

Alternativas de extracción de hidrocarburos aromáticos en sedimento y su análisis por cromatografía de gas

**Rafael Faría¹, Lisseth Aguilar¹, Graciela González², Gretty Ettiene^{3*},
Ender González⁴, Zulay Rivas⁴ y José Manuel Sánchez⁴**

¹Ingeniero Químico egresado de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.

²Laboratorio de Electroquímica y Análisis Químico. Ciclo Básico. Facultad de Ingeniería.

Universidad del Zulia. P.O. Box 10259. Fax: (0261) 7598736. ³Departamento de Química. Facultad de Agronomía. La Universidad del Zulia. ⁴Calle 134 entre Av. 17 y 25 C, N° 17-300, Sector Plaza de las Banderas, Edificio ICLAM. Maracaibo-Venezuela.

Recibido: 02-12-04 Aceptado: 31-05-05

Resumen

Los hidrocarburos aromáticos (BTEX) benceno, tolueno, etilbenceno, meta y orto xileno son contaminantes prioritarios resistentes a la degradación química y biológica. Su presencia en el ambiente es de carácter antropogénico, por lo que se requiere su monitoreo continuo en las diferentes matrices ambientales para determinar niveles en el ambiente. Para ello se debe contar con métodos analíticos rápidos y sensibles que permitan analizar un gran número de muestras por día en el laboratorio y al mismo tiempo realizar la extracción de las muestras en los laboratorios móviles. Asimismo, decidir en algunos casos, la cantidad de muestras que requieren análisis de niveles traza. En este trabajo se optimizó un método alternativo de extracción de los BTEX en muestras de sedimento. Para ello, se preparó una muestra de sedimento blanco. El sedimento se centrifugó, se secó a 500°C, se trituró y se almacenó en un recipiente de vidrio. Alícuotas del sedimento se contaminaron por triplicado con una solución metanólica de los BTEX. La extracción se realizó inmediatamente con 3, 5, y 7 mL de disulfuro de carbono (CS₂) tetradestilado. Los extractos se inyectaron por duplicado en un cromatógrafo de gas Hewlett Packard 5890 equipado con un inyector automático HP 7673 y una columna capilar DB-624 de 75 m x 0,53 mm I.D x 3 µm de espesor de 6% Cianopropilfenil-94% polidimetilsiloxano. Así mismo, se analizó una alícuota del blanco de sedimento sin contaminar. El detector de ionización a la llama (FID) se operó a 250°C y el inyector a 200°C en el modo splitless. El sedimento blanco sin contaminar no mostró señales para ningún BTEX, a los tiempos de retención previamente identificados. Por otra parte, en el análisis de alícuotas de sedimento contaminados se obtuvo porcentajes de recuperación de 98,57 y 101,45%, con una desviación estándar relativa menor a 1,47%, independiente del volumen de CS₂ usado. El porcentaje de recuperación de los BTEX de una muestra de sedimento del Lago de Maracaibo estuvo entre 65,36-74,28%. El límite de detección obtenido fue 260 µg/Kg para benceno, 92 µg/Kg para tolueno, 90 µg/Kg para etil benceno, 120 µg/Kg para el m-xileno y 87 µg/Kg para o-xileno. El procedimiento de extracción tardó 5 min y el tiempo total de análisis por muestra fue de 17 min.

Palabras clave: Cromatografía de gases; extracción; hidrocarburos aromáticos; sedimento.

* Autor para la correspondencia. E-mail: gettiene@luz.edu.ve.

Extraction alternative of aromatic hydrocarbons in sediments analyzed by gas chromatography

