LIU, W.; LI, X.; WANG, C.; PAN, H. *et al.* A Scalable General Synthetic Approach toward Ultrathin Imine-Linked Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets for Photocatalytic CO₂ Reduction. Secondary A Scalable General Synthetic Approach toward Ultrathin Imine-Linked Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets for Photocatalytic CO₂ Reduction. **Journal of the American Chemical Society**, 141, n. 43, p. 17431-17440, 2019. DOI: 10.1021/jacs.9b09502.
- 230 LUKÁCS, D.; NÉMETH, M.; SZYRWIEL, Ł.; ILLÉS, L. *et al.* Behavior of a Cu-Peptide complex under water oxidation conditions – Molecular electrocatalyst or precursor to nanostructured CuO films? Secondary Behavior of a Cu-Peptide complex under water oxidation conditions – Molecular electrocatalyst or precursor to nanostructured CuO films? **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 201, p. 110079, 2019. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.110079.
- 231 TAKASHIMA, T.; SUZUKI, T.; IRIE, H. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Palladium-Copper Alloy Nanoparticulate Electrode. Secondary Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Palladium-Copper Alloy Nanoparticulate Electrode. **Electrochemistry**, 87, n. 2, p. 134-138, 2019. DOI: 10.5796/electrochemistry.18-00086.
- 232 WANG, G.; LI, Z.; FAN, L.; LI, C. *et al.* Sec-amine grafted D301 resin catalyzed fixed-bed process for continuous preparation of methacrolein via Mannich reaction. Secondary Sec-amine grafted D301 resin catalyzed fixed-bed process for continuous preparation of methacrolein via Mannich reaction. **Chemical Engineering Journal**, 370, p. 625-636, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.198.

- 233 XIANG, K.; ZHU, F.; LIU, Y.; PAN, Y. *et al.* A strategy to eliminate carbon deposition on a copper electrode in order to enhance its stability in CO₂RR catalysis by introducing crystal defects. Secondary A strategy to eliminate carbon deposition on a copper electrode in order to enhance its stability in CO₂RR catalysis by introducing crystal defects. **Electrochemistry Communications**, 102, p. 72-77, 2019. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.04.001.
- 234 YAO, Y.; HUANG, Z.; XIE, P.; WU, L. *et al.* High temperature shockwave stabilized single atoms. Secondary High temperature shockwave stabilized single atoms. **Nature Nanotechnology**, 14, n. 9, p. 851-857, 2019. DOI: 10.1038/s41565-019-0518-7.
- 235 ZHAO, H.; LI, J.; WANG, L.; LI, C. *et al.* Thermodynamic Investigation of 1,3,5-Trioxane, Methyl Acrylate, Methyl Acetate, and Water Mixtures, in Terms of NRTL and UNIQUAC Models. Secondary Thermodynamic Investigation of 1,3,5-Trioxane, Methyl Acrylate, Methyl Acetate, and Water Mixtures, in Terms of NRTL and UNIQUAC Models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 58, n. 39, p. 18378-18386, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b02723.
- 236 AL-ZURAJI, S. M.; BENKÓ, T.; ILLÉS, L.; NÉMETH, M. *et al.* Utilization of hydrophobic ligands for water-insoluble Fe(II) water oxidation catalysts – Immobilization and characterization. Secondary Utilization of hydrophobic ligands for water-insoluble Fe(II) water oxidation catalysts – Immobilization and characterization. **Journal of Catalysis**, 381, p. 615-625, 2020. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.12.003.
- 237 AZENHA, C.; MATEOS-PEDRERO, C.; ALVAREZ-GUERRA, M.; IRABIEN, A. *et al.* Enhancement of the electrochemical reduction of CO₂ to methanol and suppression of H₂ evolution over CuO nanowires. Secondary Enhancement of the electrochemical reduction of CO₂ to methanol and suppression of H₂ evolution over CuO nanowires. **Electrochimica Acta**, 363, p. 137207, 2020. DOI:
- 238 ISMAIL, A. M.; SAMU, G. F.; NGUYỄN, H. C.; CSAPÓ, E. *et al.* Au/Pb Interface Allows the Methane Formation Pathway in Carbon Dioxide Electroreduction. Secondary Au/Pb Interface Allows the Methane Formation Pathway in Carbon Dioxide Electroreduction. **ACS Catalysis**, 10, n. 10, p. 5681-5690, 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c00749.
- 239 IIO, T.; NAGAI, K.; KOZUKA, T.; SAMMI, A. M. *et al.* Fine-Bubble–Slug-Flow Hydrogenation of Multiple Bonds and Phenols. Secondary Fine-Bubble–Slug-Flow Hydrogenation of Multiple Bonds and Phenols. **Synlett**, 31, n. 19, p. 1919-1924, 2020.
- 240 NAVAS, M. B.; RUGGERA, J. F.; LICK, I. D.; CASELLA, M. L. A sustainable process for biodiesel production using Zn/Mg oxidic species as active, selective and reusable heterogeneous catalysts. Secondary A sustainable process for biodiesel production using Zn/Mg oxidic species as active, selective and

- reusable heterogeneous catalysts. **Bioresources and Bioprocessing**, 7, n. 1, p. 4, 2020. DOI: 10.1186/s40643-019-0291-3.
- 241 PAPAILIAS, I.; TODOROVA, N.; GIANNAKOPOULOU, T.; IOANNIDIS, N. *et al.* Novel torus shaped g-C₃N₄ photocatalysts. Secondary Novel torus shaped g-C₃N₄ photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 268, p. 118733, 2020. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118733.
- 242 TODOROVA, N.; PAPAILIAS, I.; GIANNAKOPOULOU, T.; IOANNIDIS, N. *et al.* Photocatalytic H₂ Evolution, CO₂ Reduction, and NO_x Oxidation by Highly Exfoliated g-C₃N₄. Secondary Photocatalytic H₂ Evolution, CO₂ Reduction, and NO_x Oxidation by Highly Exfoliated g-C₃N₄. 10, p. 1147, 2020.
- 243 WANG, G.; CAI, G. Synergistic Effects between Acid and Base Sites and Kinetic for Synthesis of Methylacrolein on the Cs-P/γ-Al₂O₃ Catalyst. Secondary Synergistic Effects between Acid and Base Sites and Kinetic for Synthesis of Methylacrolein on the Cs-P/γ-Al₂O₃ Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 59, n. 40, p. 17769-17778, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03337.
- 244 FONTMORIN, J.-M.; IZADI, P.; LI, D.; LIM, S. S. *et al.* Gas diffusion electrodes modified with binary doped polyaniline for enhanced CO₂ conversion during microbial electrosynthesis. Secondary Gas diffusion electrodes modified with binary doped polyaniline for enhanced CO₂ conversion during microbial electrosynthesis. **Electrochimica Acta**, 372, p. 137853, 2021. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137853.
- 245 GUO, B.; LI, Q.; LIN, J.; YU, C. *et al.* Bimetallic AuPd Nanoparticles Loaded on Amine-Functionalized Porous Boron Nitride Nanofibers for Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid. Secondary Bimetallic AuPd Nanoparticles Loaded on Amine-Functionalized Porous Boron Nitride Nanofibers for Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid. **ACS Applied Nano Materials**, 4, n. 2, p. 1849-1857, 2021. DOI: 10.1021/acsanm.0c03224.
- 246 IZADI, P.; FONTMORIN, J.-M.; VIRDIS, B.; HEAD, I. M. *et al.* The effect of the polarised cathode, formate and ethanol on chain elongation of acetate in microbial electrosynthesis. Secondary The effect of the polarised cathode, formate and ethanol on chain elongation of acetate in microbial electrosynthesis. **Applied Energy**, 283, p. 116310, 2021. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.116310.
- 247 LI, J.; ZAN, W.-Y.; KANG, H.; DONG, Z. *et al.* Graphitic-N highly doped graphene-like carbon: A superior metal-free catalyst for efficient reduction of CO₂. Secondary Graphitic-N highly doped graphene-like carbon: A superior metal-free catalyst for efficient reduction of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 120510, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120510.
- 248 MATEOS, P. S.; NAVAS, M. B.; MORCELLE, S. R.; RUSCITTI, C. *et al.* Insights in the biocatalyzed hydrolysis, esterification and transesterification of waste cooking oil with a vegetable lipase. Secondary Insights in the

biocatalyzed hydrolysis, esterification and transesterification of waste cooking oil with a vegetable lipase. **Catalysis Today**, 372, p. 211-219, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.09.027.

- 249 PAPAILIAS, I.; TODOROVA, N.; GIANNAKOPOULOU, T.; DVORANOVÁ, D. *et al.* Selective removal of organic and inorganic air pollutants by adjusting the g-C₃N₄/TiO₂ ratio. Secondary Selective removal of organic and inorganic air pollutants by adjusting the g-C₃N₄/TiO₂ ratio. **Catalysis Today**, 361, p. 37-42, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.12.021.
- 250 PERUMAL, S.; MOON, I. S. Sustainable NO removal and its sensitive monitoring at room temperature by electrogenerated Ni (I) electron mediator. Secondary Sustainable NO removal and its sensitive monitoring at room temperature by electrogenerated Ni (I) electron mediator. **Chemosphere**, 265, p. 129122, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129122.
- 251 RAMU, A. G.; UMAR, A.; GOPI, S.; ALGADI, H. *et al.* Tetracyanonickelate (II)/KOH/reduced graphene oxide fabricated carbon felt for mediated electron transfer type electrochemical sensor for efficient detection of N₂O gas at room temperature. Secondary Tetracyanonickelate (II)/KOH/reduced graphene oxide fabricated carbon felt for mediated electron transfer type electrochemical sensor for efficient detection of N₂O gas at room temperature. **Environmental Research**, 201, p. 111591, 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111591.
- 252 RO, I.; LIU, Y.; BALL, M.; JACKSON, D. *et al.* The Role of the Cu-ZrO₂ interfacial sites for Ethanol Conversion to Ethyl Acetate and Methanol Synthesis from CO₂ and H₂. Secondary The Role of the Cu-ZrO₂ interfacial sites for Ethanol Conversion to Ethyl Acetate and Methanol Synthesis from CO₂ and H₂. **ACS Catalysis**, 6, 2016. DOI: 10.1021/acscatal.6b01805.
- 253 REUILLARD, B.; LY, K. H.; ROSSER, T. E.; KUEHNEL, M. F. *et al.* Tuning Product Selectivity for Aqueous CO₂ Reduction with a Mn(bipyridine)-pyrene Catalyst Immobilized on a Carbon Nanotube Electrode. Secondary Tuning Product Selectivity for Aqueous CO₂ Reduction with a Mn(bipyridine)-pyrene Catalyst Immobilized on a Carbon Nanotube Electrode. **Journal of the American Chemical Society**, 139, n. 41, p. 14425-14435, 2017. DOI: 10.1021/jacs.7b06269.
- 254 DEZVAREI, S.; LEE, J. H. Z.; BELL, S. G. Stereoselective hydroxylation of isophorone by variants of the cytochromes P450 CYP102A1 and CYP101A1. Secondary Stereoselective hydroxylation of isophorone by variants of the cytochromes P450 CYP102A1 and CYP101A1. **Enzyme and Microbial Technology**, 111, p. 29-37, 2018. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2018.01.002.
- 255 KOČÍ, K.; TROPPOVÁ, I.; RELI, M.; MATĚJOVÁ, L. *et al.* Nd/TiO₂ Anatase-Brookite Photocatalysts for Photocatalytic Decomposition of Methanol. Secondary Nd/TiO₂ Anatase-Brookite Photocatalysts for Photocatalytic Decomposition of Methanol. 6, n. 44, 2018. Original Research. DOI: 10.3389/fchem.2018.00044.

- 256 MATĚJKA, V.; ŠIHOR, M.; RELI, M.; MARTAUS, A. *et al.* Composites g-C₃N₄ and BiOIO₃ for photocatalytic decomposition of N₂O. Secondary Composites g-C₃N₄ and BiOIO₃ for photocatalytic decomposition of N₂O. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 100, p. 113-122, 2019. DOI: 10.1016/j.mssp.2019.04.036.
- 257 WANG, Y.; WANG, H.; WOLDU, A. R.; ZHANG, X. *et al.* Optimization of charge behavior in nanoporous CuBi₂O₄ photocathode for photoelectrochemical reduction of CO₂. Secondary Optimization of charge behavior in nanoporous CuBi₂O₄ photocathode for photoelectrochemical reduction of CO₂. **Catalysis Today**, 335, p. 388-394, 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.12.047.
- 258 ADEJORO, F. A.; HASSEN, A.; AKANMU, A. M.; MORGAVI, D. P. Replacing urea with nitrate as a non-protein nitrogen source increases lambs' growth and reduces methane production, whereas acacia tannin has no effect. Secondary Replacing urea with nitrate as a non-protein nitrogen source increases lambs' growth and reduces methane production, whereas acacia tannin has no effect. **Animal Feed Science and Technology**, 259, p. 114360, 2020. DOI: 10.1016/j.anifeedsci.2019.114360.
- 259 LIM, S. S.; FONTMORIN, J.-M.; IZADI, P.; WAN DAUD, W. R. *et al.* Impact of applied cell voltage on the performance of a microbial electrolysis cell fully catalysed by microorganisms. Secondary Impact of applied cell voltage on the performance of a microbial electrolysis cell fully catalysed by microorganisms. **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, n. 4, p. 2557-2568, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.142.
- 260 PHILIP, M.; WOLDU, A. R.; AKBAR, M. B.; LOUIS, H. *et al.* A facile synthesis of Cu catalysts with multiple high-index facets for the suppression of competing H₂ evolution during electrocatalytic CO₂ reduction. Secondary A facile synthesis of Cu catalysts with multiple high-index facets for the suppression of competing H₂ evolution during electrocatalytic CO₂ reduction. **Nanoscale**, 13, n. 5, p. 3042-3048, 2021. 10.1039/D0NR07286A. DOI: 10.1039/D0NR07286A.
- 261 LEE, K.-Y.; MOHAMED, A.; SATO, K. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂-CNT Composites for Photoreduction of CO₂. Secondary Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂-CNT Composites for Photoreduction of CO₂. **Sensors and Materials**, 27, 2015. DOI: 10.18494/SAM.2015.1136.
- 262 DOWNES, C. A.; MARINESCU, S. C. One dimensional metal dithiolene (M = Ni, Fe, Zn) coordination polymers for the hydrogen evolution reaction. Secondary One dimensional metal dithiolene (M = Ni, Fe, Zn) coordination polymers for the hydrogen evolution reaction. **Dalton Transactions**, 45, n. 48, p. 19311-19321, 2016. 10.1039/C6DT03257E. DOI: 10.1039/C6DT03257E.
- 263 HURSÁN, D.; LONDON, G.; OLASZ, B.; JANÁKY, C. Synthesis, characterization, and electrocatalytic properties of a custom-designed conjugated polymer with pyridine side chain. Secondary Synthesis, characterization, and electrocatalytic properties of a custom-designed

conjugated polymer with pyridine side chain. **Electrochimica Acta**, 217, p. 92-99, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.09.064.

