Universidad Industrial de Santander

Boletín de Geología
Vol. 36, N° 1, enero-junio de 2014

ISSN: 0120-0283
URL: boletindegeologia.uis.edu.co

APLICACIÓN DEL MÉTODO DE DISPERSIÓN DE MATRIZ EN FASE SÓLIDA AL AISLAMIENTO DE HIDROCARBUROS DE ROCAS BITUMINOSAS

Elena Stashenko[1]; Jairo René Martínez[1]; Julián Castrillón[1]

Forma de citar: Stashenko, E., Martínez, J.R., y Castrillón, J. 2014. Aplicación del método de dispersión de matriz en fase sólida al aislamiento de hidrocarburos de rocas bituminosas. Boletín de Geología, 36(1): 29-35.

RESUMEN

Se realizó la comparación de tres técnicas diferentes para el aislamiento de hidrocarburos y biomarcadores de rocas bituminosas. Las técnicas de extracción por dispersión de la matriz en fase sólida (MSPD, por sus siglas en inglés), Soxhlet y extracción sólido-líquido asistida por ultrasonido se usaron para extraer hidrocarburos de cuatro muestras de roca diferentes. La técnica MSPD permitió extraer 25% y 32% más de materia orgánica que las técnicas Soxhlet y de extracción con solvente, respectivamente. El análisis SARA mostró que los extractos obtenidos por las tres técnicas tuvieron la misma composición relativa de estas familias de hidrocarburos (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Se empleó la mezcla diclorometano-metanol (90:10 v/v) como solvente, en las tres técnicas. La extracción por MSPD requirió de cuatro a siete horas, mientras que las otras técnicas demandaron hasta 24 horas. En MSPD, utilizando los mismos implementos, se pudo incrementar cuatro veces la masa de la roca a extraer, sin alterar significativamente el rendimiento de la extracción.

Palabras Clave: Roca bituminosa, Soxhlet, ultrasonido, dispersión de matriz en fase sólida (MSPD), geoquímica.

APPLICATION OF THE MATRIX SOLID-PHASE DISPERSION METHOD TO HYDROCARBON ISOLATION FROM BITUMINOUS ROCKS

ABSTRACT

Three different techniques for hydrocarbon and biomarker isolation from bituminous rocks were compared in this work. Matrix solid phase dispersion (MSPD), Soxhlet and sonication-assisted solid-liquid extraction, were used to extract hydrocarbons from 4 different rock samples. The MSPD technique enabled the extraction of 25 and 32% more organic matter than Soxhlet and solvent extraction techniques respectively. The SARA analysis showed that the extracts obtained with these techniques had the same relative composition of these hydrocarbon families (saturated, aromatic, resins and asphalthenes). A dichloromethane:methanol (90:10 v/v) mixture was used as solvent in MSPD, which required between 4 and 7 hours, while the other techniques employed up to 24 hours. In MSPD, using the same glassware, the amount of rock can be increased by a factor of 4, without significantly affecting the extraction yield.

Keywords: Bituminous rock, Soxhlet, sonication, matrix solid phase dispersion (MSPD), geochemistry

[1] Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas, CROM-MASS, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, elena@tucan.uis.edu.co, Tel: 57 7 6454104

