

Projeto/Plano de Pesquisa submetido ao CNPq:

“Avaliação das concentrações de poluentes orgânicos oriundos da exploração e vazamentos de petróleo em amostras de água, sedimentos e organismos bentônicos”

Proponente:

Jailson Bittencourt de Andrade (Coordenador)
Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-EA)
Centro Universitário SENAI-CIMATEC
Avenida Orlando Gomes, 1845, Piatã
41.650-010, Salvador, Bahia.
Tel. 71 3879-5218 / 71 99985-8015

O presente projeto/plano de trabalho é focado no esforço de estudo e combate ao desastre com óleo no litoral Brasileiro

1 INTRODUÇÃO

A exploração de combustíveis fósseis como óleo e carvão tem alavancado o desenvolvimento econômico de muitos países. Embora tenha ocorrido um aumento no interesse de fontes de energia mais limpas nos últimos anos, o mercado global de combustíveis fósseis, como por exemplo, petróleo tem se mantido estável por mais de 25 anos, ou seja, esse tipo de combustível corresponde a 81 % do total consumido em 2014, mesmo valor do que em 1989. Após 2014, apesar da queda do consumo de petróleo de 37 % para 31 %, houve um aumento no consumo de gás natural (de 19 % a 21 %) (IEA, 2016).

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos nitrogenados e oxigenados, contendo também traços de metais (0,5 %), como Fe, Cu, etc. (ANP, 2019). Este tipo de combustível fóssil é encontrado em rochas porosas a grandes profundidades e deste modo, a exploração, transporte e vazamentos deste recurso envolve inúmeros procedimentos (perfuração, estocagem, transporte e refino) que podem levar a eventos de contaminação de diversos compartimentos ambientais. Eventualmente, vazamentos em tubulações e plantas industriais podem ocorrer, liberando uma grande quantidade de contaminantes orgânicos no ambiente aquático, solos, podendo alcançar até mesmo a atmosfera.

Os hidrocarbonetos mono-aromáticos tais como benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno (BTEX) são alguns dos principais compostos orgânicos voláteis (VOCs) encontrados nos derivados do petróleo. São compostos tóxicos e o benzeno é reconhecido como um potente carcinogênico. Uma quantidade significativa destes poluentes pode ser emitida devido a vazamentos durante a exploração de poços petrolíferos (PASCALE et al., 2018; BAIMATOVA et al., 2016) ou até mesmo em vazamentos durante o transporte marítimo. A contaminação por hidrocarbonetos de elevada massa molecular, como alcanos de cadeia longa e hidrocarbonetos policíclicos

aromáticos (HPAs) também podem ocorrer. Os HPAs são moléculas orgânicas formadas por anéis aromáticos condensados. Devido à sua aromaticidade, são altamente estáveis, tornando-se persistente no ambiente. Além disso, possuem elevado valor de Kow, sendo pouco solúveis em água (solubilidade $\leq 31 \text{ mg L}^{-1}$) (BANDOWE; MEUSEL, 2017; NCUBE et al. 2018). Devido a essas propriedades físico-químicas são altamente solúveis em substâncias apolares e de baixa polaridade, e, portanto, podem se acumular em tecidos adiposos de organismos vivos (DRWAL et al., 2019). Também podem se acumular em sedimentos, podendo ser incorporado e bioacumulado por organismos bentônicos que se beneficiam dele.

Diante do exposto, o monitoramento de contaminantes orgânicos tais como: BTEX, HPAs e derivados, e alcanos de cadeia linear, oriundos da exploração de petróleo é de extrema importância, principalmente após o vazamento de óleo na costa brasileira que impactou fortemente o litoral nordestino.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar as concentrações de compostos policíclicos aromáticos (PACs), BTEX e hidrocarbonetos no sedimento, água e biota.

2.2 Objetivo específico

- Avaliar as concentrações de BTEX em água do mar, rios, estuários, sedimento e biota por meio da técnica de headspace estático acoplado ao GC-MS.
- Avaliar as concentrações de PACs em água do mar e rios, sedimento e biota por meio da técnica de extração micro-sólido dispersiva e posterior determinação por GC-MS.
- Investigar as concentrações de PACs em água do mar e rios, sedimento e biota por meio da técnica de micro-extração em fase sólida.
- Avaliar as concentrações de hidrocarbonetos leves em água do mar, rios, estuários, sedimento e biota, empregando a técnica de GC BID.
- Empregar técnicas de estatística multivariada, como análise exploratória para avaliação dos dados obtidos das amostras.