- 264 LIN, L.; MIAO, N.; WEN, Y.; ZHANG, S. *et al.* Sulfur-Depleted Monolayered Molybdenum Disulfide Nanocrystals for Superelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. Secondary Sulfur-Depleted Monolayered Molybdenum Disulfide Nanocrystals for Superelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Nano**, 10, n. 9, p. 8929-8937, 2016. DOI: 10.1021/acsnano.6b04904.
- 265 GUO, X.; YANG, D.; ZUO, C.; PENG, Z. *et al.* Catalysts, Process Optimization, and Kinetics for the Production of Methyl Acrylate over Vanadium Phosphorus Oxide Catalysts. Secondary Catalysts, Process Optimization, and Kinetics for the Production of Methyl Acrylate over Vanadium Phosphorus Oxide Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 56, n. 20, p. 5860-5871, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01212.
- 266 KECSNOVITY, E.; ENDRŐDI, B.; TÓTH, P. S.; ZOU, Y. *et al.* Enhanced Photoelectrochemical Performance of Cuprous Oxide/Graphene Nanohybrids. Secondary Enhanced Photoelectrochemical Performance of Cuprous Oxide/Graphene Nanohybrids. **Journal of the American Chemical Society**, 139, n. 19, p. 6682-6692, 2017. DOI: 10.1021/jacs.7b01820.
- 267 SARARUK, C.; YANG, D.; ZHANG, G.; LI, C. *et al.* One-step aldol condensation of ethyl acetate with formaldehyde over Ce and P modified cesium supported alumina catalyst. Secondary One-step aldol condensation of ethyl acetate with formaldehyde over Ce and P modified cesium supported alumina catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 46, p. 342-349, 2017. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.11.002.
- 268 SCHWAMINGER, S. P.; SURYA, R.; FILSER, S.; WIMMER, A. *et al.* Formation of iron oxide nanoparticles for the photooxidation of water: Alteration of finite size effects from ferrihydrite to hematite. Secondary Formation of iron oxide nanoparticles for the photooxidation of water: Alteration of finite size effects from ferrihydrite to hematite. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 12609, 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-12791-9.
- 269 TSAI, Y.-F.; LUO, W.-I.; CHANG, J.-L.; CHANG, C.-W. *et al.* Electrochemical Hydroxylation of C3–C12 n-Alkanes by Recombinant Alkane Hydroxylase (AlkB) and Rubredoxin-2 (AlkG) from *Pseudomonas putida* GPo1. Secondary Electrochemical Hydroxylation of C3–C12 n-Alkanes by Recombinant Alkane Hydroxylase (AlkB) and Rubredoxin-2 (AlkG) from *Pseudomonas putida* GPo1. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 8369, 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-08610-w.
- 270 CARRENO, N. L. V.; DEON, V. G.; SILVA, R. M.; SANTANA, L. R. *et al.* Feasible and Clean Solid-Phase Synthesis of LiNbO₃ by Microwave-Induced Combustion and Its Application as Catalyst for Low-Temperature Aniline Oxidation. Secondary Feasible and Clean Solid-Phase Synthesis of LiNbO₃ by Microwave-Induced Combustion and Its Application as Catalyst for Low-Temperature Aniline Oxidation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 6, n. 2, p. 1680-1691, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02921.

- 271 FILSER, S.; MAIER, T. L.; NAGEL, R. D.; SCHINDLER, W. *et al.* Photoelectrochemical reactivity of well-defined mesoscale gold arrays on SiO₂/Si substrates in CO₂-saturated aqueous electrolyte. Secondary Photoelectrochemical reactivity of well-defined mesoscale gold arrays on SiO₂/Si substrates in CO₂-saturated aqueous electrolyte. **Electrochimica Acta**, 268, p. 546-553, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.018.
- 272 JIA, Q.; TANABE, S.; WAKI, I. Direct Gas-phase CO₂ Reduction for Solar Methane Generation Using a Gas Diffusion Electrode with a BiVO₄:Mo and a Cu-In-Se Photoanode. Secondary Direct Gas-phase CO₂ Reduction for Solar Methane Generation Using a Gas Diffusion Electrode with a BiVO₄:Mo and a Cu-In-Se Photoanode. **Chemistry Letters**, 47, n. 4, p. 436-439, 2018. DOI: 10.1246/cl.171094.
- 273 KOČÍ, K.; RELI, M.; EDELMANNOVÁ, M.; TROPPOVÁ, I. *et al.* Photocatalytic hydrogen production from methanol over Nd/TiO₂. Secondary Photocatalytic hydrogen production from methanol over Nd/TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 366, p. 55-64, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.03.007.
- 274 MORI, A.; KAWAMURA, M.; TAKASE, S.; SHIMIZU, Y. Pyrochlore-type Bi₂Sn₂O₇ oxide as an electrocatalyst for carbon dioxide reduction. Secondary Pyrochlore-type Bi₂Sn₂O₇ oxide as an electrocatalyst for carbon dioxide reduction. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 126, n. 10, p. 843-846, 2018. DOI: 10.2109/jcersj2.18079.
- 275 RO, I.; ARAGAO, I. B.; CHADA, J. P.; LIU, Y. *et al.* The role of Pt-FexOy interfacial sites for CO oxidation. Secondary The role of Pt-FexOy interfacial sites for CO oxidation. **Journal of Catalysis**, 358, p. 19-26, 2018. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.11.021.
- 276 VARGA, A.; SAMU, G. F.; JANÁKY, C. Rapid synthesis of interconnected CuCrO₂ nanostructures: A promising electrode material for photoelectrochemical fuel generation. Secondary Rapid synthesis of interconnected CuCrO₂ nanostructures: A promising electrode material for photoelectrochemical fuel generation. **Electrochimica Acta**, 272, p. 22-32, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.185.
- 277 YANG, D.; SARARUK, C.; WANG, H.; ZHANG, S. *et al.* Effect of Metal Ion in Bulk VPO in Aldol Condensation of Formaldehyde and Methyl Acetate to Methyl Acrylate. Secondary Effect of Metal Ion in Bulk VPO in Aldol Condensation of Formaldehyde and Methyl Acetate to Methyl Acrylate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 57, n. 1, p. 93-100, 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03521.
- 278 ADEJORO, F.; HASSEN, A.; AKANMU, A. Effect of Lipid-Encapsulated Acacia Tannin Extract on Feed Intake, Nutrient Digestibility and Methane Emission in Sheep. Secondary Effect of Lipid-Encapsulated Acacia Tannin Extract on Feed

- Intake, Nutrient Digestibility and Methane Emission in Sheep. **Animals**, 9, 2019. DOI: 10.3390/ani9110863.
- 279 SOUZA DE CARVALHO FILHO, J. F.; MACIEL PEREIRA, M.; GOMES ARANDA, D. A.; MONNERAT ARAUJO RIBEIRO DE ALMEIDA, J. *et al.* Application of Response Surface Methodology for Ethanol Conversion into Hydrocarbons Using ZSM-5 Zeolites. Secondary Application of Response Surface Methodology for Ethanol Conversion into Hydrocarbons Using ZSM-5 Zeolites. **Catalysts**, 9, n. 7, 2019. DOI: 10.3390/catal9070617.
- 280 HUANG, Y.; SUN, Y.; ZHENG, X.; AOKI, T. *et al.* Atomically engineering activation sites onto metallic 1T-MoS₂ catalysts for enhanced electrochemical hydrogen evolution. Secondary Atomically engineering activation sites onto metallic 1T-MoS₂ catalysts for enhanced electrochemical hydrogen evolution. **Nature Communications**, 10, n. 1, p. 982, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-08877-9.
- 281 LIN, R.; MA, X.; CHEONG, W.-C.; ZHANG, C. *et al.* PdAg bimetallic electrocatalyst for highly selective reduction of CO₂ with low COOH* formation energy and facile CO desorption. Secondary PdAg bimetallic electrocatalyst for highly selective reduction of CO₂ with low COOH* formation energy and facile CO desorption. **Nano Research**, 12, n. 11, p. 2866-2871, 2019. DOI: 10.1007/s12274-019-2526-1.
- 282 LIU, S.-H.; LU, J.-S.; PU, Y.-C.; FAN, H.-C. Enhanced photoreduction of CO₂ into methanol by facet-dependent Cu₂O/reduce graphene oxide. Secondary Enhanced photoreduction of CO₂ into methanol by facet-dependent Cu₂O/reduce graphene oxide. **Journal of CO₂ Utilization**, 33, p. 171-178, 2019. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.05.020.
- 283 MILCAREK, R. J.; NAKAMURA, H.; TEZUKA, T.; MARUTA, K. *et al.* Microcombustion for micro-tubular flame-assisted fuel cell power and heat cogeneration. Secondary Microcombustion for micro-tubular flame-assisted fuel cell power and heat cogeneration. **Journal of Power Sources**, 413, p. 191-197, 2019. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.043.
- 284 MORAES, L. C.; DE SOUZA, G. P.; FAJARDO, H. V.; LUZ, S. C. *et al.* 1D coordination polymer based on copper(II)-containing tetrameric 1,2,3-triazole ligand from click chemistry: Magnetic and catalytic properties. Secondary 1D coordination polymer based on copper(II)-containing tetrameric 1,2,3-triazole ligand from click chemistry: Magnetic and catalytic properties. **Inorganica Chimica Acta**, 489, p. 93-99, 2019. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.010.
- 285 RITTER, S. M.; ISENBECK-SCHRÖTER, M.; SCHOLZ, C.; KEPPLER, F. *et al.* Subaqueous speleothems (Hells Bells) formed by the interplay of pelagic redoxcline biogeochemistry and specific hydraulic conditions in the El Zapote sinkhole, Yucatán Peninsula, Mexico. Secondary Subaqueous speleothems (Hells Bells) formed by the interplay of pelagic redoxcline biogeochemistry and specific hydraulic conditions in the El Zapote sinkhole, Yucatán Peninsula,

- Mexico. **Biogeosciences**, 16, n. 11, p. 2285-2305, 2019. DOI: 10.5194/bg-16-2285-2019.
- 286 SHARMA, N.; DAS, T.; KUMAR, S.; BHOSALE, R. *et al.* Photocatalytic Activation and Reduction of CO₂ to CH₄ over Single Phase Nano Cu₃SnS₄: A Combined Experimental and Theoretical Study. Secondary Photocatalytic Activation and Reduction of CO₂ to CH₄ over Single Phase Nano Cu₃SnS₄: A Combined Experimental and Theoretical Study. **ACS Applied Energy Materials**, 2, n. 8, p. 5677-5685, 2019. DOI: 10.1021/acsaem.9b00813.
- 287 TERANISHI, M.; NAYA, S.-i.; TADA, H. Nanohybrid Catalysts for Efficient Synthesis of Hydrogen Peroxide at Ambient Temperature and Pressure. Secondary Nanohybrid Catalysts for Efficient Synthesis of Hydrogen Peroxide at Ambient Temperature and Pressure. **The Journal of Physical Chemistry C**, 123, n. 15, p. 9831-9837, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00381.
- 288 XIE, P.; YAO, Y.; HUANG, Z.; LIU, Z. *et al.* Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts. Secondary Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts. **Nature Communications**, 10, n. 1, p. 4011, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-11848-9.
- 289 AALINEJAD, M.; PESYAN, N. N.; DOUSTKHAH, E. Diaza crown-type macromocycle (kryptofix 22) functionalised carbon nanotube for efficient Ni²⁺ loading; A unique catalyst for cross-coupling reactions. Secondary Diaza crown-type macromocycle (kryptofix 22) functionalised carbon nanotube for efficient Ni²⁺ loading; A unique catalyst for cross-coupling reactions. **Molecular Catalysis**, 494, p. 111117, 2020. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111117.
- 290 AL-ZURAJI, S.; LUKÁCS, D.; NÉMETH, M.; FREY, K. *et al.* An Iron(III) Complex with Pincer Ligand—Catalytic Water Oxidation through Controllable Ligand Exchange. Secondary An Iron(III) Complex with Pincer Ligand—Catalytic Water Oxidation through Controllable Ligand Exchange. **Reactions**, 1, p. 16-36, 2020. DOI: 10.3390/reactions1010003.
- 291 CHIANG, C.-K.; CHU, K.-T.; LIN, C.-C.; XIE, S.-R. *et al.* Photoinduced NO and HNO Production from Mononuclear {FeNO}₆ Complex Bearing a Pendant Thiol. Secondary Photoinduced NO and HNO Production from Mononuclear {FeNO}₆ Complex Bearing a Pendant Thiol. **Journal of the American Chemical Society**, 142, n. 19, p. 8649-8661, 2020. DOI: 10.1021/jacs.9b13837.
- 292 YANG, F.; HU, W.; YANG, C.; PATRICK, M. *et al.* Tuning Internal Strain in Metal–Organic Frameworks via Vapor Phase Infiltration for CO₂ Reduction. Secondary Tuning Internal Strain in Metal–Organic Frameworks via Vapor Phase Infiltration for CO₂ Reduction. **Angewandte Chemie International Edition**, 59, n. 11, p. 4572-4580, 2020. DOI: 10.1002/anie.202000022.
- 293 ADLER, C.; KRIVTSOV, I.; MITORAJ, D.; DOS SANTOS-GÓMEZ, L. *et al.* Sol–Gel Processing of Water-Soluble Carbon Nitride Enables High-Performance Photoanodes**. Secondary Sol–Gel Processing of Water-Soluble