INTRODUCCIÓN

El análisis de la materia orgánica contenida en las rocas es trascendental para la industria del petróleo y la geoquímica, bien sea para determinar las proporciones de las familias de hidrocarburos (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, SARA) o identificar las diferentes moléculas que sirven como biomarcadores. Este análisis tiene como requisito fundamental aislar la cantidad suficiente de materia orgánica a partir de las rocas de interés. Tradicionalmente se ha empleado la extracción con solventes, por medio de la técnica Soxhlet, la cual consiste en una extracción continua, con solvente que se renueva y recircula por destilación. Alternativamente se ha empleado la extracción con solventes, asistida por ultrasonidos, que facilitan el proceso de difusión de los hidrocarburos desde sus sitios de oclusión en la roca, hasta la fase fluida constituida por el solvente. Recientemente, ha despertado interés otra técnica de extracción porque permite alcanzar mejores rendimientos que la técnica Soxhlet, en menor tiempo experimental y con bajo impacto ambiental debido a su consumo reducido de solvente. Esta es la técnica de extracción por dispersión de la matriz en fase sólida (MSPD, por sus siglas en inglés). La técnica MSPD ha encontrado aplicación en múltiples áreas de la investigación, tal como muestran Laganà y colaboradores en su revisión del tema (Laganà *et al.*, 2010), sin embargo, esta técnica no se ha usado para la extracción de hidrocarburos presentes en rocas bituminosas. En este trabajo se aplicaron las técnicas MSPD, Soxhlet y extracción asistida por ultrasonidos, a la extracción de hidrocarburos de rocas sedimentarias pertenecientes a las formaciones Simití, La Luna, Umir y La Paz, recolectadas en área del municipio de San Juan de Girón, Santander, Colombia. Se compararon sus rendimientos de extracción y la distribución de las familias de hidrocarburos SARA en extractos de la misma roca tipo esquitos (*shale*) perteneciente a la Formación La Luna.

MARCO TEÓRICO

La materia orgánica presente en ciertas rocas sedimentarias se clasifica en dos grandes categorías: - la materia orgánica insoluble en solventes orgánicos, denominada kerógeno y, - la fracción soluble llamada bitumen. Esta última fracción es la más importante debido a que contiene las familias de compuestos de interés actual: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

El método convencional utilizado para la obtención de la materia orgánica es la extracción Soxhlet, debido a su simplicidad y la facilidad de adquirir o construir el equipo. Un ejemplo de su uso en la extracción de hidrocarburos es el trabajo de Grice *et al.* (1998), quienes utilizaron una mezcla de diclorometano (DCM) y metanol (MeOH) en relación 7:1 v/v (87.5%) durante 24 h, en presencia de fragmentos de Cu, para eliminar azufre. En esta investigación también utilizaron la extracción con solventes (DCM-MeOH 1:1), asistida por ultrasonidos, un proceso de toda una noche de duración. Por otra parte, Matchette-Downes (2012) usaron una mezcla extractora DCM:MeOH 93% v/v por un tiempo de 18 h y Li *et al.* (2010) utilizaron cloroformo como solvente extractor por 24 h. A pesar de que la técnica Soxhlet se considera una extracción exhaustiva, en algunas muestras de roca el solvente no es capaz de extraer de forma eficiente la materia orgánica. Esto puede deberse, tal como lo sugirieron Brons and Siskin (1988), a composiciones particulares de las rocas sedimentarias y a las arcillas que poseen, las cuales retienen las moléculas de hidrocarburos.

La reducción de costos, tiempos e impacto ambiental de la extracción y el aumento de rendimientos, han sido motivos para la búsqueda de técnicas de extracción alternas a la extracción Soxhlet. Dentro de las nuevas técnicas cabe destacar a la extracción con solventes asistida por ultrasonido (Matchette-Downes, 2012 y Grice *et al.*, 1998) y la extracción por solvente acelerada (ASE por sus siglas en inglés). En esta última un equipo especializado permite utilizar diferentes solventes presurizados (hasta 200 Bar) a temperaturas por encima de su punto de ebullición a presión atmosférica. Esta técnica ha arrojado mejores resultados en las extracciones de hidrocarburos, según lo han reportado Richter *et al.* (1996). Esta metodología también ha sido utilizada por Faure *et al.* (2002) y Grice *et al.* (2007) para la extracción de hidrocarburos a partir de muestras de rocas bituminosas.

