



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA  
EFICIÊNCIA NA INVESTIGAÇÃO DE HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM TESTEMUNHOS  
SEDIMENTARES**

**Dissertação apresentada por:**

**CAMILA DO CARMO PEREIRA EVANGELISTA**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silvia Keiko Kawakami (UFPA)**

---

**BELÉM**

**2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

---

Evangelista, Camila do Carmo Pereira, 1982-  
Aplicação da cromatografia líquida de alta  
eficiência na investigação de hidrocarbonetos  
policíclicos aromáticos em testemunhos  
sedimentares / Camila do Carmo Pereira  
Evangelista. - 2013.

Orientadora: Silvia Keiko Kawakami.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal  
do Pará, Instituto de Geociências, Programa de  
Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém,  
2013.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos -  
Análise. 2. Sedimentos (Geologia) - Tucunduba,  
Igarapé (PA) - Análises. I. Título.

CDD 22. ed. 547.61

---



**Universidade Federal do Pará**  
**Instituto de Geociências**  
**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA  
EFICIÊNCIA NA INVESTIGAÇÃO DE HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM TESTEMUNHOS  
SEDIMENTARES**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

**CAMILA DO CARMO PEREIRA EVANGELISTA**

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de  
GEOLOGIA**

**Data de Aprovação: 31 / 07 / 2013**

**Banca Examinadora:**

Prof.<sup>ª</sup> Silvia Keiko Kawakami  
(Orientadora-UFPA)

Prof.<sup>ª</sup> Eliete Zanardi-Lamarido  
(Membro-UFPE)

Prof. José Augusto Martins Corrêa  
(Membro-UFPA)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Ricardo e Carmen, às minhas irmãs Carla e Cássia, e ao meu amado sobrinho Ricardo Neto que sempre me incentivaram a tentar concretizar meus sonhos. Ao meu marido Ewerton, seu carinho e amor foram meu norte nesta caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, e a todas as Entidades superiores, pela permissão concedida para que eu chegasse até aqui, auxílio e apoio em todos os momentos.

Ao PPGG, à CAPES e ao CNPQ, pela oportunidade de dar prosseguimento e aprofundamento nos estudos e pelo apoio financeiro.

Agradeço à minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Silvia Keiko Kawakami, pela oportunidade oferecida, por ter acreditado na minha capacidade, por todas as discussões e ensinamentos pertinentes ao tema deste trabalho, e principalmente obrigada pela amizade.

Ao Prof. José Augusto M. Corrêa por permitir que eu utilizasse o Laboratório de Cromatografia para realização das análises, pelo incentivo e credibilidade.

Agradeço ao Prof. Marcelo Cohen pela sua solicitude, mesmo não tendo obrigações com o andamento do meu trabalho, os seus equipamentos (difratômetro, estufa, centrífuga, ultra-som) foram imprescindíveis para a realização das minhas análises.

Aos professores do PPGG por todos os ensinamentos repassados, em especial à Prof<sup>a</sup>. Vanda Lemos.

À minha família, a qual eu sou grata diariamente, agradeço por ter a mãe que tenho; foi ela a reponsável pelo meu caráter e honestidade. Ao meu marido, meu amigo para todas as horas, obrigada amor por tudo!

Aos amigos que conquistei durante o mestrado: Cláudia, Diomar, Maridalva, Maués, Mônia e Thiago pela amizade, e por estarem presentes até nos momentos mais difíceis.

Obrigada aos meninos de oceanografia: Fábio, Karina, Leonardo, Marina. E a todos que de qualquer maneira contribuíram para o fechamento deste ciclo.