- Carbon Nitride Enables High-Performance Photoanodes**. **ChemSusChem**, 14, n. 10, p. 2170-2179, 2021. DOI: 10.1002/cssc.202100313.
- 294 AL-ZURAIJI, S. M.; BENKÓ, T.; FREY, K.; KERNER, Z. *et al.* Electrodeposition of Fe-Complexes on Oxide Surfaces for Efficient OER Catalysis. Secondary Electrodeposition of Fe-Complexes on Oxide Surfaces for Efficient OER Catalysis. **Catalysts**, 11, n. 5, 2021. DOI: 10.3390/catal11050577.
- 295 DEMIR, B.; KROPP, T.; GILCHER, E. B.; MAVRIKAKIS, M. *et al.* Effects of water on the kinetics of acetone hydrogenation over Pt and Ru catalysts. Secondary Effects of water on the kinetics of acetone hydrogenation over Pt and Ru catalysts. **Journal of Catalysis**, 2021. DOI: 10.1016/j.jcat.2021.03.013.
- 296 KITADAI, N.; NAKAMURA, R.; YAMAMOTO, M.; OKADA, S. *et al.* Thioester synthesis through geoelectrochemical CO₂ fixation on Ni sulfides. Secondary Thioester synthesis through geoelectrochemical CO₂ fixation on Ni sulfides. **Communications Chemistry**, 4, n. 1, p. 37, 2021. DOI: 10.1038/s42004-021-00475-5.
- 297 NARAYANARU, S.; ANILKUMAR, G. M.; ITO, M.; TAMAKI, T. *et al.* An enhanced electrochemical CO₂ reduction reaction on the SnO_x-PdO surface of SnPd nanoparticles decorated on N-doped carbon fibers. Secondary An enhanced electrochemical CO₂ reduction reaction on the SnO_x-PdO surface of SnPd nanoparticles decorated on N-doped carbon fibers. **Catalysis Science & Technology**, 11, n. 1, p. 143-151, 2021. DOI: 10.1039/D0CY01437K. DOI: 10.1039/D0CY01437K.
- 298 WANG, Y.; WANG, H.; HE, T. Study on nanoporous CuBi₂O₄ photocathode coated with TiO₂ overlayer for photoelectrochemical CO₂ reduction. Secondary Study on nanoporous CuBi₂O₄ photocathode coated with TiO₂ overlayer for photoelectrochemical CO₂ reduction. **Chemosphere**, 264, p. 128508, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128508.
- 299 WARIBAM, P.; JAIYEN, K.; SAMART, C.; OGAWA, M. *et al.* MXene potassium titanate nanowire/sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) hybrid composite proton exchange membrane for photocatalytic water splitting. Secondary MXene potassium titanate nanowire/sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) hybrid composite proton exchange membrane for photocatalytic water splitting. **RSC Advances**, 11, n. 16, p. 9327-9335, 2021. DOI: 10.1039/D0RA09935J. DOI: 10.1039/D0RA09935J.
- 300 ZHU, S.; REN, X.; LI, X.; NIU, X. *et al.* Core-Shell ZnO@Cu₂O as Catalyst to Enhance the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to C₂ Products. Secondary Core-Shell ZnO@Cu₂O as Catalyst to Enhance the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to C₂ Products. **Catalysts**, 11, n. 5, 2021. DOI: 10.3390/catal11050535.
- 301 CZUBASZEK, R., Wysocka-Czubaszek, A., Roj-Rojewski, S. & Banaszuk, P. Greenhouse gas fluxes from soils fertilised with anaerobically digested biomass from wetlands. Secondary Greenhouse gas fluxes from soils fertilised with

- anaerobically digested biomass from wetlands. **Mires and Peat**, 25, n. 5, p. 1-11, 2019. DOI: 10.19189/MaP.2017.DW/SE.320.
- 302 BÖHMER, S.; MARX, C.; GÓMEZ-BARAIBAR, Á.; NOWACZYK, M. M. *et al.* Evolutionary diverse *Chlamydomonas reinhardtii* Old Yellow Enzymes reveal distinctive catalytic properties and potential for whole-cell biotransformations. Secondary Evolutionary diverse *Chlamydomonas reinhardtii* Old Yellow Enzymes reveal distinctive catalytic properties and potential for whole-cell biotransformations. **Algal Research**, 50, p. 101970, 2020. DOI: 10.1016/j.algal.2020.101970.
- 303 KOČÍ, K.; DANG VAN, H.; EDELMANNOVÁ, M.; RELI, M. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ using Pt/C₃N₄ photocatalysts. Secondary Photocatalytic reduction of CO₂ using Pt/C₃N₄ photocatalysts. **Applied Surface Science**, 503, p. 144426, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144426.
- 304 KUMAR, S.; REGUE, M.; ISAACS, M. A.; FREEMAN, E. *et al.* All-Inorganic CsPbBr₃ Nanocrystals: Gram-Scale Mechanochemical Synthesis and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction to Methane. Secondary All-Inorganic CsPbBr₃ Nanocrystals: Gram-Scale Mechanochemical Synthesis and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction to Methane. **ACS Applied Energy Materials**, 3, n. 5, p. 4509-4522, 2020. DOI: 10.1021/acsaem.0c00195.
- 305 LAN, P.-W.; WANG, C.-C.; CHEN, C.-Y. Enhancing the formation of nickel catalysts (111) crystal plane and CO₂ methanation reactivity by external magnetic field. Secondary Enhancing the formation of nickel catalysts (111) crystal plane and CO₂ methanation reactivity by external magnetic field. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 116, p. 188-196, 2020. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.11.021.
- 306 MCMAHON, S.; RAJAGOPAL, A.; AMIRJALAYER, S.; HALPIN, Y. *et al.* Photo-activated CO-release in the amino tungsten Fischer carbene complex, [(CO)5WC(NC4H8)Me], picosecond time resolved infrared spectroscopy, time-dependent density functional theory, and an antimicrobial study. Secondary Photo-activated CO-release in the amino tungsten Fischer carbene complex, [(CO)5WC(NC4H8)Me], picosecond time resolved infrared spectroscopy, time-dependent density functional theory, and an antimicrobial study. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 208, p. 111071, 2020. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2020.111071.
- 307 MILCAREK, R. J.; NAKAMURA, H.; TEZUKA, T.; MARUTA, K. *et al.* Investigation of microcombustion reforming of ethane/air and micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells. Secondary Investigation of microcombustion reforming of ethane/air and micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, 450, p. 227606, 2020. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227606.
- 308 NIWA, T.; NAYA, S.-i.; TADA, H. Low-temperature selective aerobic oxidation of cyclohexanol to cyclohexanone over n-type metal oxide-supported Au nanoparticles. Secondary Low-temperature selective aerobic oxidation of cyclohexanol to cyclohexanone over n-type metal oxide-supported Au

- nanoparticles. **Catalysis Communications**, 144, p. 106089, 2020. DOI: 10.1016/j.catcom.2020.106089.
- 309 LIDIANE SABINO DA, S.; GABRIELA GONZAGA, C.; MARIA AUXILIADORA SCARAMELO, B.; VICTOR LUIS DOS SANTOS TEIXEIRA DA, S. *et al.* Removal of sodium compounds from Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. Secondary Removal of sodium compounds from Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **Acta Scientiarum. Technology**, 42, n. 1, 2020. DOI: 10.4025/actascitechnol.v42i1.45899.
- 310 TAPPAN, B. A.; CHEN, K.; LU, H.; SHARADA, S. M. *et al.* Synthesis and Electrocatalytic HER Studies of Carbene-Ligated Cu₃-xP Nanocrystals. Secondary Synthesis and Electrocatalytic HER Studies of Carbene-Ligated Cu₃-xP Nanocrystals. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 12, n. 14, p. 16394-16401, 2020. DOI: 10.1021/acsami.0c00025.
- 311 VÖTTERL, J.; KLINSODA, J.; ZEBELI, Q.; HENNIG-PAUKA, I. *et al.* Dietary Phytase and Lactic Acid-Treated Cereal Grains Differently Affected Calcium and Phosphorus Homeostasis from Intestinal Uptake to Systemic Metabolism in a Pig Model. Secondary Dietary Phytase and Lactic Acid-Treated Cereal Grains Differently Affected Calcium and Phosphorus Homeostasis from Intestinal Uptake to Systemic Metabolism in a Pig Model. **Nutrients**, 12, n. 5, p. 1542, 2020. DOI: 10.3390/nu12051542.
- 312 WAN, W.-L.; TIAN, B.; LIN, Y.-J.; KORUPALLI, C. *et al.* Photosynthesis-inspired H₂ generation using a chlorophyll-loaded liposomal nanoplatform to detect and scavenge excess ROS. Secondary Photosynthesis-inspired H₂ generation using a chlorophyll-loaded liposomal nanoplatform to detect and scavenge excess ROS. **Nature Communications**, 11, n. 1, p. 534, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-14413-x.
- 313 EDELMANNOVÁ, M.; RELI, M.; MATEJOVA, L.; TROPPOVÁ, I. *et al.* Successful Immobilization of Lanthanides Doped TiO₂ on Inert Foam for Repeatable Hydrogen Generation from Aqueous Ammonia. Secondary Successful Immobilization of Lanthanides Doped TiO₂ on Inert Foam for Repeatable Hydrogen Generation from Aqueous Ammonia. **Materials**, 13, p. 1254, 2020. DOI: 10.3390/ma13051254.
- 314 WU, C.-Y.; LEE, C.-J.; YU, Y.-H.; TSAO, H.-W. *et al.* Efficacious CO₂ Photoconversion to C₂ and C₃ Hydrocarbons on Upright SnS–SnS₂ Heterojunction Nanosheet Frameworks. Secondary Efficacious CO₂ Photoconversion to C₂ and C₃ Hydrocarbons on Upright SnS–SnS₂ Heterojunction Nanosheet Frameworks. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 13, n. 4, p. 4984-4992, 2021. DOI: 10.1021/acsami.0c18420.
- 315 TROPPOVÁ, I.; ŠIHOR, M.; RELI, M.; RITZ, M. *et al.* Unconventionally prepared TiO₂/g-C₃N₄ photocatalysts for photocatalytic decomposition of nitrous oxide. Secondary Unconventionally prepared TiO₂/g-C₃N₄ photocatalysts for photocatalytic decomposition of nitrous oxide. **Applied Surface Science**, 430, p. 335-347, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.299.

- 316 TASBIHI, M.; SCHWARZE, M.; EDELMANNOVÁ, M.; SPÖRI, C. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons by using photodeposited Pt nanoparticles on carbon-doped titania. Secondary Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons by using photodeposited Pt nanoparticles on carbon-doped titania. **Catalysis Today**, 328, p. 8-14, 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.011.
- 317 LEE, J.; WONG, S.; STOK, J.; BAGSTER, S. *et al.* Selective hydroxylation of 1,8- and 1,4-cineole using bacterial P450 variants. Secondary Selective hydroxylation of 1,8- and 1,4-cineole using bacterial P450 variants. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, 663, 2018. DOI: 10.1016/j.abb.2018.12.025.
- 318 DOUSTKHAH, E.; ASSADI, M. H. N.; KOMAGUCHI, K.; TSUNOJI, N. *et al.* In situ Blue titania via band shape engineering for exceptional solar H₂ production in rutile TiO₂. Secondary In situ Blue titania via band shape engineering for exceptional solar H₂ production in rutile TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, 297, p. 120380, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120380.
- 319 ENDRÓDI, B.; SAMU, A.; KECSENOVI, E.; HALMÁGYI, T. *et al.* Operando cathode activation with alkali metal cations for high current density operation of water-fed zero-gap carbon dioxide electrolyzers. Secondary Operando cathode activation with alkali metal cations for high current density operation of water-fed zero-gap carbon dioxide electrolyzers. **Nature Energy**, 6, n. 4, p. 439-448, 2021. DOI: 10.1038/s41560-021-00813-w.
- 320 GOPI, S.; SELVAMANI, V.; YUN, K. MoS₂ Decoration Followed by P Inclusion over Ni-Co Bimetallic Metal–Organic Framework-Derived Heterostructures for Water Splitting. Secondary MoS₂ Decoration Followed by P Inclusion over Ni-Co Bimetallic Metal–Organic Framework-Derived Heterostructures for Water Splitting. **Inorganic Chemistry**, 2021. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01478.
- 321 KUMAR, S.; HASSAN, I.; REGUE, M.; GONZALEZ-CARRERO, S. *et al.* Mechanochemically synthesized Pb-free halide perovskite-based Cs₂AgBiBr₆–Cu–RGO nanocomposite for photocatalytic CO₂ reduction. Secondary Mechanochemically synthesized Pb-free halide perovskite-based Cs₂AgBiBr₆–Cu–RGO nanocomposite for photocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, 9, n. 20, p. 12179-12187, 2021. DOI: 10.1039/D1TA01281A. DOI: 10.1039/D1TA01281A.
- 322 LIM, S. S.; FONTMORIN, J.-M.; PHAM, H. T.; MILNER, E. *et al.* Zinc removal and recovery from industrial wastewater with a microbial fuel cell: Experimental investigation and theoretical prediction. Secondary Zinc removal and recovery from industrial wastewater with a microbial fuel cell: Experimental investigation and theoretical prediction. **Science of The Total Environment**, 776, p. 145934, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145934.
- 323 SUI, R.; PEI, J.; FANG, J.; ZHANG, X. *et al.* Engineering Ag–Nx Single-Atom Sites on Porous Concave N-Doped Carbon for Boosting CO₂ Electroreduction. Secondary Engineering Ag–Nx Single-Atom Sites on Porous Concave N-Doped

- Carbon for Boosting CO₂ Electroreduction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 13, n. 15, p. 17736-17744, 2021. DOI: 10.1021/acsami.1c03638.
- 324 WANG, Y.; LEI, H.; XIANG, H.; FU, Y. *et al.* Porous Bilayer Electrode-Guided Gas Diffusion for Enhanced CO₂ Electrochemical Reduction. Secondary Porous Bilayer Electrode-Guided Gas Diffusion for Enhanced CO₂ Electrochemical Reduction. **Advanced Energy and Sustainability Research**, n/a, n. n/a, p. 2100083, 2021. DOI: 10.1002/aesr.202100083.
- 325 WEI, X.; YIN, Z.; LYU, K.; LI, Z. *et al.* Highly Selective Reduction of CO₂ to C₂+ Hydrocarbons at Copper/Polyaniline Interfaces. Secondary Highly Selective Reduction of CO₂ to C₂+ Hydrocarbons at Copper/Polyaniline Interfaces. **ACS Catalysis**, 10, n. 7, p. 4103-4111, 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c00049.
- 326 WU, C.-R.; HUANG, Y.-D.; HONG, Y.-H.; LIU, Y.-H. *et al.* Endogenous Conjugation of Biomimetic Dinitrosyl Iron Complex with Protein Vehicles for Oral Delivery of Nitric Oxide to Brain and Activation of Hippocampal Neurogenesis. Secondary Endogenous Conjugation of Biomimetic Dinitrosyl Iron Complex with Protein Vehicles for Oral Delivery of Nitric Oxide to Brain and Activation of Hippocampal Neurogenesis. **JACS Au**, 2021. DOI: 10.1021/jacsau.1c00160.
- 327 PASCALE, R.; CAIVANO, M.; BUCHICCHIO, A.; I.M, M. *et al.* Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system. Secondary Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system. **Journal of Chromatography A**, 1480, 2016. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.11.024.
- 328 AMODEO, C.; SOFO, A.; TITO, M.; SCOPA, A. *et al.* Environmental factors influencing landfill gas biofiltration: Lab scale study on methanotrophic bacteria growth. Secondary Environmental factors influencing landfill gas biofiltration: Lab scale study on methanotrophic bacteria growth. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 53, p. 1-7, 2018. DOI: 10.1080/10934529.2018.1455342.
- 329 PASCALE, R.; BIANCO, G.; CALACE, S.; MASI, S. *et al.* Method development and optimization for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water at trace levels by static headspace extraction coupled to gas chromatography-barrier ionization discharge detection. Secondary Method development and optimization for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water at trace levels by static headspace extraction coupled to gas chromatography-barrier ionization discharge detection. **J Chromatogr A**, 1548, p. 10-18, 2018. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.03.018.
- 330 GRUCA-ROKOSZ, R. Quantitative Fluxes of the Greenhouse Gases CH₄ and CO₂ from the Surfaces of Selected Polish Reservoirs. Secondary Quantitative Fluxes of the Greenhouse Gases CH₄ and CO₂ from the Surfaces of Selected