La extracción con fluido supercrítico (SFE por sus siglas en inglés) también ha sido ampliamente utilizada en estudios de geoquímica y de la contaminación del medio ambiente, aprovechando en particular las propiedades apolares del dióxido de carbono. Low and Duffy (1995) han reportado el uso de la técnica SFE para la extracción de hidrocarburos como contaminantes en suelos. En años posteriores Lee *et al.* (1997), Morselli *et al.* (1999) y Akinula *et al.* (2008) implementaron esta técnica para la extracción de hidrocarburos a partir de roca sedimentaria. Otra técnica novedosa reportada por Akinula *et al.* (2011) para la extracción de la materia orgánica contenida en las rocas sedimentarias, utiliza surfactantes no iónicos y es asistida con microondas.

Las técnicas mencionadas anteriormente muestran la continua evolución en las metodologías para la extracción

de hidrocarburos que se encuentran en matrices rocosas, en busca de mejoras en eficiencia, tiempo y costos. El principal propósito de aislar el extracto es obtener un perfil detallado a nivel molecular, información que se constituye en una herramienta valiosa para la industria del petróleo y la geoquímica. Pero desafortunadamente, muchas de las técnicas mencionadas utilizan equipos sofisticados y costosos y finalmente se opta por utilizar el método Soxhlet. Es por esto que se propone utilizar como alternativa económica y sencilla, el método de extracción por dispersión de matriz en fase sólida, que actualmente es de gran aplicación en diferentes áreas de la química analítica, como lo demuestra la revisión publicada por Laganà *et al.* (2010), en la cual se presenta un amplio rango de aplicaciones y matrices. Barker *et al.* (1989) implementaron por primera vez el método de extracción por MSPD de diferentes tipos de matrices para determinar drogas residuales. En la última década se ha explotado ampliamente esta técnica, pero aún no se han encontrado publicaciones sobre la aplicación de esta metodología a la extracción de hidrocarburos contenidos en rocas sedimentarias.

La metodología general consiste en aumentar el área superficial de las muestras, al mezclarlas con un agente dispersante que puede ser, entre los más usados, gel de sílice (Buszewski and Michel, 2004), florisil (Cela *et al.*, 2008), octadecilsilano, C18 (Fernandes and Soares, 2007), o arena de mar (da Costa *et al.*, 2006). Posteriormente, la mezcla homogeneizada de muestra y agente dispersante se coloca dentro de una columna de vidrio, para realizar su lavado y fraccionamiento con un solvente adecuado.

METODOLOGÍA

Todos los solventes utilizados en las extracciones fueron de grado reactivo, adquiridos de Merck y J.T. Baker; los agentes dispersantes usados fueron gel de sílice 60 Merck, sin ninguna activación previa y arena de mar purificada con ácido y calcinada, marca Merck. La TABLA 1 presenta las coordenadas (GAUSS_BTA-MAGNA) de los sitios de toma de muestra de las diferentes rocas estudiadas. Las muestras de roca sedimentaria fueron trituradas y pulverizadas hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 250 μm (>60 mesh).

TABLA 1. Coordenadas de los sitios de toma de las diferentes muestras de roca estudiadas.

Nombre de la muestra	X	Y	Z
Shale - Frm. Simití	1’282.484	1’085.738	812
Chert – Frm. La Luna	1’282.414	1’085.150	797
Shale - Frm. La Luna	1’282.414	1’085.150	797
Shale - Frm. Umir	1’275.376	1’079.722	818
Arenisca saturada de hidrocarburos Frm. La Paz	1’281.580	1’059.235	817
Caliza - Frm. Tablazo	1’285.907	1’088.103	1.141

Extracción Soxhlet

Se introdujo roca pulverizada (50 g) en un cartucho de celulosa, que fue colocado en un extractor Soxhlet convencional, como se muestra en la FIGURA 1. La extracción fue realizada con una mezcla de diclorometano y metanol (DCM:MeOH, 150 mL) con una relación 9:1 v/v durante 24 h. Finalmente, el extracto fue rotoevaporado (Heidolph 2) hasta sequedad.