Abstract

Aromatic hydrocarbons (BTEX) benzene, toluene, ethylbenzene, m- and o-xylene are priority pollutants to the chemical and biological degradation. Its presence in the environment has an anthropogenic aspect, so it is necessary to have a continuous follow up in the different environmental matrices in order to determine levels in the environment. For this, there must be different fast and sensitive analytical methods that would analyze a great number of samples per day in the laboratory and in the same time that would allow to do extractions of samples in the movable laboratories. Likewise, it must be decided the quantity of samples which require the analysis of residues level. In this research, an alternative method of extraction of BTEX was optimized in samples of sediment. For this, a sample of blank sediment was prepared. The sediment was centrifuged, it was dried at 500°C, was ground and kept in a glass container. Aliquots of the sediment were polluted by triplicate with a methanolic solution of BTEX. The extraction was done immediately with 3.5 and 7 mL of CS₂ (tetra distilled). Extracts were injected by duplicate in a Hewlett Packard 5890 gas chromatograph equipped with an automatic injector HP 7673 and a capillary column DB-624 of 75 m x 0.53 mm I.D x 3 µm with a 6% thickness DB-624. Likewise, a blank aliquot of sediments was analyzed without being polluted. The ionization detector (FID) was operated at 250°C and the injector at 200°C in the splitless way. The blank sediment without being polluted, did not show signs for any BTEX in the previously identified retention times. On the other hand, in the aliquots analysis of polluted sediments, recovery percentages of 98.57 and 101.45% were obtained, with a relative standard deviation lower of 1.47%, independently of the used CS₂ volume. The recovery percentages of BTEX of a sediment sample taken from the Maracaibo's Lake, were between 65.36-74.28%. The detection limit that was obtained was of 260 µg/Kg for benzene, 92 µg/Kg for toluene, 90 µg/Kg for ethyl benzene, 120 µg/Kg for m-xylene and 87 µg/Kg for o-xylene.

Key words: Aromatic hydrocarbons; extraction; gas chromatography; sediment.

Introducción

Los hidrocarburos aromáticos monocíclicos son compuestos tóxicos, cancerígenos y resistentes a la degradación química y biológica (1). Su presencia en el ambiente es de carácter antropogénico y puede deberse a una variedad de causas; entre las cuales se incluyen: goteo de tanques subterráneos de almacenamiento, lixiviados de líquidos tóxicos en rellenos sanitarios y otros sitios donde se disponen desperdicios, descargas de efluentes municipales e industriales y derrames ocasionales de petróleo (2). Para determinar los niveles de hidrocarburos aromáticos en diferen-

tes matrices ambientales, es necesario contar con métodos analíticos sensibles. Adicionalmente, en organismos oficiales de control ambiental que cuentan con laboratorios de análisis, se requiere un método analítico rápido que permita procesar un gran número de muestras por día y que el procedimiento de extracción pueda realizarse en los sitios de muestreo, específicamente, en las unidades de laboratorios móviles. Otro aspecto importante de este tipo de método de análisis, es que el analista pueda decidir después de una rápida extracción y análisis, cuales muestras requieren análisis trazas, por ejemplo, extracción por purga y trampa

(3, 4), que es el de mayor aplicación para este tipo de compuestos, pero que requiere de toda una instrumentación, resultando muy costoso adaptarlo a un laboratorio móvil. Entre otros procedimientos aplicados para la extracción de hidrocarburos aromáticos en muestras de sedimento destacan la extracción líquido-sólido (5) y recientemente la microextracción en fase sólida (7, 8). Para la cuantificación de hidrocarburos aromáticos monocíclicos se emplea la cromatografía de gases capilar con detección por ionización a la llama (3, 7, 9) y cromatografía de gases capilar acoplado a la espectrometría de masas (10, 12). En este trabajo se optimizó un método de extracción de los hidrocarburos aromáticos benceno, tolueno, etilbenceno, orto y meta xileno empleando diferentes volúmenes de disulfuro de carbono. Se estudió la influencia del tiempo de almacenamiento en la recuperación y adicionalmente, se analizó una muestra de sedimento del Lago de Maracaibo.

Parte Experimental

Reactivos y Materiales

Se utilizaron estándares de hidrocarburos aromáticos benceno, tolueno, etilbenceno o- y m-xileno (BTEX) de alta pureza, entre 99,0 y 99,5% (CHEM SERVICE), para preparar por pesada las soluciones madre en disulfuro de carbono (Riedel de Haën, grado A.C.S) previamente tetradestilado. Las soluciones patrón de calibración se prepararon por dilución de las soluciones madre en disulfuro de carbono y las soluciones para la adición estándar en metanol grado HPLC (Fisher).