- Polish Reservoirs. **Atmosphere**, 11, p. 286, 2020. DOI: 10.3390/atmos11030286.
- 331 SZAL, D.; GRUCA-ROKOSZ, R. Anaerobic Oxidation of Methane in Freshwater Sediments of Rzeszów Reservoir. Secondary Anaerobic Oxidation of Methane in Freshwater Sediments of Rzeszów Reservoir. **Water**, 12, p. 398, 2020. DOI: 10.3390/w12020398.
- 332 FRANCHINA, F. A.; MAIMONE, M.; SCIARRONE, D.; PURCARO, G. *et al.* Evaluation of a novel helium ionization detector within the context of (low-)flow modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography. Secondary Evaluation of a novel helium ionization detector within the context of (low-)flow modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography. **J Chromatogr A**, 1402, p. 102-109, 2015. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.05.013.
- 333 CHAWLA, N.; BHARDWAJ, J.; SINGH, L. BIOREMEDIATION OF ORGANOPHOSPHATE PESTICIDES :CURRENT STATUS AND FUTURE PROSPECTIVE. Secondary BIOREMEDIATION OF ORGANOPHOSPHATE PESTICIDES :CURRENT STATUS AND FUTURE PROSPECTIVE. **Plant Archives**, 20, n. 2, p. 3405-3412, 2020.
- 334 MAHMOOD, I.; IMADI, S. R.; SHAZADI, K.; GUL, A. *et al.* Effects of Pesticides on Environment. *In*: HAKEEM, K. R.; AKHTAR, M. S., *et al* (Ed.). **Plant, Soil and Microbes: Volume 1: Implications in Crop Science**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 253-269. DOI: 10.1007/978-3-319-27455-3_13.
- 335 WANG, H.; LEEMING, M. G.; COCHRAN, B. J.; HOOK, J. M. *et al.* Nontargeted Identification of Plasma Proteins O-, N-, and S-Transmethylated by O-Methyl Organophosphates. Secondary Nontargeted Identification of Plasma Proteins O-, N-, and S-Transmethylated by O-Methyl Organophosphates. **Analytical Chemistry**, 2020. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c03077.
- 336 SHEN, B.; ZHANG, X.; DAI, J.; JI, Y. *et al.* Lysosome targeting metal-organic framework probe LysFP@ZIF-8 for highly sensitive quantification of carboxylesterase 1 and organophosphates in living cells. Secondary Lysosome targeting metal-organic framework probe LysFP@ZIF-8 for highly sensitive quantification of carboxylesterase 1 and organophosphates in living cells. **Journal of Hazardous Materials**, p. 124342, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124342.
- 337 ALOZI, M.; RAWAS-QALAJI, M. Treating organophosphates poisoning: management challenges and potential solutions. Secondary Treating organophosphates poisoning: management challenges and potential solutions. **Critical Reviews in Toxicology**, p. 1-16, 2020. DOI: 10.1080/10408444.2020.1837069.
- 338 WANG, L.-L.; DING, J.-J.; PAN, L.; FU, L. *et al.* Quantitative structure-toxicity relationship model for acute toxicity of organophosphates via multiple administration routes in rats and mice. Secondary Quantitative structure-toxicity

relationship model for acute toxicity of organophosphates via multiple administration routes in rats and mice. **Journal of Hazardous Materials**, 401, p. 123724, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123724.

- 339 VAN DER VEEN, I.; DE BOER, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. Secondary Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. **Chemosphere**, 88, n. 10, p. 1119-1153, 2012. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.
- 340 MARTYNIUK, C. J.; MEHINTO, A. C.; DENSLOW, N. D. Organochlorine pesticides: Agrochemicals with potent endocrine-disrupting properties in fish. Secondary Organochlorine pesticides: Agrochemicals with potent endocrine-disrupting properties in fish. **Molecular and Cellular Endocrinology**, 507, p. 110764, 2020. DOI: 10.1016/j.mce.2020.110764.
- 341 JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. Secondary Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. **Interdisciplinary toxicology**, 9, n. 3-4, p. 90-100, 2016. DOI: 10.1515/intox-2016-0012.
- 342 PADMA, V.; AJAY CASTRO, S.; FELIX, T.; BASKARAN, R. *et al.* Protective effect of gallic acid against lindane induced toxicity in experimental rats. Secondary Protective effect of gallic acid against lindane induced toxicity in experimental rats. **Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, 49, p. 991-998, 2011. DOI: 10.1016/j.fct.2011.01.005.
- 343 CHBIB, C.; ZIADE, F.; BAROUDI, M.; NET, S. *et al.* Pesticides contamination and nervous disorders in an agricultural area in Akkar, Lebanon. A cross-sectional study. Secondary Pesticides contamination and nervous disorders in an agricultural area in Akkar, Lebanon. A cross-sectional study. **Annals of Epidemiology**, 3, p. 1012, 2020.
- 344 SAHMARANI, R.; NET, S.; CHBIB, C.; BAROUDI, M. *et al.* Elimination of organochlorine pesticides from water by a new activated carbon prepared from Phoenix dactylifera date stones. Secondary Elimination of organochlorine pesticides from water by a new activated carbon prepared from Phoenix dactylifera date stones. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-11445-0.
- 345 FARGHALI, R. A.; SOBHI, M.; GABER, S. E.; IBRAHIM, H. *et al.* Adsorption of organochlorine pesticides on modified porous Al30/bentonite: Kinetic and thermodynamic studies. Secondary Adsorption of organochlorine pesticides on modified porous Al30/bentonite: Kinetic and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, 13, n. 8, p. 6730-6740, 2020. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.06.027.

- 346 G1. **Número de agrotóxicos registrados em 2020 é o mais alto da série histórica; maioria é genérico, diz governo.** 2021. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/01/14/numero-de-agrotoxicos-registrados-em-2020-e-o-mais-alto-da-serie-historica-maioria-e-produto-generico.ghtml>. Acesso em: 14-01-2022.
- 347 ANVISA. - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018. Primeiro ciclo do ano plurianual 2017-2020.** 2019.
- 348 ANVISA. - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Relatório de atividades de 2011 e 2012, 2013.**
- 349 ANVISA. - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Relatório complementar relativo à segunda etapa das análises de amostras coletadas em 2012.** 2014.
- 350 ANVISA. - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015,** Anvisa. 2016.
- 351 Anvisa- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2022.
- 352 PPDB- Pesticide Properties DataBase. University of Herfordshire. 2020.
- 353 ALCÂNTARA, D. B.; FERNANDES, T. S. M.; NASCIMENTO, H. O.; LOPES, A. F. *et al.* Diagnostic detection systems and QuEChERS methods for multiclass pesticide analyses in different types of fruits: An overview from the last decade. Secondary Diagnostic detection systems and QuEChERS methods for multiclass pesticide analyses in different types of fruits: An overview from the last decade. **Food Chemistry**, 298, p. 124958, 2019. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.124958.
- 354 STOCKA, J.; BIZIUK, M.; NAMIEŚNIK, J. Analysis of pesticide residue in fruits and vegetables using analytical protocol based on application of the QuEChERS technique and GC-ECD system. Secondary Analysis of pesticide residue in fruits and vegetables using analytical protocol based on application of the QuEChERS technique and GC-ECD system. **International Journal of Global Environmental Issues**, 15, p. 136, 2016. DOI: 10.1504/IJGENVI.2016.074361.
- 355 NASIRI, M.; AHMADZADEH, H.; AMIRI, A. Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. Secondary Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 123, p. 115772, 2020. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115772.

- 356 NASCIMENTO, R. F.; MARTINS, F. I. C. C.; GUEDES, J. A. C.; SILVA, V. P. A. *et al.* **Pesticides: Relevant Aspects in the Determination of Pesticides in Foods.** In: **Pesticides.** 2017.
- 357 ETICHA, S. A Review: Sample Preparation Methods for the Pesticide Residue Analysis in Food Samples. Secondary A Review: Sample Preparation Methods for the Pesticide Residue Analysis in Food Samples. **International Journal of Pharmacy and Chemistry**, 6, n. 6, p. 65-76, 2020. DOI: 10.11648/j.ijpc.20200606.11.
- 358 PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. Secondary QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica** 3, n. 1, p. 51-64, 2011. DOI: 10.4322/sc.2011.004.
- 359 PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. Secondary QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica** 3, n. 1, p. 51-64, 2011. DOI: 10.4322/sc.2011.004.
- 360 GONZÁLEZ CURBELO, M. Á.; SOCAS-RODRÍGUEZ, B.; HERRERA-HERRERA, A.; GONZÁLEZ-SÁLAMO, J. *et al.* Evolution and applications of the QuEChERS method. Secondary Evolution and applications of the QuEChERS method. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 71, 2015. DOI: 10.1016/j.trac.2015.04.012.
- 361 MONTEMURRO, N.; JOEDICKE, J.; PÉREZ, S. Development and application of a QuEChERS method with liquid chromatography-quadrupole time of flight-mass spectrometry for the determination of 50 wastewater-borne pollutants in earthworms exposed through treated wastewater. Secondary Development and application of a QuEChERS method with liquid chromatography-quadrupole time of flight-mass spectrometry for the determination of 50 wastewater-borne pollutants in earthworms exposed through treated wastewater. **Chemosphere**, 263, p. 128222, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128222.
- 362 LEHOTAY, S. J.; MASTOVSKÁ, K.; LIGHTFIELD, A. R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. Secondary Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. **J AOAC Int**, 88, n. 2, p. 615-629, 2005.
- 363 DU, J.; GRIDNEVA, Z.; GAY, M. C. L.; TRENGOVE, R. D. *et al.* Pesticides in human milk of Western Australian women and their influence on infant growth outcomes: A cross-sectional study. Secondary Pesticides in human milk of Western Australian women and their influence on infant growth outcomes: A

cross-sectional study. **Chemosphere**, 167, p. 247-254, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.005.

- 364 GUEDES, J. A. C.; SILVA, R. d. O.; LIMA, C. G.; MILHOME, M. A. L. *et al.* Matrix effect in guava multiresidue analysis by QuEChERS method and gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. Secondary Matrix effect in guava multiresidue analysis by QuEChERS method and gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. **Food Chemistry**, 199, p. 380-386, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.12.007.
- 365 PAZ, M.; CORREIA-SÁ, L.; BECKER, H.; LONGHINOTTI, E. *et al.* Validation of QuEChERS method for organochlorine pesticides analysis in tamarind (*Tamarindus indica*) products: Peel, fruit and commercial pulp. Secondary Validation of QuEChERS method for organochlorine pesticides analysis in tamarind (*Tamarindus indica*) products: Peel, fruit and commercial pulp. **Food Control**, 54, p. 374-382, 2015. DOI: 10.1016/j.foodcont.2015.02.005.
- 366 CZECH, T.; BONILLA, N. B.; GAMBUS, F.; GONZÁLEZ, R. R. *et al.* Fast analysis of 4-tert-octylphenol, pentachlorophenol and 4-nonylphenol in river sediments by QuEChERS extraction procedure combined with GC-QqQ-MS/MS. Secondary Fast analysis of 4-tert-octylphenol, pentachlorophenol and 4-nonylphenol in river sediments by QuEChERS extraction procedure combined with GC-QqQ-MS/MS. **Science of The Total Environment**, 557-558, p. 681-687, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.135.
- 367 NICÁCIO, A. E.; RODRIGUES, C. A.; VISENTAINER, J. V.; MALDANER, L. Evaluation of the QuEChERS method for the determination of phenolic compounds in yellow (*Brassica alba*), brown (*Brassica juncea*), and black (*Brassica nigra*) mustard seeds. Secondary Evaluation of the QuEChERS method for the determination of phenolic compounds in yellow (*Brassica alba*), brown (*Brassica juncea*), and black (*Brassica nigra*) mustard seeds. **Food Chemistry**, 340, p. 128162, 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.128162.
- 368 RUTKOWSKA, E.; ŁOZOWICKA, B.; KACZYŃSKI, P. Modification of Multiresidue QuEChERS Protocol to Minimize Matrix Effect and Improve Recoveries for Determination of Pesticide Residues in Dried Herbs Followed by GC-MS/MS. Secondary Modification of Multiresidue QuEChERS Protocol to Minimize Matrix Effect and Improve Recoveries for Determination of Pesticide Residues in Dried Herbs Followed by GC-MS/MS. **Food Analytical Methods**, 11, n. 3, p. 709-724, 2018. DOI: 10.1007/s12161-017-1047-3.
- 369 RUTKOWSKA, E.; ŁOZOWICKA, B.; KACZYŃSKI, P. Compensation of matrix effects in seed matrices followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of pesticide residues. Secondary Compensation of matrix effects in seed matrices followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of pesticide residues. **Journal of Chromatography A**, 1614, p. 460738, 2020. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.460738.
- 370 ŁOZOWICKA, B.; RUTKOWSKA, E.; JANKOWSKA, M. Influence of QuEChERS modifications on recovery and matrix effect during the multi-residue

pesticide analysis in soil by GC/MS/MS and GC/ECD/NPD. Secondary Influence of QuEChERS modifications on recovery and matrix effect during the multi-residue pesticide analysis in soil by GC/MS/MS and GC/ECD/NPD. **Environmental Science and Pollution Research**, 24, n. 8, p. 7124-7138, 2017. DOI: 10.1007/s11356-016-8334-1.