Extracción líquido-sólido asistida por ultrasonidos

Roca pulverizada (50 g) se mezcló con DCM:MeOH 9:1 v/v (200 mL). La mezcla se dispuso en un balón de fondo redondo equipado con condensador (FIGURA 2). Se mantuvo el sistema en reflujo y agitación con ultrasonidos (Elmasonic E30H) por 24 h. La mezcla se filtró en un embudo Büchner usando papel de filtro franja roja, la roca fue lavada tres veces con DCM:MeOH 9:1 (30 mL) y el filtrado se rotoevaporó hasta sequedad.

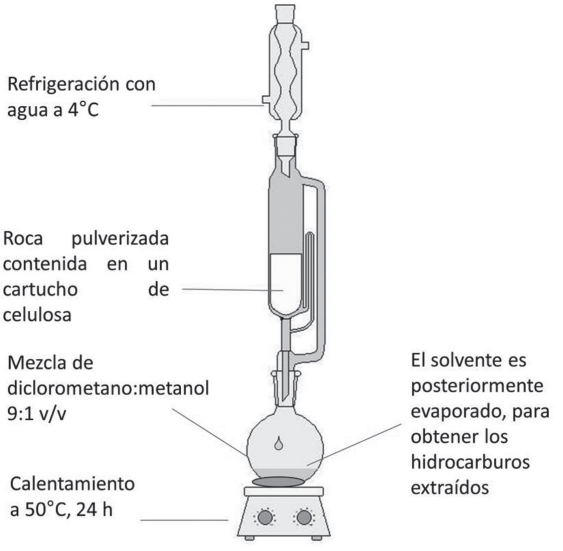

FIGURA 1. Montaje experimental para la extracción de materia orgánica de rocas bituminosas por medio de la técnica Soxhlet.

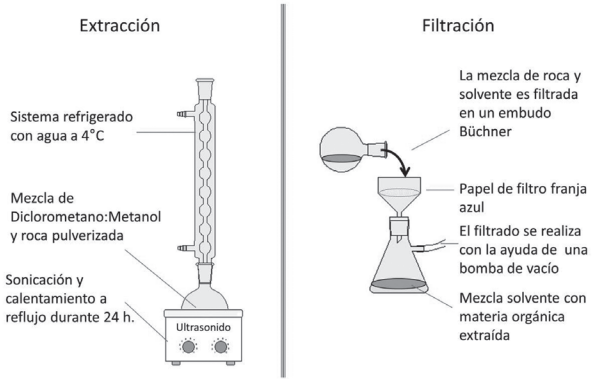

FIGURA 2. Procedimiento experimental para la extracción de materia orgánica de rocas bituminosas por la técnica líquido-sólido asistida por ultrasonidos. Se distinguen las etapas de extracción y filtración, para obtener la materia orgánica en solución.

Extracción por MSPD

Se mezcló roca pulverizada (50 – 200 g) con agente dispersante, en una relación 1:1 v/v, con agitación mecánica por 10 min, en un frasco Erlenmeyer provisto de tapa esmerilada. La mezcla fue introducida posteriormente en una columna de vidrio de 40 cm de longitud y 5 cm de diámetro (FIGURA 3), provista de llave de teflón y una pequeña cantidad de lana de vidrio en su parte inferior. La dispersión fue lavada repetidamente con DCM:MeOH 9:1 (250 - 500 mL); el solvente fue rotoevaporado y reutilizado 4 veces para eluir la columna. El extracto final fue evaporado hasta sequedad (FIGURA 3).

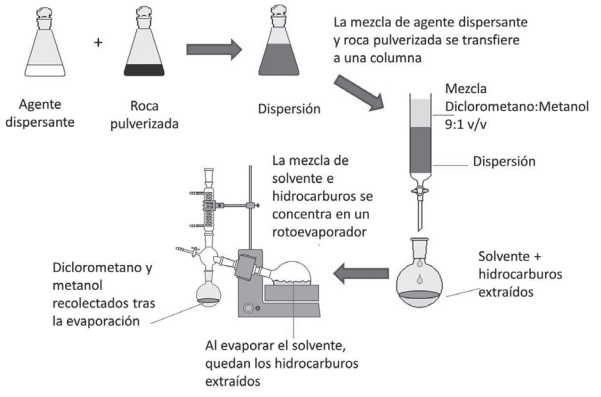

FIGURA 3. Procedimiento experimental para la extracción de materia orgánica de rocas bituminosas por la técnica de dispersión de matriz en fase sólida.