3 METODOLOGIA

3.2 Compostos a serem determinados

Serão determinadas as concentrações dos PACs (HPAs e seus derivados nitrados e oxigenados), hidrocarbonetos mono-aromáticos voláteis como os BTEX e alcanos alifáticos. A Tabela 1 mostra em detalhes os compostos que serão determinados na execução deste projeto.

Tabela 1. Poluentes orgânicos que serão avaliados em amostras de água, sedimentos e biota.

Compostos policíclicos aromáticos		Compostos voláteis e hidrocarbonetos alifáticos
HPAs	Nitro-HPAs	BTEX
Naftaleno	1-Nitronaftaleno	Benzeno
Acenaftileno	1-Metil-4-nitronaftaleno	Tolueno
Acenafteno	2-Nitronaftaleno	Etil Benzeno
Fluoreno	2-Nitrobifenil	m-xileno
Fenantreno	1-Metil-5-nitronaftaleno	p-xileno
Antraceno	1-Metil-6-nitronaftaleno	o-xileno
Fluoranteno	2-Metil-4-nitronaftaleno	
Pireno	3-Nitrobifenil	
Criseno	4-Nitrobifenil	
Benzo[b]fluoranteno	2-Nitrofluorene	
Benzo[a]pireno	2-Nitrofenantreno	Hidrocarbonetos leves
Indeno[1,2,3,c,d]pireno	3-Nitrofenantreno	
Dibenzo[a,h]antraceno	9-Nitrofenantreno	Metano
Benzo[ghi]perileno	2-Nitroantraceno	Etano
Coroneno	9-Nitroantraceno	Propano
	2-Nitrofluoranteno	Butano
	3-Nitrofluoranteno	
Oxy-HPAs	1-Nitropireno	
1,4-Benzoquinona	2-Nitropireno	
1,4-Naftoquinona	4-Nitropireno	
1,2-Naftoquinona	7-Nitrobenzo[a]antraceno	Alcanos
9,10-Antraquinona	6-Nitrocriseno	C-8
9,10-Fenantraquinona	3-Nitrobenzantrona	C-9
Benzantrona	6-Nitrobenzo[a]pireno	C-10
	1-Nitrobenzo[e]pireno	C-11
	3-Nitrobenzo[e]pireno	C-12
HPAs sulfurados	HPAs deuterados	C-13
Benzotiofeno		C-14
3-metilbenzotiofeno	Acenaftileno-d10	C-15
Dibenzotiofeno	Fluoreno-d10	C-16
4-metildibenzotiofeno	Fenantreno-d10	C-17
4,6-dimetildibenzotiofeno	Pireno-d10	C-18
4,6-dimetildibenzotiofeno	Criseno-d10	C-19
Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno	Perileno-d10	C-20

3.1 Determinação de compostos policíclicos aromáticos (PACs) em sedimentos

As amostras de sedimentos serão coletadas em recipientes de alumínio previamente descontaminados em forno mufla a 450°C por 5 h. As amostras serão acondicionadas em freezer a -21°C até a etapa de tratamento das amostras. Na etapa de preparo das amostras, o sedimento será liofilizado empregando-se um liofilizador SL-404 (Solab, Brasil) por 24-48h e em seguida, triturado em um moinho de bolas CE-490 (Cienlab, Brasil) para redução do tamanho de partículas. A extração dos PACs será conduzida empregando-se a metodologia desenvolvida por Santos, Santos e De Andrade (2018). Simplificadamente, uma massa de aproximadamente 25 mg da amostra de sedimento seca e triturada será pesada diretamente nos dispositivos de extração (Whatmann Mini™ UniPrep Filters without syringe, Whatmann, US). Em seguida, serão adicionados padrões *surrogates* deuterados (acenaftileno-d10, flureno-d10, pireno-d10, criseno-d12 e perileno d-12) para controle analítico. Aproximadamente 500 µL de uma mistura 18 % acetonitrila em diclorometano será adicionada a amostra. O dispositivo de extração será fechado com o plug contendo membrana filtrante e em seguida, submetido a extração assistida por ultrassom por 23 minutos. Após esse período, a amostra será instantaneamente filtrada no próprio dispositivo e o volume de 1,00 µL do extrato será injetado no GC-MS. Para identificação, separação e quantificação dos PACs, será empregado um GC-MS QP-2010 plus (Shimadzu, Japão), equipado com amostrador automático Shimadzu 5000 (Shimadzu, Japão) e coluna de baixa polaridade Rtx 5-MS (30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm) com fase estacionária composta por 5 % difenil e 95 % dimetilpolisiloxano. Os detalhes do procedimento podem ser verificados no artigo: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.022>.