- 371 SULYOK, M.; STADLER, D.; STEINER, D.; KRŠKA, R. Validation of an LC-MS/MS-based dilute-and-shoot approach for the quantification of > 500 mycotoxins and other secondary metabolites in food crops: challenges and solutions. Secondary Validation of an LC-MS/MS-based dilute-and-shoot approach for the quantification of > 500 mycotoxins and other secondary metabolites in food crops: challenges and solutions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 412, n. 11, p. 2607-2620, 2020. DOI: 10.1007/s00216-020-02489-9.
- 372 DONG, W.; SUN, B.; SUN, J.; ZHENG, F. *et al.* Matrix Effects in Detection of Phthalate Esters from Wheat by a Modified QuEChERS Method with GC/MS. Secondary Matrix Effects in Detection of Phthalate Esters from Wheat by a Modified QuEChERS Method with GC/MS. **Food Analytical Methods**, 10, n. 9, p. 3166-3180, 2017. DOI: 10.1007/s12161-017-0892-4.
- 373 AN, G.; BACH, T.; ABDALLAH, I.; NALBANT, D. Aspects of matrix and analyte effects in clinical pharmacokinetic sample analyses using LC-ESI/MS/MS – Two case examples. Secondary Aspects of matrix and analyte effects in clinical pharmacokinetic sample analyses using LC-ESI/MS/MS – Two case examples. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 183, p. 113135, 2020. DOI: 10.1016/j.jpba.2020.113135.
- 374 WU, C.-C. Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. Secondary Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, 229, p. 580-587, 2017. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.02.081.
- 375 ALCANTARA, D.; O. PAZ, M.; S. RODRIGUES, T.; M. FERNANDES, T. *et al.* Organophosphorus Pesticide in Sapodilla (Manilkara zapota) Fruit. Secondary Organophosphorus Pesticide in Sapodilla (Manilkara zapota) Fruit. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 29, 2018. DOI: 10.21577/0103-5053.20180094.
- 376 FERNANDES, T. S. M.; ALCANTARA, D. B.; BARBOSA, P. G. A.; PAZ, M. S. d. O. *et al.* Matrix effect evaluation and method validation of organophosphorus pesticide residues in bell peppers (*Capsicum annuum* L.) by GC–MS determination. Secondary Matrix effect evaluation and method validation of organophosphorus pesticide residues in bell peppers (*Capsicum annuum* L.) by GC–MS determination. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-16, 2019. DOI: 10.1080/03067319.2019.1657854.

- 377 ANVISA. - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos” e revoga a Resolução RE nº 475, de 19 de março de 2002.** Anvisa. Brasília. 2003.
- 378 INDUSTRIAL, I.-I. N. d. M. N. e. Q. **Orientação sobre validação de métodos analíticos. Documento de caráter orientativo. DOQ CGCRE-008 revisão 05,** 2016.
- 379 VESSMAN, J.; STEFAN, R. I.; STADEN, J. F. v.; DANZER, K. *et al.* Selectivity in analytical chemistry (IUPAC Recommendations 2001). Secondary Selectivity in analytical chemistry (IUPAC Recommendations 2001). 73, n. 8, p. 1381, 2001. DOI: 10.1351/pac200173081381.
- 380 MAPA. - **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de Garantia de Qualidade Analítica: Resíduos e Contaminantes em Alimentos.** Brasília. MAPA, p. 227. 2011.
- 381 RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Secondary Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, 27, p. 771-780, 2004.
- 382 JENKE, D. R. Chromatographic Method Validation: A Review of Current Practices and Procedures. Part II. Guidelines for Primary Validation Parameters. Secondary Chromatographic Method Validation: A Review of Current Practices and Procedures. Part II. Guidelines for Primary Validation Parameters. **Instrumentation Science & Technology**, 26, n. 1, p. 1-18, 1998. DOI: 10.1080/10739149808002086.
- 383 BOARD, I. N. A. Guide to method validation for quantitative analysis in chemical testing laboratories (ISO 17025). 4: 1-27 p. 2019.
- 384 ICH. - Harmonised Tripartite Guideline. Validation of analytical procedures: test and methodology Q2 (R1). ICH Harmonised tripartite guideline 2005.
- 385 GUILBAULT, G. G.; HJELM, M. Nomenclature for automated and mechanised analysis (Recommendations 1989). Secondary Nomenclature for automated and mechanised analysis (Recommendations 1989). 61, n. 9, p. 1657, 1989. DOI: 10.1351/pac198961091657.
- 386 CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). Secondary Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, 67, n. 10, p. 1699-1723, 1995. DOI: 10.1351/pac199567101699.
- 387 CURRIE, L. A.; SVEHLA, G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994). Secondary Nomenclature

for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994). 66, n. 3, p. 595, 1994. DOI: 10.1351/pac199466030595.

- 388 THOMPSON, M.; ELLISON, S.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). Secondary Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM**, 74, p. 835-855, 2002. DOI: 10.1351/pac200274050835.
- 389 CHU, Z.; ZHUANG, M.; LI, S.; XIAO, P. *et al.* Residue levels and health risk of pesticide residues in bell pepper in Shandong. Secondary Residue levels and health risk of pesticide residues in bell pepper in Shandong. **Food Additives & Contaminants: Part A**, 36, n. 9, p. 1385-1392, 2019. DOI: 10.1080/19440049.2019.1628362.
- 390 RAMADAN, M. F. A.; ABDEL-HAMID, M. M. A.; ALTORGOMAN, M. M. F.; ALGARAMAH, H. A. *et al.* Evaluation of Pesticide Residues in Vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia. Secondary Evaluation of Pesticide Residues in Vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia. **Molecules**, 25, n. 1, 2020. DOI: 10.3390/molecules25010205.
- 391 SONG, L.; HAN, Y.; YANG, J.; QIN, Y. *et al.* Rapid single-step cleanup method for analyzing 47 pesticide residues in pepper, chili peppers and its sauce product by high performance liquid and gas chromatography-tandem mass spectrometry. Secondary Rapid single-step cleanup method for analyzing 47 pesticide residues in pepper, chili peppers and its sauce product by high performance liquid and gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, 279, p. 237-245, 2019. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.12.017.
- 392 YE, X.; SHAO, H.; ZHOU, T.; XU, J. *et al.* Analysis of Organochlorine Pesticides in Tomatoes Using a Modified QuEChERS Method Based on N-Doped Graphitized Carbon Coupled with GC-MS/MS. Secondary Analysis of Organochlorine Pesticides in Tomatoes Using a Modified QuEChERS Method Based on N-Doped Graphitized Carbon Coupled with GC-MS/MS. **Food Analytical Methods**, 13, n. 3, p. 823-832, 2020. DOI: 10.1007/s12161-019-01674-6.
- 393 COLLIMORE, W. A.; BENT, G.-A. A newly modified QuEChERS method for the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits and vegetables. Secondary A newly modified QuEChERS method for the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits and vegetables. **Environmental Monitoring and Assessment**, 192, n. 2, p. 128, 2020. DOI: 10.1007/s10661-020-8072-1.
- 394 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E. *et al.* **Gaussian 16 Rev. B.01**. Wallingford, CT: 2016.
- 395 STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. Secondary Ab Initio Calculation of

- Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994. DOI: 10.1021/j100096a001.
- 396 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. Secondary Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993. DOI: 10.1063/1.464913.
- 397 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Secondary Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, 37, n. 2, p. 785-789, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- 398 TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. Secondary Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. **Chemical Reviews**, 105, n. 8, p. 2999-3094, 2005. DOI: 10.1021/cr9904009.
- 399 ROBERT, C. W.; LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics** 1990. 0849304709.
- 400 ZHAN, C.-G.; NICHOLS, J. A.; DIXON, D. A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. Secondary Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. **The Journal of Physical Chemistry A**, 107, n. 20, p. 4184-4195, 2003. DOI: 10.1021/jp0225774.
- 401 RONDINO, F.; CATONE, D.; MATTIOLI, G.; BONAPASTA, A. *et al.* Competition between electron-donor and electron-acceptor substituents in nitrotoluene isomers: A photoelectron spectroscopy and ab initio investigation. Secondary Competition between electron-donor and electron-acceptor substituents in nitrotoluene isomers: A photoelectron spectroscopy and ab initio investigation. **RSC Adv.**, 4, p. 5272-5282, 2014. DOI: 10.1039/C3RA45705B.
- 402 SALVATELLA, L. The alkyl group is a -I+R substituent. Secondary The alkyl group is a -I+R substituent. **Educación Química**, 28, n. 4, p. 232-237, 2017. DOI: 10.1016/j.eq.2017.06.004.
- 403 INAMI, K.; IIZUKA, Y.; FURUKAWA, M.; NAKANISHI, I. *et al.* Chlorine atom substitution influences radical scavenging activity of 6-chromanol. Secondary Chlorine atom substitution influences radical scavenging activity of 6-chromanol. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 20, n. 13, p. 4049-4055, 2012. DOI: 10.1016/j.bmc.2012.05.008.
- 404 IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific**

Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. 0-9678550-9-8. DOI: 10.1351/goldbook.I03199.

- 405 MULLER, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). Secondary Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). **Pure and Applied Chemistry**, 66, n. 5, p. 1077-1184, 1994. DOI: 10.1351/pac199466051077.
- 406 National Institute of standards and technology. **NIST**, 2021.
- 407 National library of medicine. National center of biotechnology information. **PubChem**. 2022.
- 408 BECKER, C.; JOCHMANN, M. A.; SCHMIDT, T. C. An overview of approaches in liquid chromatography flame ionization detection. Secondary An overview of approaches in liquid chromatography flame ionization detection. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 110, p. 143-149, 2019. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.038.
- 409 POOLE, C. F. Ionization-based detectors for gas chromatography. Secondary Ionization-based detectors for gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, 1421, p. 137-153, 2015. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.02.061.
- 410 KÁLLAI, M.; BALLA, J. The effect of molecular structure upon the response of the flame ionization detector. Secondary The effect of molecular structure upon the response of the flame ionization detector. **Chromatographia**, 56, n. 5, p. 357-360, 2002. DOI: 10.1007/BF02491945.
- 411 PEREIRA, D.; LA PORTA, F.; SANTIAGO, R.; GARCIA, D. *et al.* Novas Perspectivas sobre o Papel dos Orbitais Moleculares de Fronteira no Estudo Da Reatividade Química: Uma Revisão. Secondary Novas Perspectivas sobre o Papel dos Orbitais Moleculares de Fronteira no Estudo Da Reatividade Química: Uma Revisão. **Revista Virtual de Química**, 8, 2016. DOI: 10.5935/1984-6835.20160032.
- 412 DANCE, I. The Correlation of Redox Potential, HOMO Energy, and Oxidation State in Metal Sulfide Clusters and Its Application to Determine the Redox Level of the FeMo-co Active-Site Cluster of Nitrogenase. Secondary The Correlation of Redox Potential, HOMO Energy, and Oxidation State in Metal Sulfide Clusters and Its Application to Determine the Redox Level of the FeMo-co Active-Site Cluster of Nitrogenase. **Inorganic Chemistry**, 45, n. 13, p. 5084-5091, 2006. DOI: 10.1021/ic060438l.
- 413 BATISTA, V. H. S. C.; GRANATO, A. C.; ANGELOTTI, W. F. D. COMPARAÇÃO ENTRE FUNCIONAIS DE DENSIDADE NO ESTUDO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE DERIVADOS DA ARTEMISININA. Secondary COMPARAÇÃO ENTRE FUNCIONAIS DE DENSIDADE NO ESTUDO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE DERIVADOS DA

- ARTEMISININA. **Química Nova**, 39, p. 298-304, 2016. DOI: 10.5935/0100-4042.20160040.
- 414 CONRADIE, J. A Frontier orbital energy approach to redox potentials. Secondary A Frontier orbital energy approach to redox potentials. **Journal of Physics: Conference Series**, 633, p. 012045, 2015. DOI: 10.1088/1742-6596/633/1/012045.
- 415 LANFER-MARQUEZ, U. M. O papel da clorofila na alimentação humana: uma revisão. Secondary O papel da clorofila na alimentação humana: uma revisão. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 39, p. 227-242, 2003.
- 416 DANZER, K.; CURRIE, L. A. Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part I. Fundamentals and single component calibration (IUPAC Recommendations 1998). Secondary Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part I. Fundamentals and single component calibration (IUPAC Recommendations 1998). 70, n. 4, p. 993, 1998. DOI: 10.1351/pac199870040993.
- 417 DONKOR, A.; OSEI-FOSU, P.; NYARKO, S.; KINGSFORD-ADABOH, R. *et al.* Validation of QuEChERS method for the determination of 36 pesticide residues in fruits and vegetables from Ghana, using gas chromatography with electron capture and pulsed flame photometric detectors. Secondary Validation of QuEChERS method for the determination of 36 pesticide residues in fruits and vegetables from Ghana, using gas chromatography with electron capture and pulsed flame photometric detectors. **J Environ Sci Health B**, 50, n. 8, p. 560-570, 2015. DOI: 10.1080/03601234.2015.1028833.
- 418 AYSAL, P.; AMBRUS, A.; LEHOTAY, S. J.; CANNAVAN, A. Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction. Secondary Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction. **J Environ Sci Health B**, 42, n. 5, p. 481-490, 2007. DOI: 10.1080/19312450701392490.
- 419 CARMO, S. V.; OLIVEIRA, A. C.; BASTOS, L. H. P.; CARDOSO, M. H. W. M. Otimização e validação de método analítico para determinação de resíduos de agrotóxicos em pimentão. *Revista Analytica*. 14: 26-36 p. 2016.
- 420 **Limite máximo de resíduos en la legislación española. LMRs permitidos en tomates.** 2008. Disponível em: http://www.infoagro.com/abonos/lmr_cultivo.asp?id=98. Acesso em: 03-04-2020.
- 421 **Limite máximo de resíduos en la legislación española. LMRs permitidos en pimientos.** 2008. Disponível em: http://www.infoagro.com/abonos/lmr_cultivo.asp?id=99. Acesso em: 03-04-2020.

- 422 **Limite máximo de residuos en la legislación española. LMRs permitidos en lechugas.** 2008. Disponible em: http://www.infoagro.com/abonos/lmr_cultivo.asp?id=133. Acceso em: 03-04-2020.
- 423 **Limite máximo de residuos en la legislación de Estados Unidos de América (EEUU). LMRs permitidos en tomate.** 2007. Disponible em: http://www.infoagro.com/abonos/lmr_eeuu_usa_cultivo.asp?id=160 Acceso em: 03-04-2020.
- 424 **Limite máximo de residuos en la legislación de Estados Unidos de América (EEUU). LMRs permitidos en pimiento.** 2007. Disponible em: http://www.infoagro.com/abonos/lmr_eeuu_usa_cultivo.asp?id=158 Acceso em: 03-04-2020.
- 425 **Limite máximo de residuos en la legislación de Estados Unidos de América (EEUU). LMRs permitidos en lechugas.** 2007. Disponible em: http://www.infoagro.com/abonos/lmr_eeuu_usa_cultivo.asp?id=85. Acceso em: 03-04-2020.

ANEXO A - LMR SEGUNDO ALGUMAS LEGISLAÇÕES, LEVADOS EM CONSIDERAÇÃO PARA A DEFINIÇÃO DA FAIXA DE TRABALHO UTILIZADA.