Para realizar los ensayos de recuperación se preparó un blanco de sedimento. Una muestra de sedimento húmedo proveniente de Caño Tasajeras (efluente del Río Catatumbo, Estado Zulia- Venezuela) se colocó en una centrifugadora (International Equipmet Company, HN, SII) a 3000 rpm durante 20 min, con la finalidad de eliminar el agua. Posteriormente se secó en un horno

(Precision Scientific, 645) a 103°C durante 24 h y luego a 500°C en una mufla (Termolyne 30400) por 1 h, con el fin de eliminar cualquier traza de hidrocarburos aromáticos que pudiera estar presente, se homogeneizó en un mortero y se almacenó en un recipiente de vidrio.

Aparatos

Para la separación cromatográfica se empleó una columna capilar DB-624 de 75 m x 0,53 mm I.D. x 3 µm de espesor de película de 6% cianopropilfenil 94% polidimetilsiloxano (J&W Scientific) acoplada a un cromatógrafo de gas Hewlett Packard 5890 serie II plus, equipado con un detector de ionización a la llama (FID) y un inyector automático Hewlett Packard 7673. Se empleó helio como gas de arrastre, nitrógeno como gas auxiliar, aire e hidrógeno como gases del detector, todos los gases (de alta pureza) los suministró AGA.

Purificación del Solvente

Para evaluar la pureza del CS₂ antes de iniciar los ensayos de recuperación, se inyectó 1 µL de CS₂ comercial, tal como se adquirió, en el cromatógrafo de gases utilizando las siguientes condiciones cromatográficas: Temperatura inicial: 50°C, sostenida por 1 min, rampa 1:10°C/min hasta una temperatura final de 160°C. El detector y el inyector se operaron a 250 y 200°C, respectivamente. El flujo de la columna fue de 12 mL/min, los flujos de aire, hidrógeno y nitrógeno (gas auxiliar) fueron: 400, 30 y 20 mL/min, respectivamente. La inyección se realizó en el modo split. El cromatograma obtenido mostró señales cromatográficas, lo que indicó que el CS₂ no estaba totalmente puro. Luego se inyectaron individualmente los analitos para identificarlos mediante sus tiempos de retención. Se observó que el tiempo de retención del benceno coincidía con el tiempo de retención de un compuesto existente en el solvente, posiblemente benceno. Por lo tanto, fue necesaria la destilación del CS₂ (kit de destilación, Organic Chemistry Corning). Se destilaron cargas de 600 mL de CS₂ hasta recoger 500 mL de destilado.

Extracción

Para la optimización de la extracción se ensayaron 3 condiciones experimentales. Inicialmente, se pesaron en 12 viales de 10 mL, 1 g de sedimento blanco y cada uno se contaminó con 10 µL de una solución patrón de los BTEX de 1000 µg/mL. Seguidamente, se sellaron los viales con tapas de plástico, se cubrieron con papel de aluminio y se colocaron en un agitador mecánico durante 16 h a 20°C. Transcurrido este tiempo, seis viales se sometieron a extracción y seis se almacenaron refrigeradas a 20°C durante 5 días, con el objeto de investigar el efecto del tiempo de almacenamiento. La extracción se realizó por triplicado con 5 y 10 mL de CS₂, se agitaron por 2 min y se dejaron en reposo por 3 min. Posteriormente se pasaron los extractos a viales de 2 mL y se inyectó un volumen de 1 µL por duplicado en el cromatógrafo de gas. En la Tabla 1 se presenta el programa de temperatura utilizado.

En los ensayos realizados bajo la condición 2, se pesó 1 g de sedimento en 9 viales de 1,8 mL completamente llenos (sin espacio vacío), para evitar el contacto de los BTEX con el oxígeno, se sellaron con tapas de rosca de plástico con septum. Los sedimentos se contaminaron a través del septum con 10 µL de la solución patrón de 1000 µg/mL de los BTEX. Los viales se cubrieron con papel de aluminio y se almacenaron a - 20°C, después

de 24 y 48 h, los sedimentos se transfirieron a viales de 10 mL. La extracción se realizó por triplicado con 5 mL de CS₂, las etapas siguientes fueron similares a la condición 1.