Fraccionamiento SARA

El procedimiento de fraccionamiento tuvo como base la norma ASTM-D6560 para la precipitación de asfaltenos y la norma ASTM-D2007 para la separación de los hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas. Al extracto (300 mg) se le adicionó n-pentano (9 mL), la mezcla resultante se llevó a reflujo (1h), seguido de un período de reposo (1,5 h), después del cual se filtró por gravedad y se lavó cuatro veces con *n*-pentano (5 mL) a temperatura ambiente utilizando papel de filtro franja roja. El filtrado (maltenos) se evaporó hasta sequedad; el sólido en el papel de filtro (asfaltenos) se lavó DCM:MeOH 9:1 v/v y el filtrado se evaporó hasta sequedad (FIGURA 4).

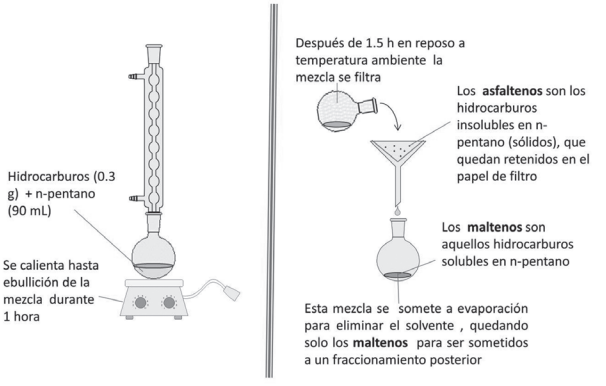

FIGURA 4. Etapa inicial del fraccionamiento de la materia orgánica aislada de rocas bituminosas. Separación de los asfaltenos, como materia insoluble en n-pentano.

Los maltenos fueron separados en sus tres familias componentes: saturados, aromáticos y resinas (FIGURA 5), utilizando cromatografía líquida de elución, por medio de una columna de vidrio (1 cm de diámetro) empacada con gel de sílice (25 cm). Los compuestos saturados fueron eluidos con *n*-hexano (60 mL), los compuestos aromáticos con una mezcla de *n*-hexano:acetato de etilo 20:1 v/v (100 mL) y finalmente, las resinas fueron eluidas con acetato de etilo (70 mL). Cada una de las fracciones se evaporó hasta sequedad para determinar la masa.

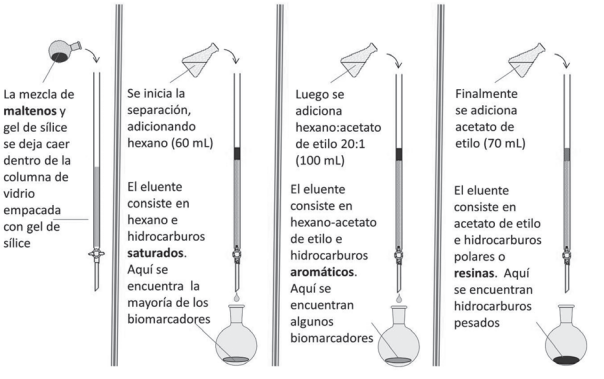

FIGURA 5. Fraccionamiento de la materia orgánica aislada de rocas bituminosas por cromatografía en columna de adsorción. Aislamiento de compuestos saturados, aromáticos y resinas según sus propiedades de elución sobre gel de sílice.

RESULTADOS

En la TABLA 2 se presenta la comparación de las tres técnicas de extracción objeto de estudio, Soxhlet, ultrasonido y MSPD, con base en la masa extraída. En la TABLA 3 se muestran los resultados de la eficiencia en la extracción al usar como agente dispersante, gel de sílice o arena de mar. En la TABLA 4 se muestra la comparación de las cantidades relativas de las fracciones SARA de los extractos obtenidos por Soxhlet, ultrasonido y MSPD.