Pesticida	Matriz	Local	LMR(mg . Kg⁻¹)
Metamidofós	Alface	Anvisa	*
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	0,1
	Tomate	Anvisa	*
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	1,0
	Pimentão	Anvisa	*
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	1,0
Etoprofós	Alface	Anvisa	**
		Espanhola	0,02
		Estados Unidos	*
	Tomate	Anvisa	**
		Espanhola	0,02
		Estados Unidos	*
	Pimentão	Anvisa	**
		Espanhola	0,02
		Estados Unidos	*
Dimetoato	Alface	Anvisa	**
		Espanhola	0,5
		Estados Unidos	2,0
	Tomate	Anvisa	1,0
		Espanhola	0,02
		Estados Unidos	2,0
	Pimentão	Anvisa	**
		Espanhola	0,02
		Estados Unidos	2,0
Malationa	Alface	Anvisa	8,0
		Espanhola	3,0
		Estados Unidos	8,0
	Tomate	Anvisa	3,0
		Espanhola	3,0
		Estados Unidos	8,0
	Pimentão	Anvisa	**
		Espanhola	3,0
		Estados Unidos	*
Clorpirifós	Alface	Anvisa	**
		Espanhola	0,05
		Estados Unidos	*
	Tomate	Anvisa	0,5
		Espanhola	0,5
		Estados Unidos	0,5
	Pimentão	Anvisa	**
		Espanhola	0,5
		Estados Unidos	1,0

Pesticida	Matriz	Local	LMR(mg . Kg⁻¹)
Fentoato	Alface	Anvisa	**
		Espanhola	0,05
		Estados Unidos	*
	Tomate	Anvisa	**
		Espanhola	0,05
		Estados Unidos	*
	Pimentão	Anvisa	**
		Espanhola	0,05
		Estados Unidos	*
Endossulfan	Alface	Anvisa	**
		Espanhola	*
		Estados Unidos	*
	Tomate	Anvisa	*
		Espanhola	0,5
		Estados Unidos	1,0
	Pimentão	Anvisa	*
		Espanhola	1,0
		Estados Unidos	2,0
Profenofós	Alface	Anvisa	**
		Espanhola	0,05
		Estados Unidos	*
	Tomate	Anvisa	1,0
		Espanhola	0,05
		Estados Unidos	*
	Pimentão	Anvisa	**
		Espanhola	0,05
		Estados Unidos	*
Etiona	Alface	Anvisa	**
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	*
	Tomate	Anvisa	**
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	*
	Pimentão	Anvisa	**
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	*
Triazofós	Alface	Anvisa	**
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	*
	Tomate	Anvisa	0,5
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	*
	Pimentão	Anvisa	**
		Espanhola	0,01
		Estados Unidos	*

Fonte: Elaborada pela autora.

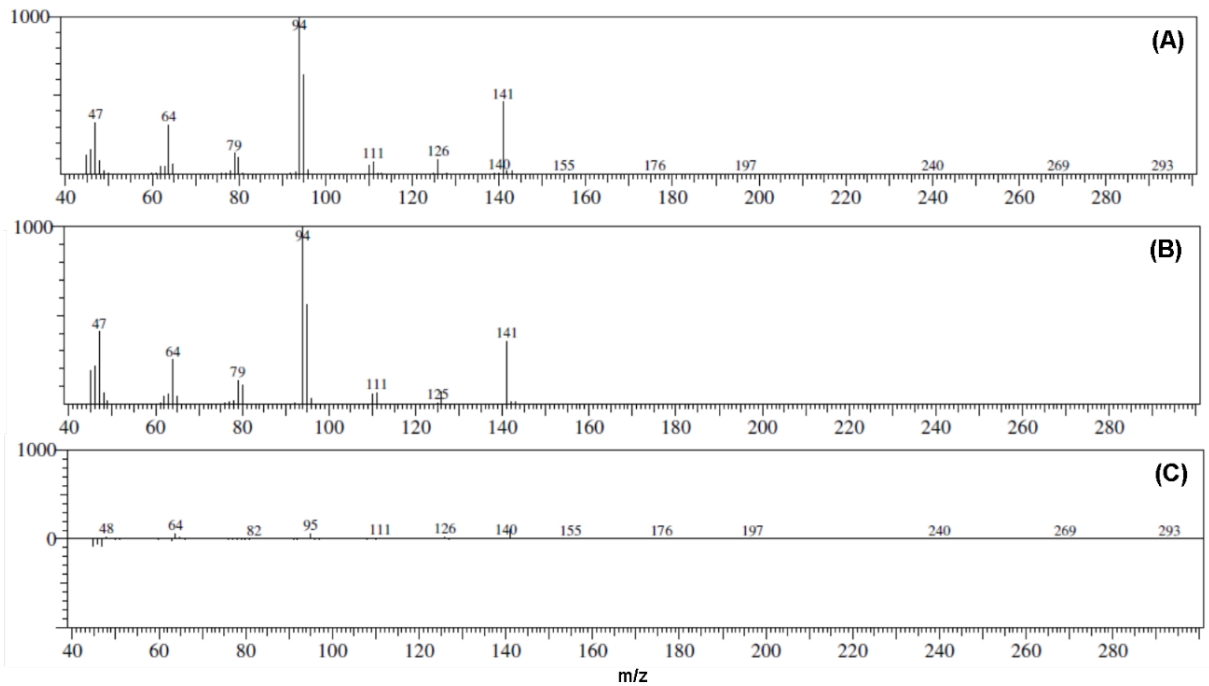
Nota: Não permitido para a cultura(*); proibido no Brasil (**).^{351,420425}

**ANEXO B - GRAU DE SIMILARIDADE DOS COMPOSTOS NAS MATRIZES
ESTUDADAS OBTIDOS A PARTIR DA BIBLIOTECA DO GC-MS.**

Composto	Matriz		
	Alface	Pimentão	Tomate
Metamidofós	96 %	98 %	97 %
Etoprofós	98 %	98 %	99 %
Dimetoato	98 %	98 %	99 %
Malationa	98 %	98 %	99 %
Clorpirifós	97 %	97 %	96 %
Fentoato	99 %	99 %	98 %
Fitol	---	95 %	---
α-Endossulfan	96 %	96 %	97 %
Profenofós	99 %	99 %	98 %
β-endossulfan	96 %	96 %	95 %
Etiona	98 %	99 %	98 %
Triazofós	99 %	99 %	96 %

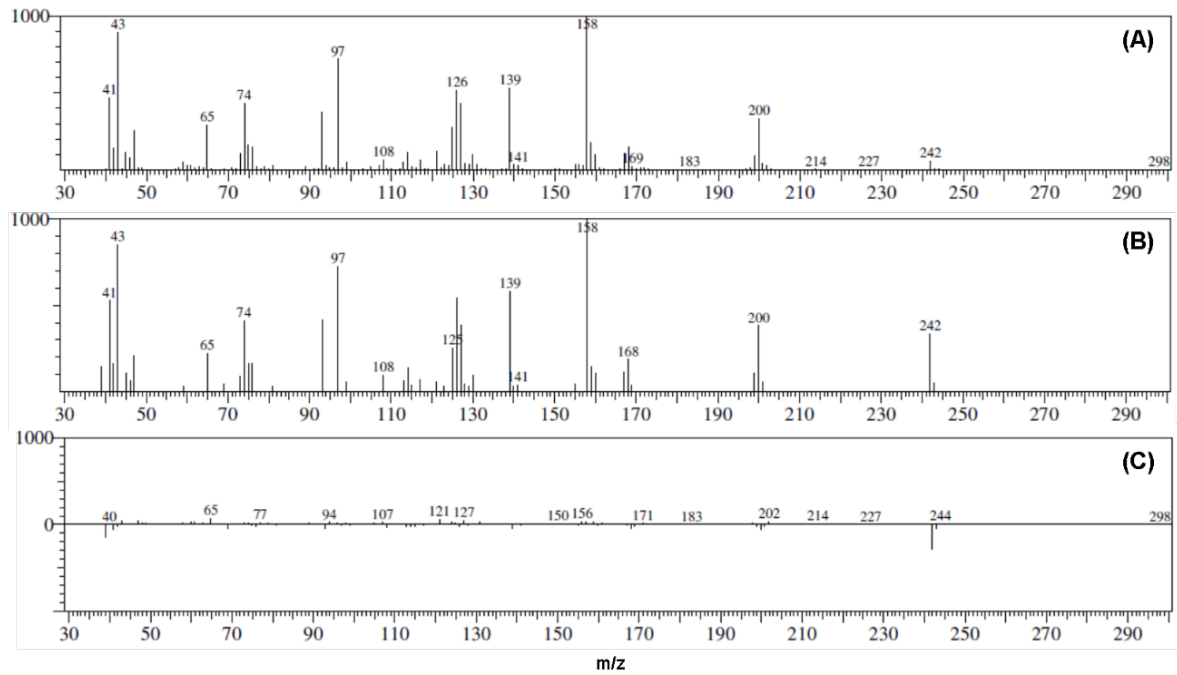
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO C - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O METAMIDOFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



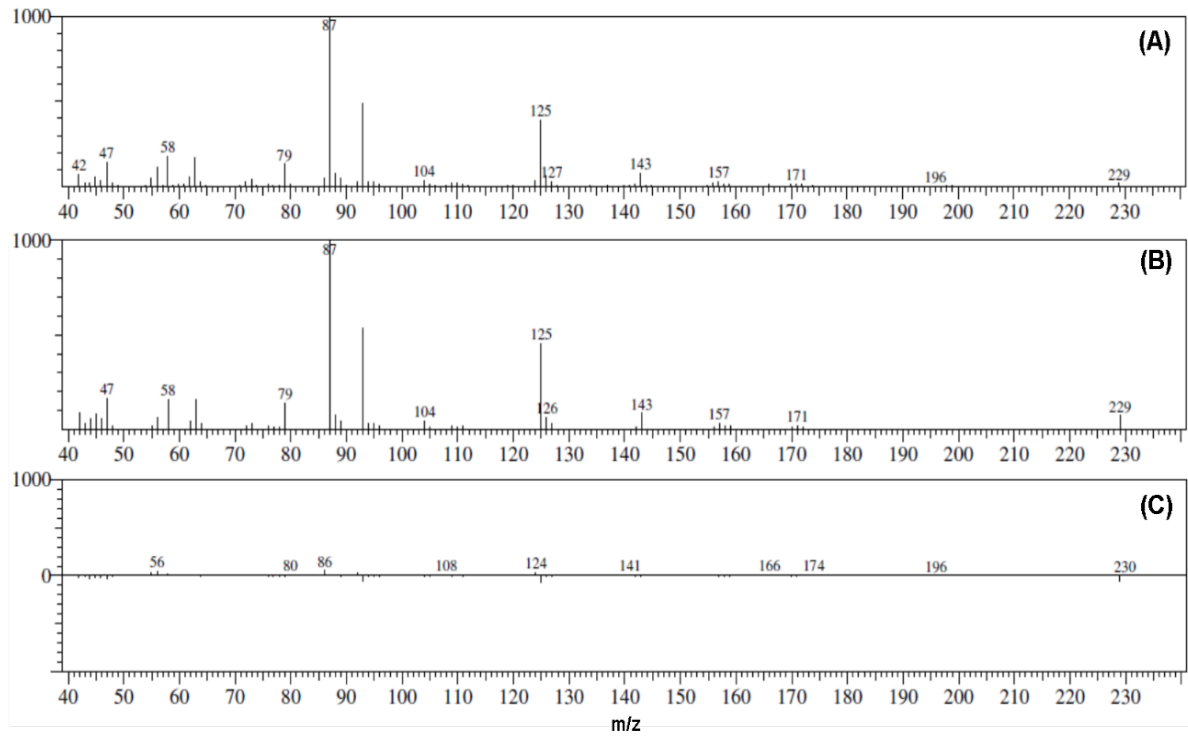
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO D - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O ETOPROFÓO (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



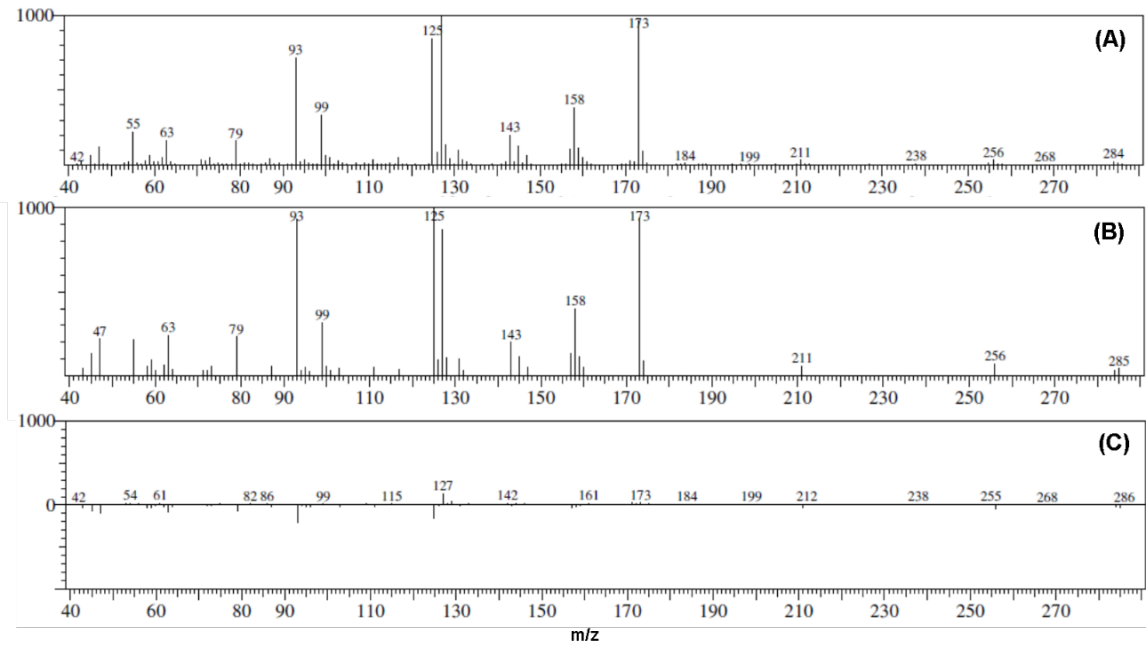
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO E - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O DIMETOATO (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