## RESUMO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos originários de fontes naturais e antrópicas e, por apresentarem potencial carcinogênico e mutagênico, são considerados poluentes prioritários por agências ambientais. Desta forma, métodos analíticos para investigação de tais compostos que sejam rápidos e de baixo custo são de relevância considerável para o monitoramento ambiental. O presente trabalho teve como objetivos otimizar um método analítico para HPAs utilizando cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD) e aplicar em testemunho sedimentar de região estuarina. Para otimização e avaliação do método, uma coluna sedimentar de 46 cm de comprimento foi coletada na foz do Rio Tucunduba (Belém, Pará) e seccionada em porções de 2 cm (subamostras). Após secagem, 30 g de cada porção foram extraídos com mistura de diclorometano em acetona (1:1) em ultrassom por 40 min. Os extratos obtidos foram centrifugados, purificados em sílica-gel, adaptação em funil necessária principalmente para reter partículas finas, e em seguida concentrados em rotaevaporador à vácuo e, por fim, filtrados com membrana de nylon 0,22  $\mu\text{m}$  antes da injeção no HPLC. Amostras fortificadas com padrões analíticos de 16 HPAs e brancos também foram processados da mesma maneira. Um conjunto de parâmetros para validação do método foi investigado e observou-se: (1) boa linearidade: as curvas de calibração (analíticas) apresentaram coeficientes de correlação elevadas; (2) precisão adequada: obteve-se desvio padrão relativo dentro do aceitável, sendo o mínimo de 2,1% para acenaftileno e máximo de 19,7% para o fluoranteno; (3) limites de detecção baixos: entre 0,004 a 1,085  $\text{ng g}^{-1}$ , viabilizando análises em concentrações reais in situ; (4) recuperação adequada para traços: sendo a mínima de 40,0% para o acenaftileno e máxima de 103,1% para o benzo(k)fluoranteno. As concentrações de HPAs totais variaram nas seções do testemunho sedimentar entre 60,77 - 783,3  $\text{ng g}^{-1}$  de sedimento seco. O método otimizado mostrou-se vantajoso com relação aos tradicionais que utilizam extrator soxhlet e colunas de adsorventes para purificação de extratos por minimizar o tempo de extração e reduzir custos com uso de volumes menores de solventes para purificação do extrato. A limitação do método, porém, foi a coeluição do criseno e do benzo(a)antraceno e a sobreposição do fluoreno e acenafteno, além da quantificação benzo(g,h,i)perileno. Essa limitação provavelmente está associada à eficiência da coluna cromatográfica disponível para a análise, que é para aplicação geral. O método mostrou-se aplicável a amostras estuarinas complexas e ricas em silte e argila. Razões diagnósticas de HPAs parentais indicam fontes

petrogênicas a profundidades de 24 – 26 cm, 28 – 30 cm; e fontes pirolíticas a profundidades de 6 – 8 cm, 10 – 12 cm e 14 – 16 cm respectivamente.

*Palavras-chave:* HPAs. Sedimento. HPLC. Validação. Otimização de metodologia.

## ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons are organic (PAH) compounds originated from natural or anthropogenic sources and are considered priority substances by environmental agencies because of carcinogenic and mutagenic potentials. Therefore, rapid and low cost analytical methods for these compounds are of significant relevance for environmental purposes. The present study aimed the optimization of an analytical method for PAHs using High Performance Liquid chromatography with a diode array detector (HPLC-DAD) for the application to an estuarine sediment core. For the optimization and evaluation of the method, a sedimentary column measuring 46 cm length was collected at the mouth of the Igarapé Tucunduba (Belém, Pará) and sectioned in 2 cm portions. After dryness, 30 g of each portion were extracted with a mixture of dichloromethane in acetone in ultrasound bath for 40 min. the extracts obtained were centrifuged, purified on silica gel as a clean-up adaptation mainly to retained fine particles, then concentrated using vacuum evaporator and filtered through 0,2  $\mu\text{m}$  nylon membrane before HPLC injection. Samples spiked with 16 PAH analytical standards and procedural blanks were processed on the same way. The parameters assessed showed: (1) good linearity, the calibration curves presented high correlation coefficients ; (2) adequate accuracy: relative standard deviations within acceptable values with 2,1% for acenaphthylene and maximum of 19,7% for fluoranthene; (3) low detection limits between 0,004 to 1,085  $\text{ng g}^{-1}$  which make in situ determinations feasible; (4) adequate recovery for traces with minimum of 40,0% for acenaphthylene and maximum of 103,1% for benzo(k)fluoranthene. The total PAH concentration in the sediment core ranged between 60,77 to 783,3  $\text{ng g}^{-1}$  dry sediment. The optimized method showed advantages over the traditional methods based on soxhlet extractions and clean up adsorption columns in terms of time of analysis and reduced costs with the use of smaller amounts of solvents. The limitation, however, was de coelution of some compounds, which is probably due to the low efficiency of the chromatographic column that was available at the time of the analysis. The method was applicable to estuarine complex samples, rich in silt and clay. Diagnostic ratios using parental PAHs indicated petrogenic sources at 24 - 26 cm and 28 – 30 cm depth; and pirolitics sources at 6 - 8 cm, 10 - 12 cm , and 14 - 16 cm respectively.

*Keywords:* PAHs. Sediment. HPLC. Validation. Optimization methodology.