Los ensayos realizados bajo la condición 3 fueron similares a los ejecutados bajo la condición 2, con la diferencia que en este caso la extracción se realizó inmediatamente después de salpicar los sedimentos con 3, 5, y 7 mL de CS₂. En todos los casos la extracción se efectuó por triplicado.

El límite de detección del método se calculó con la siguiente expresión (11):

$$Y = (YB + 3SB) / b \quad [1]$$

Donde

Y= Señal del analito.

YB= Señal del blanco.

SB= Desviación estándar del blanco.

b= pendiente de la curva de calibración.

Se prepararon soluciones patrón entre 1 y 3 µg/mL de cada analito y se inyectaron por triplicado en el cromatógrafo de gases.

Resultados y Discusión

El análisis cromatográfico del solvente CS₂ demostró la presencia de benceno, después de cuatro destilaciones la concentración de este BTEX disminuyó de aproximadamente 8 µg/mL hasta 0,300 µg/mL, por

Tabla 1
Condiciones óptimas para la separación de los hidrocarburos aromáticos Benceno, tolueno, etilbenceno, m y o-xileno.

Condiciones del Cromatógrafo		Programa de Temperatura	
Flujo de la columna	12mL/Min	Temperatura inicial	50°C
Flujo de split	12mL/Min	Tiempo inicial	1 Min.
Flujo de aire	400mL/Min	Rampa de calentamiento	10°C/Min.
Flujo de hidrógeno	30mL/Min	Temperatura final	120°C
Flujo de gas auxiliar	20mL/Min	Tiempo final	4 Min.
Modo de inyección	Splitless	Temperatura del detector	250°C
Tiempo de valvula de purga	0,5 Min.	Temperatura del inyector	200°C

lo que se usó para los ensayos de extracción exclusivamente CS_2 tetradestilado.

La Figura 1 muestra el cromatograma de los cinco BTEX estudiados, utilizando las condiciones cromatográficas indicadas en la Tabla 1. Se observó un ligero coleo del pico del solvente a la derecha, el cual no interfiere con la señal del benceno. Sin embargo, podría solapar su señal para concentraciones inferiores a 2,8 mg/L. Debido a que la optimización de la metodología de análisis involucra la detección de los BTEX a bajos niveles, se procedió a corregir el coleo del pico del solvente. Se inyectó en el modo splitless, con el mismo programa de temperatura, con un tiempo de apertura de válvula de 0,5 min y un flujo de split de 40 mL/min. Bajo estas condiciones se obtuvo un pico simétrico para el solvente (Figura 2). Sin embargo, al definirse la línea base, como consecuencia de la corrección del coleo del pico del CS_2 , se observa (Figura 2) un ligero incremento de la misma después de los 8 min de la corrida; lo cual afectaría la detección de las señales del etilbenceno, o y m-xileno a niveles bajos. La estabilidad de la línea base se obtuvo disminuyendo la temperatura final en 40°C, logrando de esta manera las condiciones experimentales ópti-

mas (120°C mantenida por 4 min), mostradas en la Tabla 1. La Figura 3 muestra el cromatograma típico obtenido con estas condiciones, se mantuvo buena separación del etilbenceno, m-xileno y o-xileno, además, se incrementó la simetría de los picos, requisito éste importante en el análisis cromatográfico. La cuantificación cromatográfica se realizó mediante curvas de calibración de estándar externo. Para todos los BTEX se obtuvieron coeficientes de correlación de 1,00.

Los límites de detección obtenidos utilizando el sedimento blanco fueron 260 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para el benceno, 92 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para el tolueno, 90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para etil benceno, 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para el m-xileno y 87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para el o-xileno.

Porcentaje de Recuperación

Después de preparado el sedimento blanco, como se indicó en la parte experimental, se determinó el porcentaje de humedad, obteniéndose 0,08%. Luego se realizó una extracción con CS_2 cuatridestilado y no se detectó ninguno de los analitos estudiados en este trabajo. En consecuencia, este sedimento se utilizó como blanco en el estudio de recuperación de los BTEX.