3.2 Determinação de compostos policíclicos aromáticos (PACs) em amostras de água

As amostras para determinação de PACs serão coletadas em frascos âmbar de 1 L previamente descontaminados de acordo com o EPA Method 610 para análise de HPAs (EPA, 1984). Após coleta, os frascos contendo as amostras serão acondicionados em caixa térmica com bolsas de gelo, e transportadas até o laboratório. As amostras serão filtradas no mesmo dia, empregando filtro de quartzo previamente calcinado em mufla (650 °C por 6h) e sistema de filtração a vácuo do tipo Millipore. As amostras filtradas serão acondicionadas em refrigerador por no máximo 14 dias a 4-6 °C. A extração/preconcentração dos PACs nas amostras de água será conduzida conforme procedimento de extração micro-sólido dispersiva desenvolvido por Nascimento, Da Rocha e De Andrade (2019). Brevemente, um volume de 250 mL previamente enriquecida com padrões *surrogate* deuterados (acenaftileno-d10, flureno-d10, pireno-d10, criseno-d12 e perileno d-12) será transferida para o dispositivo cilíndrico de extração (volume máximo de 300 mL), contendo 100 mg de C-18 e 1 mL de 2-propanol como solvente dispersor. O dispositivo extrator será fechado e submetido a agitação em vortex por 32 minutos. Em seguida, o adsorvente será coletado mediante a filtração em um sistema de vácuo e transferido para o dispositivo de microextração Whatman Mini Unipred G2, com câmara de vidro borossilicato previamente calcinada em mufla. Os analitos serão dessorvidos utilizando-se 500 µL de *n*-hexano e sonicação em banho de ultrassom por 20 minutos. Após o período de sonicação, o extrato será filtrado instantaneamente no próprio dispositivo e diretamente injetado no GC-MS QP 2010-Ultra. Detalhes do procedimento

podem ser verificados nos artigos: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.012>
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.061>

3.3 Determinação de PACs em organismos marinhos.

Serão determinados os compostos policíclicos aromáticos, incluindo os potentes mutagênicos e carcinogênicos 3-nitrobenzantrona e benzantrona em organismos marinhos. As amostras de organismos marinhos serão coletadas e em seguida, congeladas a $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ em freezer. Posteriormente, as amostras serão liofilizadas e trituradas. Os PACs serão extraídos empregando-se as condições já descritas na seção 1 e analisados de acordo com metodologia analítica previamente desenvolvida e que está em fase de publicação (*Occurrence of 3-nitrobenzanthrone and other powerful mutagenic polycyclic aromatic compounds in living organisms: polychaetes*) M.C.R. Sola, A.G. Santos, S.T. Martinez, M. M. Nascimento, G. O. da Rocha, J. B. de Andrade, Submetido, 2019).

3.4 Determinação de BTEX em água por *headspace* estático.

Para avaliação de compostos voláteis como os BTEX (benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno), as amostras serão coletadas em vials de *headspace* de 40 mL contendo 2 mL de HCl 1:1 (v/v). Em seguida, os vials serão acondicionados em caixas térmicas contendo bolsas de gelo e transportados para o laboratório, onde serão mantidas sob refrigeração ($4\text{--}6\text{ }^{\circ}\text{C}$) por no máximo 14 dias. Uma alíquota de 10 mL de água será transferida para frascos *headspace* de 22 mL contendo 3 g de NaCl. Os frascos serão vedados com tampa rosqueável de metal contendo septo de silicone. Os BTEX serão extraídos usando o amostrador automático Shimadzu 5000 com sistema Combi Pal. As condições de extração serão: temperatura do bloco de aquecimento $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo de aquecimento 25 min. Um volume de 250 μL da amostra será injetado no GC-MS QP 2010 Plus, através de uma seringa do tipo Gastight de 2,5 mL (Hamilton, USA). Os compostos serão separados usando a seguinte programação de temperatura: rampa de aquecimento iniciando-se a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 minutos, aumentando-se até $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma taxa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e finalmente, elevando-se para $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo-se nessa temperatura por 30 segundos. A temperatura do injetor será fixada em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura da fonte de ions e interface será mantida a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essas condições foram obtidas usando algumas condições já publicadas na literatura com algumas modificações.