TABLA 2. Comparación de las diferentes técnicas de extracción usadas: Soxhlet, ultrasonido y MSPD.

Tipo de roca y formación	Técnica usada para la extracción	Masa de roca pulverizada usada, g	Masa de extracto obtenido, mg	Porcentaje de materia orgánica extraída	Tiempo de la extracción, h
Shale - Frm. Simití	Soxhlet	50	48	0,096	24
Shale - Frm. Simití	Ultrasonido	50	47	0,094	24
Shale - Frm. Simití	MSPD	50	60	0,120	4
Shale - Frm. Simití	MSPD	200	250	0,125	5
Chert - Frm. La Luna	Soxhlet	50	92	0,184	24
Chert - Frm. La Luna	Ultrasonido	50	62	0,124	24
Chert - Frm. La Luna	MSPD	50	82	0,164	4
Chert - Frm. La Luna	MSPD	200	317	0,159	5
Shale - Frm. La Luna	Soxhlet	50	93	0,186	24
Shale - Frm. La Luna	Ultrasonido	50	83	0,166	24
Shale - Frm. La Luna	MSPD	50	100	0,200	4
Shale - Frm. Umir	Soxhlet	50	13	0,026	24
Shale - Frm. Umir	MSPD	50	25	0,050	4
Shale - Frm. Umir	MSPD	200	68	0,034	5

TABLA 3. Extracción por MSPD de dos muestras de roca durante seis h., utilizando gel de sílice y arena de mar como agentes dispersantes, en rocas con alto contenido de hidrocarburos y con bajo contenido de hidrocarburos.

Tipo de roca y formación	Agente dispersante usado	Masa de roca pulverizada usada, g	Masa de extracto obtenido, g	Porcentaje de materia orgánica extraída
Arenisca saturada de hidrocarburos Frm. La Paz	Gel de sílice	50	2,65	5,30
Arenisca saturada de hidrocarburos Frm. La Paz	Arena de mar	50	2,67	5,34
Caliza Frm. Tablazo	Gel de sílice	100	0,018	0,036
Caliza Frm. Tablazo	Arena de mar	100	0,019	0,038

TABLA 4. Fraccionamiento SARA de los extractos obtenidos por los métodos Soxhlet, ultrasonido y MSPD de la roca tipo *shale* de la Formación La Luna.

	Porcentaje m/m de cada fracción, ±1%		
	Soxhlet	Ultrasonido	MSPD
Saturados	17	18	17
Aromáticos	16	15	16
Resinas	33	33	33
Asfaltenos	32	31	33

ANÁLISIS DE RESULTADOS

La instrumentación analítica es cada vez más sensible y se requiere menor cantidad de muestra. Sin embargo, para la caracterización de la materia orgánica contenida en las rocas sedimentarias, se requiere un conjunto de técnicas, algunas destructivas, que demandan el uso de cantidades de roca de varias decenas de gramo o más, particularmente cuando el porcentaje de hidrocarburos extraíbles es muy bajo. Es necesario usar cantidades de roca suficientes para poder obtener la cantidad

de materia orgánica que permita realizar análisis posteriores. Además de que la técnica de extracción sea eficiente, es una ventaja importante que soporte cantidades de roca mayores que las que se utilizan en la mayoría de los métodos automatizados. Por ejemplo, Faure *et al*. (2002), emplearon un método automático en el que se utiliza 1 g de muestra por cada proceso de extracción, lo cual conduce a resultados muy pobres cuando se procesan rocas con un porcentaje muy bajo de hidrocarburos extraíbles.