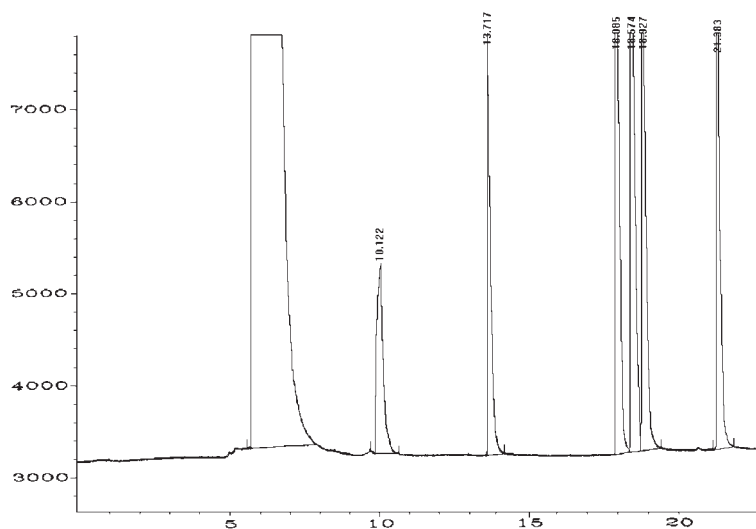


Figura 1. Cromatograma obtenido con las condiciones de la Tabla 1.

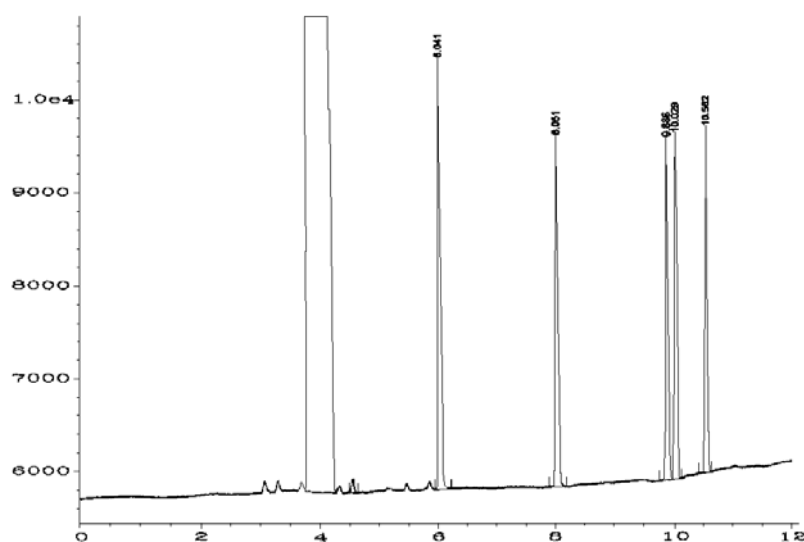


Figura 2. Cromatograma obtenido al incrementar la temperatura final.

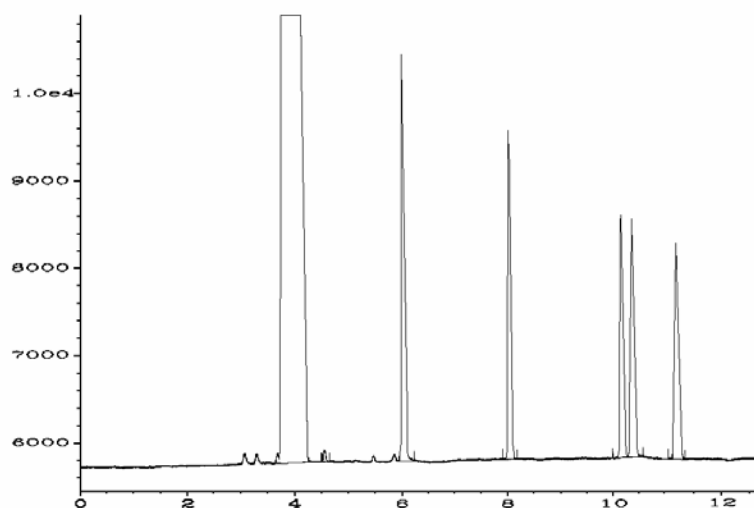


Figura 3. Cromatograma típico obtenido con las condiciones óptimas.