3.5 Determinação de BTEX em sedimento e biota por *headspace* estático.

As concentrações de BTEX serão determinadas em amostras de sedimentos e biota empregando-se as condições de extração descritas no método EPA Method 8265 (EPA, 2002). Brevemente, aproximadamente 5 g da amostra de sedimento previamente liofilizada e triturada será transferida para *vials headspace* de 22 mL. Em seguida, 10 mL de metanol (grau HPLC) será adicionado a amostra. O *vial* será fechado com tampa rosqueável contendo septo de silicone e em seguida, a amostra será submetida a agitação em vortex por 1 min. Uma alíquota de 200 μL do extrato será transferida para outro *vial headspace* contendo 10 mL de água ultrapura. O *vial* será vedado com tampa e septo de silicone e em seguida, levado para extração empregando os parâmetros instrumentais descritos no seção 3. Para amostras de biota aquática, será utilizada uma massa de 0,5 – 1,0 g da amostra liofilizada e triturada. Em seguida, serão empregados os

mesmos procedimentos descritos para amostras de sedimentos (*De Andrade, Pereira, Oliveira, Energy Sources, 1998*).

3.6 Determinação hidrocarbonetos leves e BTEX em amostras de ar, água, biota e sedimentos empregando GC BID-MS.

Hidrocarbonetos leves como metano, etano, propano, butano e pentano, além dos BTEX também serão determinados usando cromatografia a gás com sistema de detecção de barreira e descarga (BID), o qual emprega um plasma de hélio altamente energético (17,7 eV), que permite a ionização de todos os compostos, exceto o neônio, permitindo assim elevado nível de sensibilidade. Os gases leves serão injetados por meio de um sistema de válvulas com loop de 250 μL (*De Andrade, Pereira, Oliveira, Energy Sources, 1998*). Os BTEX serão analisados empregando-se os procedimentos e parâmetros descritos na seção 3. A identidade dos compostos poderão ser confirmadas com auxílio do espectrômetro de massas QP2020 (Shimadzu, Japão).

3.7 Determinação de n-alcenos em amostras de água, sedimento e biota.

Alcanos de cadeia linear (C8-C20) serão determinados em amostras de água, sedimento e biota empregando-se um GC-MS QP 2010-plus, conforme descrito na seção 3. Os compostos serão separados de acordo com a seguinte programação de temperatura: temperatura inicial de 40 $^{\circ}\text{C}$, mantendo-se nessa temperatura por 2 minutos, aumentando-se para 100 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e finalmente, elevando-se a 250 $^{\circ}\text{C}$ a 7 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura do injetor será mantida a 300 $^{\circ}\text{C}$. 1 μL da amostra será injetado em modo splitless com Split de 1:100 e vazão do gás de arraste de 1,23 mL min^{-1} . A aquisição de dados será realizada em modo Scan na faixa de massas de 50 – 500 a.m.u. Um cromatograma de uma solução padrão 1 mg L^{-1} é mostrada na Figura 1.