Los resultados presentados en la TABLA 2 muestran que la técnica MSPD logró extraer en general, mayores porcentajes de materia orgánica que las otras dos técnicas, en la sexta parte del tiempo. Aunque las diferencias en rendimiento de extracción son pequeñas, el menor tiempo de extracción requerido por la MSPD es una ventaja clara y significativa, para la operación del laboratorio. Otra ventaja que se aprecia en los resultados de la TABLA 2 para la extracción MSPD, es que se pudo incrementar la cantidad de roca cuatro veces mientras el tiempo solamente aumentó un 25%. No se requirió modificar el procedimiento ni el material de laboratorio utilizado. Al aumentar la cantidad de muestra, en un caso se registró un pequeño (5%) aumento en el rendimiento de la extracción, mientras que en las muestras restantes hubo una disminución mayor (5-30%).

Una de las metas de la implementación del método MSPD fue extraer de forma no selectiva la mayor cantidad de materia orgánica. Debido a que el gel de sílice posee grupos OH sobre su superficie, se consideró posible una mayor retención de familias de hidrocarburos polares, como por ejemplo los asfaltenos. Para examinar el efecto del agente dispersante sobre el rendimiento de la extracción, se realizaron experimentos en los que se cambió el agente dispersante tradicional (gel de sílice) por arena de mar y se incrementó en dos horas el tiempo de extracción. Los resultados presentados en la TABLA 3 muestran que tanto en la extracción de rocas con alto contenido de hidrocarburos, como en las de bajo contenido, no hubo diferencia apreciable en el rendimiento de la extracción al usar arena de mar o gel de sílice como agente dispersante. Por lo tanto, se puede aplicar la técnica MSPD con cualquiera de estos dos agentes dispersantes.

Se realizó el fraccionamiento SARA de los extractos de la roca tipo *shale* de la Formación La Luna, para determinar si la técnica de extracción afecta la proporción relativa de las familias de hidrocarburos. Como se muestra en las cantidades relativas que aparecen en la TABLA 4, no se observó ningún cambio significativo en los porcentajes de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, al aplicar las técnicas Soxhlet, extracción con solventes asistida por ultrasonidos, o MSPD. Esto indica que la técnica de extracción MSPD no es selectiva hacia algún tipo de moléculas y se puede utilizar para extraer materia orgánica de las rocas sedimentarias con rendimientos mayores y en menor tiempo, que las técnicas Soxhlet y extracción con solventes asistida por ultrasonidos.

Otro aspecto de comparación entre las tres técnicas de extracción es el consumo de solvente, con respecto al cual el orden decreciente es: MSPD > extracción con solventes >Soxhlet. La etapa de lavado de la dispersión en la técnica MSPD requiere cerca del doble del solvente que se utiliza en la extracción con solventes y alrededor de tres veces la cantidad empleada en la extracción Soxhlet. Gracias a su volatilidad, la mezcla DCM:MeOH es recuperable con relativa facilidad por rotoevaporación. Entonces, la inversión energética en los procesos de recuperación de solventes permite reducir el impacto ambiental de estas técnicas de extracción. La mayor demanda de solvente por parte de MSPD es compensada por un tiempo de extracción mucho menor (la quinta parte) que el requerido para las técnicas Soxhlet y extracción con solventes asistida por ultrasonidos.

CONCLUSIONES

La extracción de la materia orgánica presente en las rocas sedimentarias por dispersión de matriz en fase sólida (MSPD), se constituye en una buena alternativa para aquellos laboratorios que no poseen equipos complejos y costosos. Los rendimientos de extracción son similares o mayores que los que se obtienen con la extracción Soxhlet o la extracción con solventes asistida por ultrasonidos; el tiempo requerido es cinco veces menor que en estas técnicas y se puede procesar una cantidad de muestra mayor (4 – 5 veces). La extracción por MSPD no es selectiva, lo cual permite extraer la materia orgánica sin preferencias por alguna familia de hidrocarburos en especial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de Colciencias y la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) (Contrato ANH-Colciencias RC-747-2009). También agradecen al Grupo de investigación en Geología de Hidrocarburos y Carbones de la Universidad Industrial de Santander, por la recolección de las muestras de rocas utilizadas en el presente trabajo.

REFERENCIAS

Akinula, A., Torto, N., and Ajayi, T. 2008. Supercritical fluid extraction of aliphatic hydrocarbons from Niger Delta sedimentary rock. Journal of Supercritical Fluids, 45: 57-63.