Los promedios de los porcentajes de recuperación ($n=3$) obtenidos para la condición 1 de extracción de los BTEX estudiados, después de 16 h de agitación y usando 5 y 10 mL de CS_2 , variaron en general entre 23,23-46,98% con desviaciones estándar promedio entre 1,73-3,60% (Tabla 2). En ambos casos las recuperaciones son bajas, observándose en la misma tabla que mientras mayor es la presión de vapor del BTEX

menor es la recuperación ($P^{\circ} \text{B} > P^{\circ} \text{T} > P^{\circ} \text{E} > P^{\circ} \text{m-x} > P^{\circ} \text{o-x}$). Estas bajas recuperaciones podrían atribuirse a la evaporación de los hidrocarburos aromáticos por transferencia a la fase de vapor en el "headspace" de cada uno de los viales durante la agitación después de contaminado el sedimento, migración ésta que puede verse favorecida por la temperatura de almacenamiento usada (temperatura del laboratorio $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) du-

Tabla 2
Presiones de Vapor y Porcentaje de recuperación promedio (n=3) de los hidrocarburos aromáticos extraídos con 5 y 10 mL de CS₂, después de 16 h de agitación.

BTEX	Presión de Vapor (Pa) a 20°C	Porcentaje de Recuperación	
		5 mL	10 mL
Benceno	10132,5	24,64 ± 1,73	23,23 ± 2,86
Tolueno	2933,09	31,06 ± 2,03	28,60 ± 2,86
Etilbenceno	933,26	40,16 ± 2,35	36,55 ± 2,66
m-Xileno	799,93	41,73 ± 3,72	37,97 ± 2,93
o-Xileno	666,61	46,98 ± 3,60	42,77 ± 2,14

rante la agitación y al pasar el extracto al vial de 1,8 mL para el análisis cromatográfico. El volumen del solvente no parece influir en la recuperación, posiblemente debido a que los 5 mL representan un exceso para extraer las pequeñas cantidades de BTEX remanentes en el sedimento.

Los porcentajes de recuperación promedio de las muestras extraídas con 5 mL de CS₂, 5 días después de salpicado el sedimento blanco estuvieron entre 4,80-28,49% con desviaciones estándar promedios entre 0,88-5,57%, mucho menor que los obtenidos para las muestras agitadas durante 16 h (Tabla 2), posiblemente, debido a la migración de los BTEX a través de pequeños espacios entre los sellos. Con la finalidad de comprobar esta hipótesis, se modificó la temperatura de almacenamiento (- 20°C) y la forma de manejo de la muestra (llenado total del vial), es decir sin "headspace" con lo cual se esperaba que disminuyera la migración de los BTEX usando el mismo sello del vial. En consecuencia, se utilizó la condición 2 de extracción. En la Tabla 3 se observa que las recuperaciones promedio obtenidas para las extracciones realizadas con 5 mL de CS₂ inmediatamente después de la adición de BTEX, así como 24 y 48 h después de la adición estuvieron entre 45,53-101,23% con desviaciones estándar entre 0,53-10,90%. Puede observarse que las recuperaciones continúan siendo bajas, aunque aumentaron más del 100% para los BTEX

más volátiles, con respecto a las recuperaciones que se obtuvieron con la condición 1 de extracción (Tabla 2), lo que confirma la hipótesis planteada anteriormente acerca de las pérdidas de los BTEX. Es lógico esperar que las recuperaciones sean menores a medida que el tiempo de almacenaje aumenta cuando existe migración. Sin embargo, a excepción del tolueno, esto no fue lo encontrado, ya que curiosamente las menores recuperaciones se obtuvieron cuando la extracción se realizó inmediatamente. El aumento en el porcentaje de recuperación de los sedimentos extraídos 24 y 48 h después de haberse salpicado con los BTEX con respecto a la extracción inmediata demuestra la efectividad de las modificaciones realizadas en esta condición experimental. También se puede observar en la Tabla 3, que la recuperación después de 24 h fue mayor que después de 48 h (57,75-101,85%), para todos los BTEX y con la ventaja que exhiben muy buena reproducibilidad, valores con desviaciones 10 veces menores que las obtenidas en las extracciones después de 48 h. (0,53-0,88%). En consecuencia, estos resultados son aceptables. Sin embargo, cuando se trata de muestreos realizados con Unidades Móviles con una duración mayor a un día, como es el caso de los estudios efectuados por el Instituto para la Conservación del Lago de Maracaibo (ICLAM), es conveniente llevar a cabo la extracción de compuestos