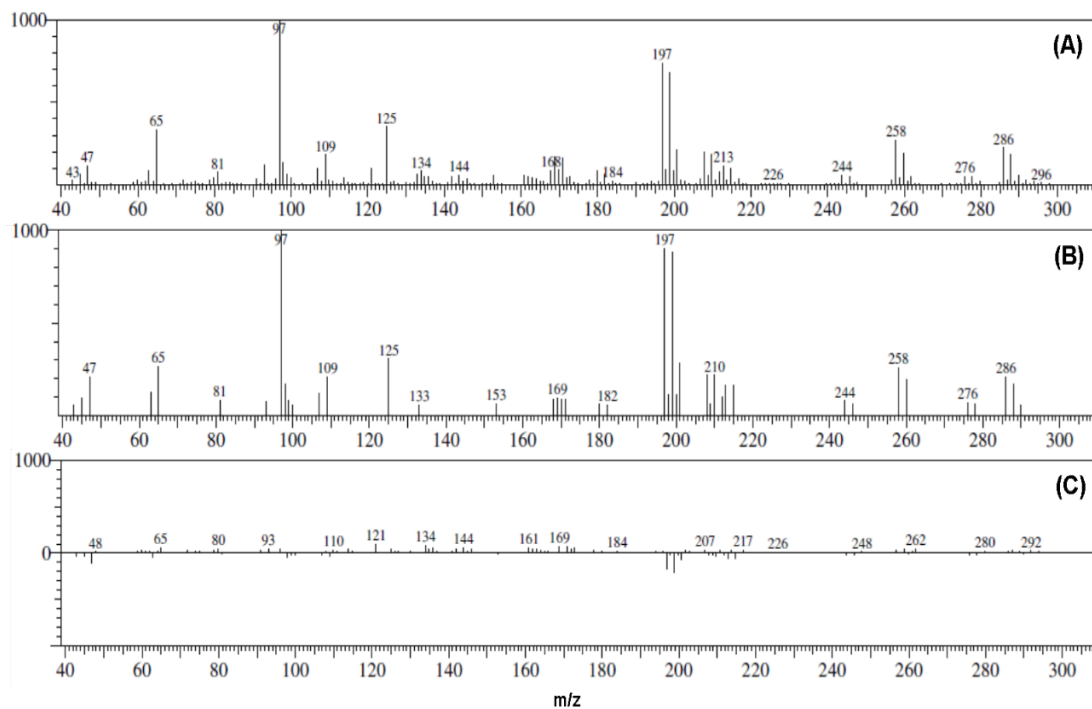
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO F - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA A MALATIONA (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



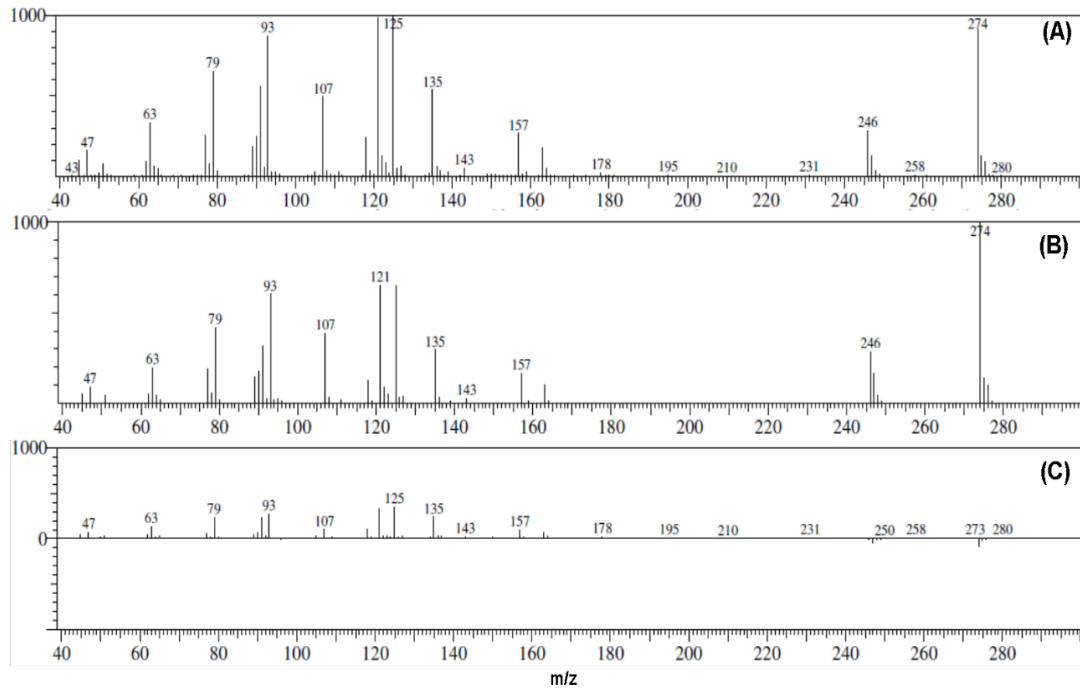
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO G - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O CLORPIRIFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



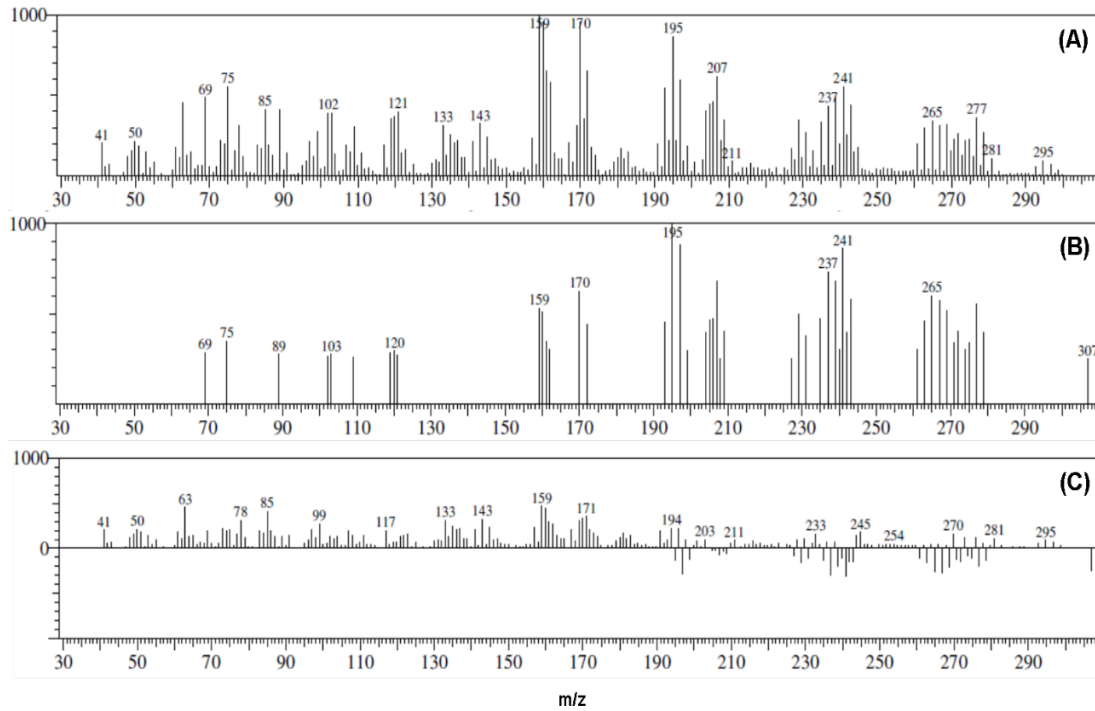
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO H - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O FENTOATO (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



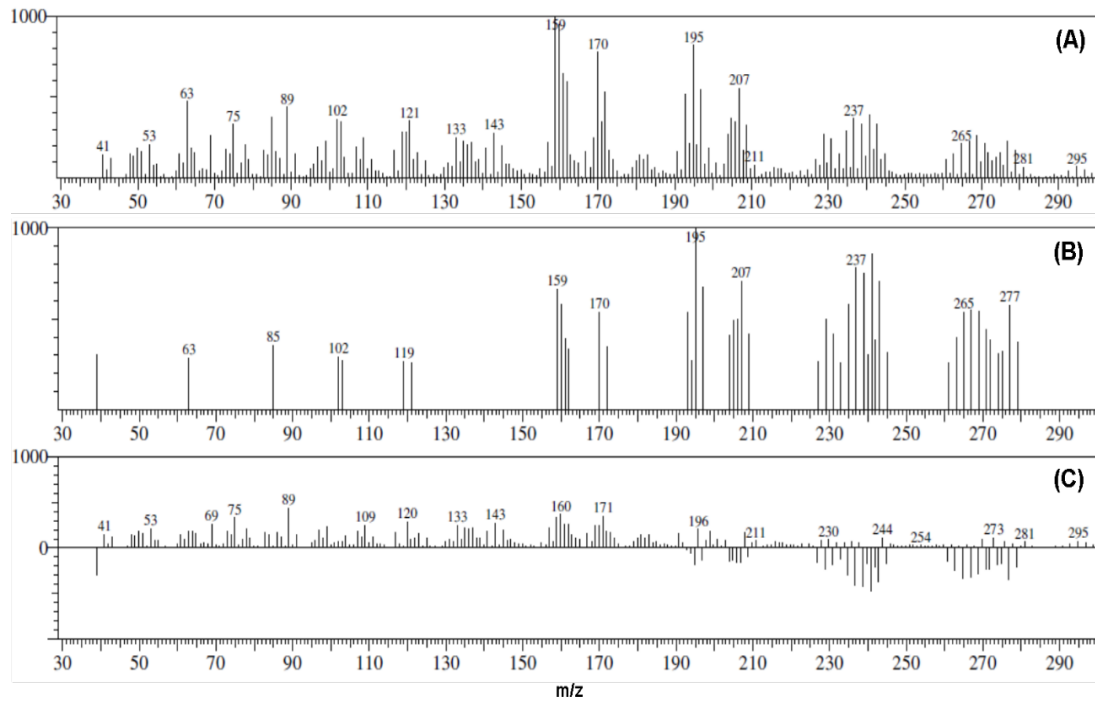
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO I - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O α -ENDOSULFAN (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



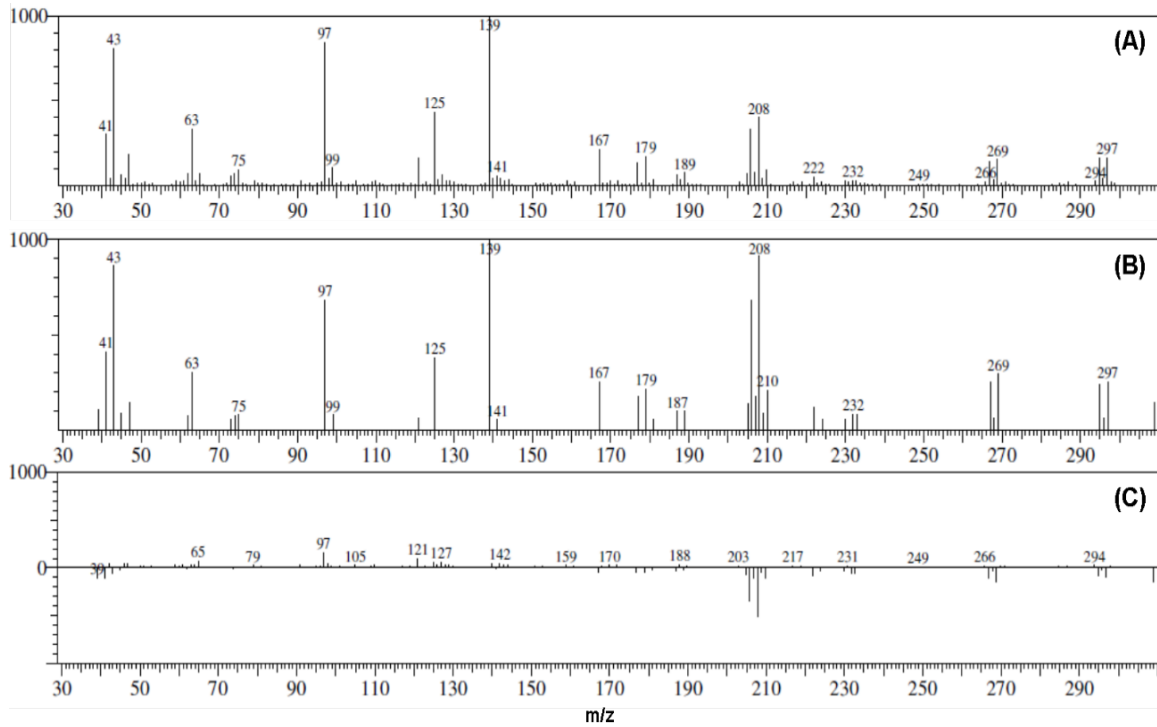
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO J - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O β -ENDOSULFAN (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



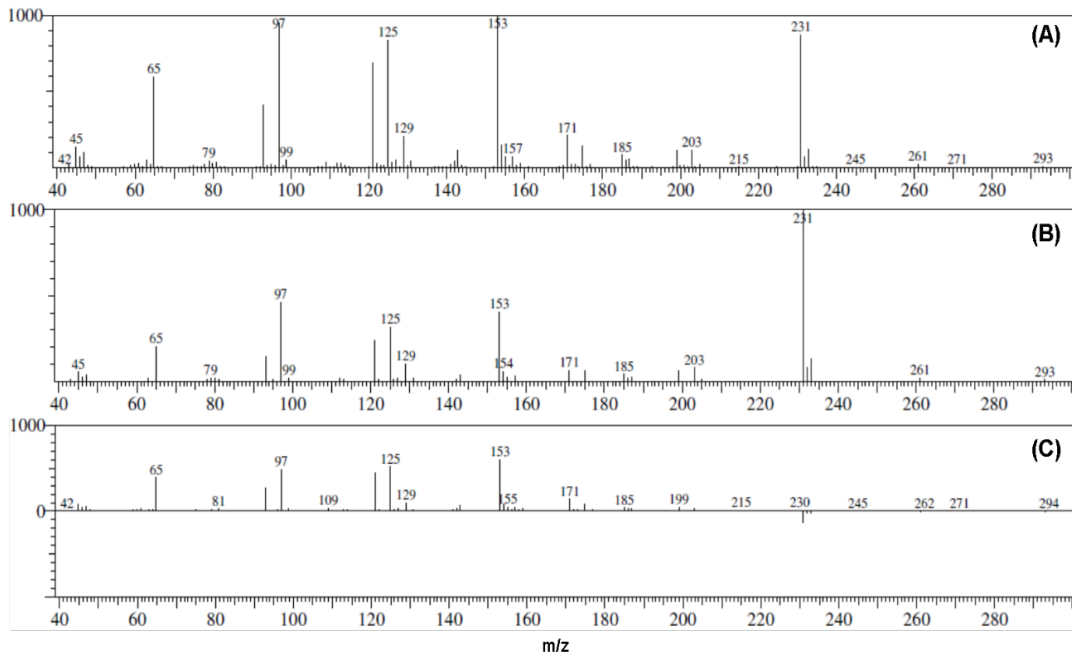
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO K - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O PROFENOFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