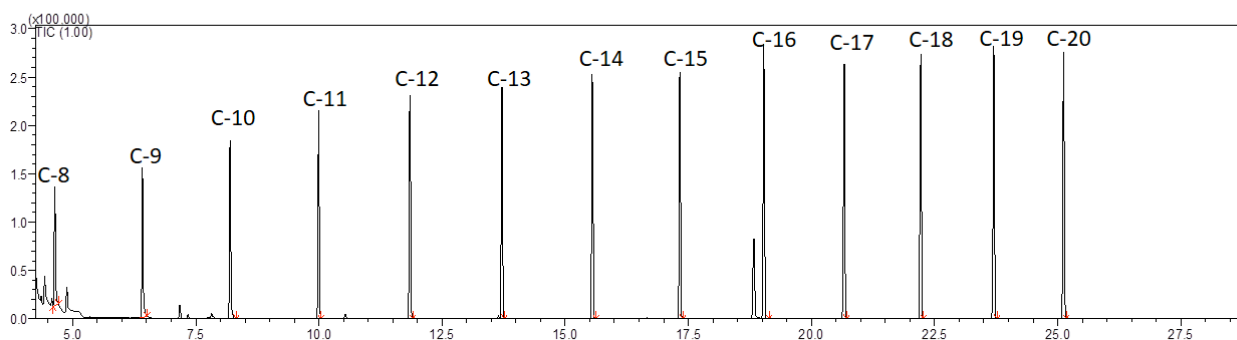


Figura 1. Cromatograma de ions totais dos n-alcenos (C8-C20) analisados por GC-MS. Os picos foram obtidos a partir da injeção de uma solução mista na concentração final de 1 mg L^{-1} .

As metodologias descritas acima estão em operação na análise de águas, sedimentos e organismos bentônicos. No momento, estamos desenvolvendo metodologias para o estudo de peixes e bivalves.

4 EQUIPE EXECUTORA

Nome	Titulação	Filiação	CPF	Função
Jailson de Andrade http://lattes.cnpq.br/4049958660392553	Doutorado	UFBA/SEN AI-CIMATEC	056036415-68	Coordenador INCT-EA
Leonardo Sena http://lattes.cnpq.br/5061261000226463	Doutorado	UFBA	671080595-68	Vice-Coordenador INCT-EA
Pedro Afonso Pereira http://lattes.cnpq.br/4472056042009533	Doutorado	UFBA	532242307-97	Coordenador-Operacional
Jeancarlo dos Anjos http://lattes.cnpq.br/9277079279964910	Doutorado	SENAI-CIMATEC	70513006110	Vice-Coordenador-Operacional
Elizabete Machado http://lattes.cnpq.br/4472056042009533	Doutorado	UFBA	824972220-53	Pesquisador
Lilian Guarieiro http://lattes.cnpq.br/5635972225700254	Doutorado	SENAI-CIMATEC	040720076-25	Pesquisador
Wilson Araújo Lopes http://lattes.cnpq.br/0954702216542832	Doutorado	UFBA	061515585-53	Pesquisador
Bolsistas do CNPq	3 DTI-A e 2 DTI-B	UFBA e SENAI-CIMATEC		Pesquisadores

5 CRONOGRAMA

Atividade (trimestres)	1T	3T	5T	6T
Amostragem: coleta de amostras de água, sedimento e biota	x	x	x	X
Análise das amostras: determinação de PACs, BTEX e hidrocarbonetos	x	x	x	x
Elaboração de relatórios		x	x	x
Divulgar resultados			x	x

6 ORÇAMENTO

Item	Unidade	Valor individual	Valor total (R\$)
Bolsas de DTI A	3	48.000,00	144.000,00
Bolsas de DT1 B	2	36.000,00	72.000,00
Diárias Campo	40	320,00	12.800,00
Diárias Nacionais*	50	320,00	16.000,00
Passagens Nacionais*	20	2.000,00	40.000,00
TOTAL			R\$ 284.800,00

* Participação em reuniões de articulação dos GT e intercambio de Pesquisadores e/ou Estudantes