Akinula, A., Jochmann, M., Laaks, J., Ewert, A., and Schmit. 2011. Microwave-assisted nonionic surfactant extraction of aliphatic hydrocarbons from petroleum source rock. Analytica Chimica Acta, 691: 48-55.

ASTM D6560. 2012. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. American Society for Testing and Materials - ASTM. http://www.astm.org/Standards/D6560.htm

ASTM D2007-11. 2011. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method, American Society for Testing and Materials - ASTM. http://www.astm.org/Standards/D2007.htm

Barker, S., Long, A., and Short, C. 1989. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion. Journal of Chromatography A, 475 (2): 353-361.

Buszewski, B., and Michel, M. 2004. Optimization of a matrix solid-phase dispersion method for the determination analysis of carbendazim residue in plant material. Journal of Chromatography B, 800: 309-314.

Brons, G., and Siskin, M. 1988.Particle size reduction studies on green river oil shale. Energy&Fuels, 2: 628-633.

Cela, R., Pena, M., Casais, M., and Mejuto, M. 2008. Development of matrix solid-phase dispersión method for the determination of polycylic aromatic hydrocarbons in sewage sludge samples. Analytica Chimica Acta, 626: 155-165.

Da Costa, C., Manhita, A., and Teixeira, D. 2006. Application of simple disruption methods in the extraction of anthocyanins from solid or semi-solid vegetable samples. Journal of Chromatography A, 1129: 14-20.

Faure, P., Li, Y., Michels, R., Mansuy, L., and Fleck, S. 2002. Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction-application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. Fuel, 81: 747-755.

Fernandes, J., and Soares, C. 2007. Application of matrix solid-phase dispersion in the determination of acrylamide in potato chips. Journal of Chromatography A, 1175: 1-6.

Grice, K., Shouten, S., Peters, K.E., and Sinninghe, J.S. 1998. Molecular isotopic characterization of hydrocarbon biomarkers in Paleocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jianghan Basin, China. Organic Geochemistry, 29: 1745-1764.

Grice, K., Fenton, S., Twitchett, R., Böttcher, M., Looy, C., and Nabbefeld, B. 2007. Changes in biomarker abundances and sulfur isotopes of pyrite across the Permian-Triassic (P/Tr) Schuchert Dal section (East Greenland). Earth and Planetary Science Letters, 262: 230-239.

Laganà, A., Cavaliere, C., Giansanti, P., Gubbiotti, R., Samperi, R., and Capriotti, A. 2010. Recent developments in matrix solid-phase dispersion extraction. Journal of chromatography A, 1217: 2521-2532.

Lee, M., Li, W., Lazar, I., Wan, Y., Butala, S., Shen, Y., and Malik, A. 1997. Determination of Volatile Hydrocarbons in Coals and Shales Using supercritical fluid Extraction and Chromatography. Energy & Fuels, 11: 945-950.

Li, F., Guo, G., Yan, Z., Lu, G., Wang, Q., and Wang, S. 2010. The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. Journal of Chromatography A, 1217: 368-374.

Low, G., and Duffy, G. 1995. Supercritical fluid extraction of petroleum hydrocarbons from contaminated soils. Trends in Analytical Chemistry, 14 (5): 218-225.

Matchette-Downes, C.J. 2012. Geochemical analytical techniques and Interpretation. MDOIL. Consultado el 20 de mayo de 2012. http://www.mdoil.co.uk/geochemical.htm

Morselli, L., Setti, L., Iannuccilli, S., Maly, S., Dinelli, G., and Quattroni, G. 1999. Supercritical fluid extraction for the determination of petroleum hydrocarbons in soil. Journal of Chromatography A, 845: 357-363.

Richter, B., Jones, B., Ezzell, J., and Porter, N. 1996. Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. Analytical Chemistry, 68: 1033-1039.

Trabajo recibido: septiembre 06 de 2013
Trabajo aceptado: enero 31 de 2014