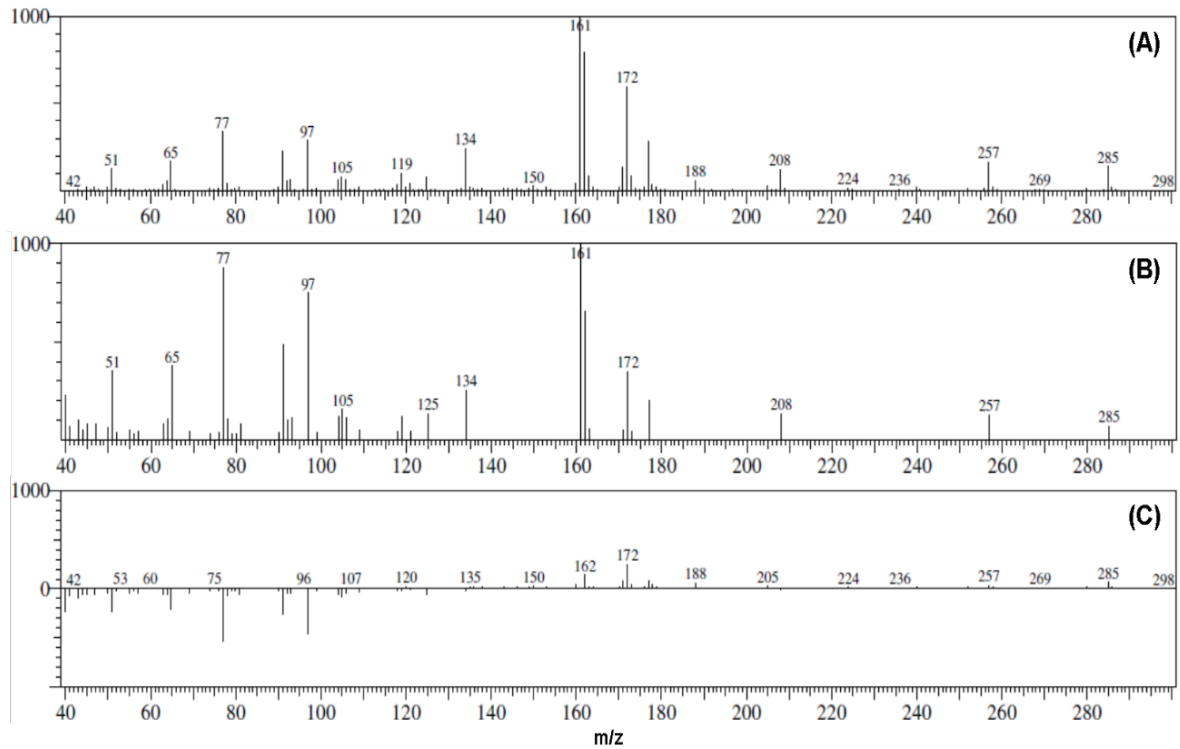
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO L - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA A ETIONA (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



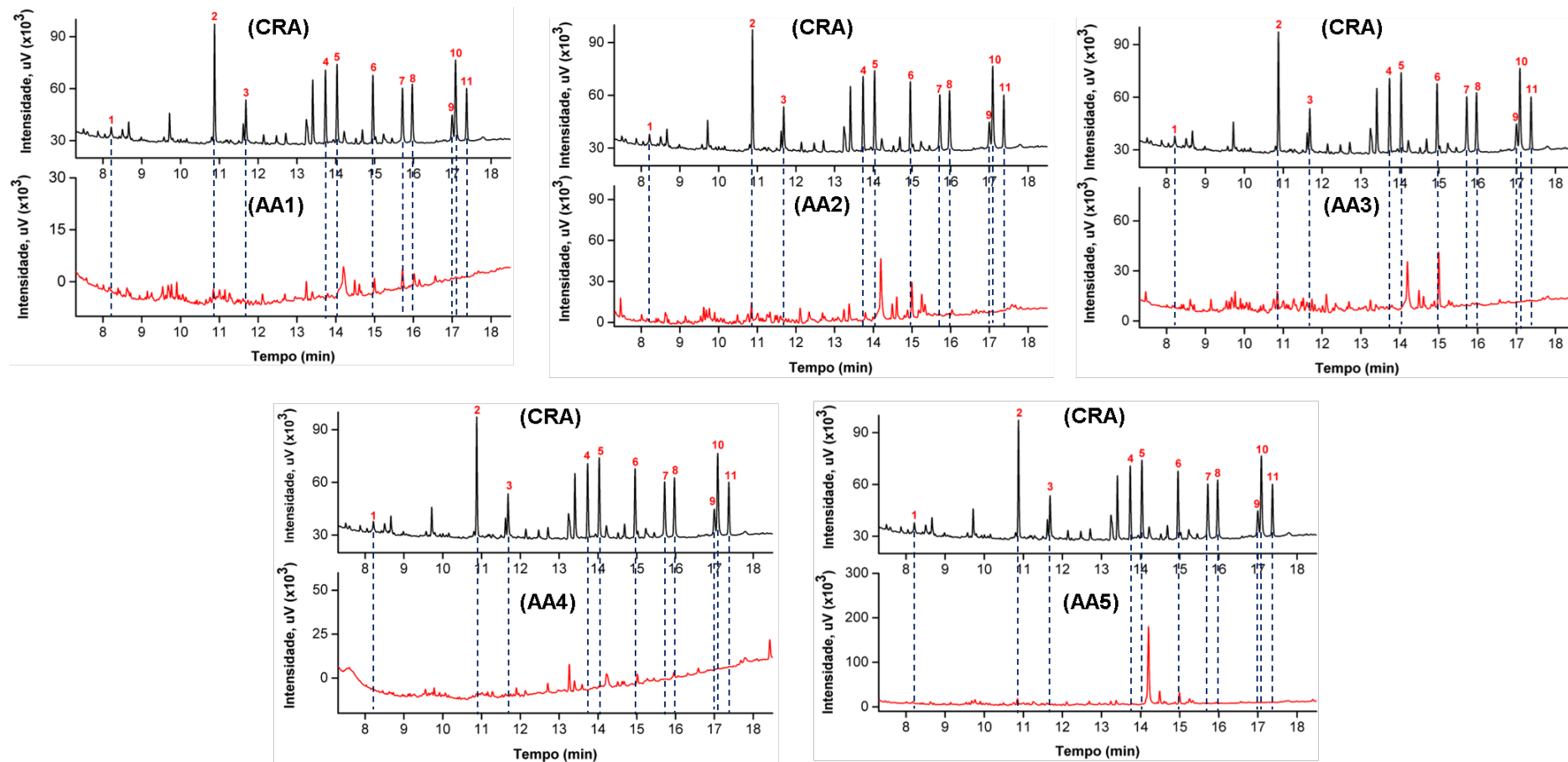
Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO M - ESPECTRO DE MASSA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA O TRIAZOFÓS (A); ESPECTRO DE MASSA DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO (B) E EM C, ESPECTRO SUBTRAÍDO (A-B).



Fonte: Elaborada pela autora

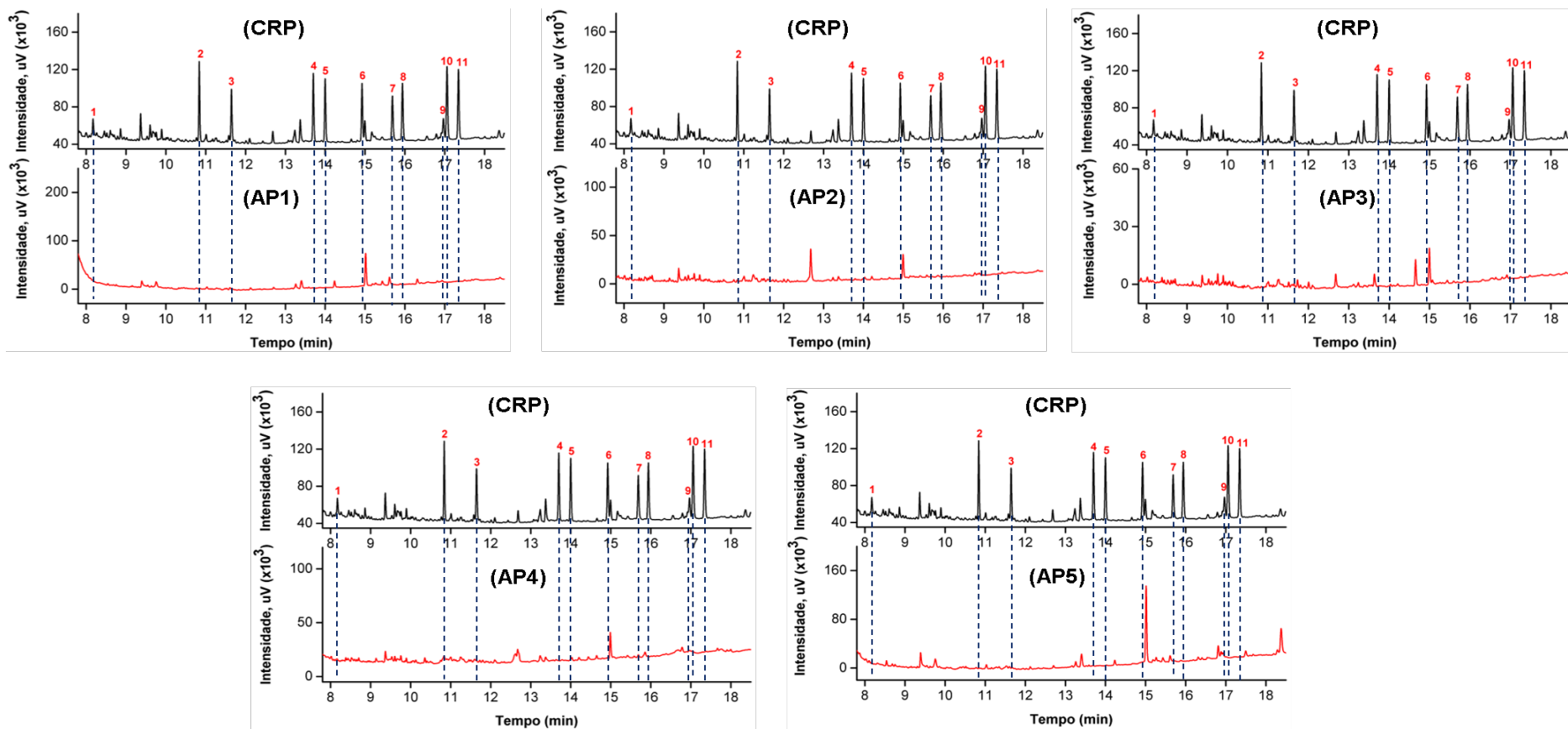
ANEXO N - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS REAIS DE ALFACE EM COMPARAÇÃO COM UM CROMATOGRAMA DE REFERÊNCIA.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: CRA: Cromatograma de referência dos padrões no extrato do alface; AA1 a AA5: amostras de alface obtidas em cinco diferentes pontos de coleta. Metamidofós (1); etoprosfós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endossulfan (7); profenofós (8); β -endossulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).

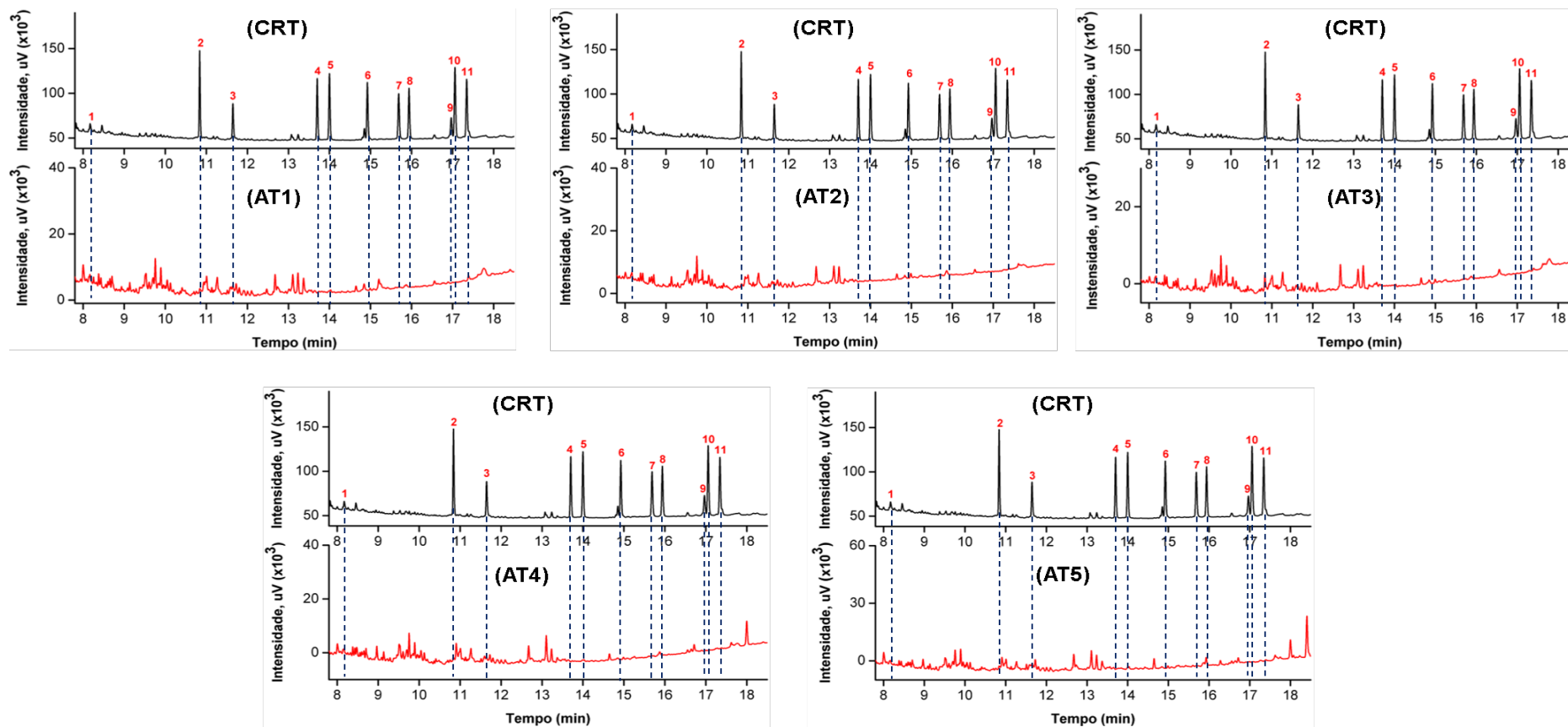
ANEXO O - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS REAIS DE PIMENTÃO EM COMPARAÇÃO COM UM CROMATOGRAMA DE REFERÊNCIA.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: CRP: Cromatograma de referência dos padrões no extrato do pimentão; AP1 a AP5: amostras de pimentão obtidas em cinco diferentes pontos de coleta. Metamidofós (1); etoprotófos (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α -endossulfan (7); profenofós (8); β -endossulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).

ANEXO P - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS REAIS DE TOMATE EM COMPARAÇÃO COM UM CROMATOGRAMA DE REFERÊNCIA.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: CRT: Cromatograma de referência dos padrões no extrato do tomate; AT1 a AT5: amostras de tomate obtidas em cinco diferentes pontos de coleta. Metamidofós (1); etopofós (2); dimetoato (3); malationa (4); clorpirifós (5); fentoato (6); α-endossulfan (7); profenofós (8); β-endossulfan (9); etiona (10) e triazofós (11).