7 INFRAESTRUTURA DISPONÍVEL

Toda infraestrutura para realização deste projeto encontra-se disponível no **SENAI-CIMATEC (unidade de Pituaçu, Salvador-BA)** e nos **Laboratórios 11 e 12 do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm)** Prédio 1. O Laboratório 11 do CIEnAm 1 possui equipamentos de médio porte para o processamento das amostras, tais como: liofilizador SL-404 (Solab, Brasil) e moinho de bolas CE-490 (Cienlab, Brasil), além de banho de ultrassom para extrações químicas envolvendo sonicação e balança analítica de elevada precisão (0,1 mg) para pesagem das amostras. No laboratório 12 do CIEnAm 1, serão realizadas as análises cromatográficas de água e *headspace*, utilizando GC-MS QP2010-Plus com amostrador Shimadzu 5000 e sistema Combi Pal, GC-MS QP 2010-Ultra com amostrador automático AOC 5i+s e o novo GC-MS QP2020, que conta com detector BID, amostrador automático para injeção de amostras líquidas e válvula para injeção de gases. As amostras de sedimento serão, após processamento inicial, analisadas no laboratório de caracterizações químicas. Este laboratório possui toda infraestrutura necessária para as análises das amostras, oferecendo equipamentos como o cromatógrafo a gás GC-MS QP-2010-Ultra, com amostrador automático AOC 5i+s, HPLC Prominence Shimadzu com detector DAD, além de equipamentos de pequeno porte necessários para preparo/adequação das amostras e preparo de padrões e complexos em pesquisa pura e aplicada.

As atividades dos Bolsistas solicitados nesta proposta serão desenvolvidas nos Laboratórios da UFBA e do SENAI-CIMATEC.

O INCT-EA, além das suas atividades em andamento, compromete-se receber técnicos, estudantes e professores para estágios/treinamentos nas técnicas analíticas utilizadas na análise das amostras registradas nesta proposta. Adicionalmente, poderemos receber amostras para a realização de análises, de acordo com contatos prévios, que tenham sido coletadas e acondicionadas de acordo com os protocolos exigidos. As informações estarão disponíveis na HP do INCT EA (www.inct.cienam.ufba.br).

As amostras de sedimento poderão ser recebidas assim que os bolsistas estiverem em atividade. Após a análise de 500 amostras será verificada a necessidade, ou não, de continuar analisando amostras de determinado(s) local(ais). Este procedimento será revisitado continuamente

As amostras de água peixes e bivalves poderão começar ser recebidas três meses após os bolsistas iniciarem as suas atividades. No caso de organismos bentônicos, será necessário discutir caso-a-caso com as(os) responsáveis pela demanda.

7 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/petroleo>>. Acessado em 22 nov. 2019.

BAIMATOVA, N. et al. Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS. *Talanta*, v. 154, p. 46–52, 2016.

BANDOWE, B. A. M.; MEUSEL, N. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review, **Science of the Total Environment**, v. 581-582, p. 237-257.

DE ANDRADE, J. B.; PEREIRA, P. A. P.; OLIVEIRA, C. S. L. Determination of volatile organic compounds in groundwater by GC: Comparison between headspace and purge and trap, **Energy Sources**, v. 2, p. 497-504, 1998.

DRWAL, E. et al. Review: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—Action on placental function and health risks in future life of newborn, **Toxicology**, v. 411, p. 133-142.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Energy and Air Pollution, disponível em: <<https://webstore.iea.org/download/summary/343?fileName=English-WEO-Air-Pollution-ES.pdf>>. Acessado em 22 nov. 2019.

NASCIMENTO M.M., DA ROCHA, G.O., DE ANDRADE J.B., Simple and effective dispersive micro-solid phase extraction procedure for simultaneous determination of polycyclic aromatic compounds in fresh and marine water, **Talanta** 204 (2019) 776–791.

NCUBE, S. et al. Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solution, **Trends in Analytical Chemistry-TrAc**, v. 99, 101-116, 2018.

PASCALE, R. 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, **Journal of Chromatography A**, v. 1548, p. 10–18, 2018.

SANTOS, A. G.; ROCHA, G. O.; DE ANDRADE J. B.. Occurrence of the Potent Mutagens 2- Nitrobenzanthrone and 3-Nitrobenzanthrone in Fine Airborne Particles. **Sci. Rep.** 2019, 9, 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37186-2>.

SANTOS, L. O.; SANTOS, A. G.; DE ANDRADE, J. B. Methodology to examine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) nitrated PAHs and oxygenated PAHs in sediments of the Paraguaçu River (Bahia, Brazil), **Marine Pollution Bulletin**, v. 136, p. 248-256, 2018.

SANTOS, L. O., DOS ANJOS, J. P., FERREIRA, S.L.C., DE ANDRADE, J.B. Simultaneous determination of PAHS, nitro-PAHS and quinones in surface and groundwater samples using SDME/GC-MS, **Microchemical Journal** 133 (2017) 431–440, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.012>