Tabla 3
Porcentaje de recuperación promedio (n=3) de los hidrocarburos aromáticos extraídos con 5 mL de CS₂, obtenidos el mismo día de la adición, 24 h y 48 después de la adición de BTEX

BTEX	Porcentaje de Recuperación		
	Día del salpicado	24 h	48 h
Benceno	45,53 ± 10,82	58,37 ± 0,53	50,60 ± 9,31
Tolueno	69,03 ± 10,90	76,40 ± 0,84	66,68 ± 6,38
Etilbenceno	79,64 ± 5,92	93,14 ± 0,87	86,73 ± 7,45
m-Xileno	82,58 ± 4,38	96,35 ± 0,88	91,02 ± 6,70

volátiles "in situ"; para luego trasladar los extractos al laboratorio para su respectivo análisis. De allí que fue necesario mejorar las condiciones experimentales para la extracción inmediata, por lo tanto se evitó trasvasar el sedimento contaminado al vial de 10 mL. Se trabajó con la condición 3, es decir tanto la adición como la extracción, se realizó en el vial de 10 mL y ambas operaciones se efectuaron inmediatamente, simulando una extracción inmediata a la captación de las muestras. Se realizaron ensayos con diferentes volúmenes de solvente de extracción (3, 5 y 7 mL), para conocer el volumen óptimo de CS₂ a usar.

Los porcentajes de recuperación obtenidos fueron en todos los casos superiores al 98%, con una desviación estándar promedio entre 0,54 y 1,47% como se demuestra en la Tabla 4, por lo que 3 mL se consideró como volumen óptimo, no solo para la extracción, sino también para obtener un volumen de extracto (2 mL) suficiente para la inyección automática en el cromatógrafo de gas. Este pequeño volumen representa ventajas adicionales de disminuir el costo del análisis y de generar menor cantidad de residuos, ya que se trata de un solvente muy tóxico. Estas consideraciones toman mayor importancia en los laboratorios ambientales, donde se manipulan un número grande de muestras. Los altos valores del porcentaje de recuperación demuestran que para el análisis de los hidrocarburos aromáticos el tratamiento de la muestra es un factor altamente influyente,

como era de esperarse. En consecuencia, se utilizó la condición 3 para la extracción de dos muestras de sedimento captadas en las coordenadas geográficas (Latitud N 09 51'17"; Longitud W 71° 31'41"), correspondientes al centro del Lago de Maracaibo. Los extractos se trasladaron refrigerados al laboratorio. No se detectó ninguno de los BTEX en las dos muestras analizadas. Tres alícuotas de esta misma muestra se salpicaron y con extracción inmediata se obtuvo recuperaciones promedio entre 65,36 y 74,28% con desviaciones estándar promedio en un rango de 10,09-13,25% (Tabla 4, columna 5). Al comparar estos resultados con los porcentajes de recuperación obtenidos con el sedimento blanco (Tabla 4, columna 2) se puede observar que para la muestra de sedimento los porcentajes de recuperación son mucho menores, disminuyendo entre 24,46 a 35,18%, observándose la disminución más marcada en el m-xileno, siguiendo en general, una disminución proporcional a la presión de vapor de los BTEX. Esta diferencia puede deberse a la presencia de humedad en la muestra real. El CS₂ es insoluble en agua y por lo tanto disminuye el contacto entre éste y los analitos adsorbidos en el sedimento. La Figura 4 muestra una representación gráfica de las interferencias de la humedad en la extracción de los hidrocarburos aromáticos con disulfuro de carbono. Con respecto a las desviaciones estándar, se observa un incremento para cada uno de los BTEX de 15 veces en las muestras de la esta-

Tabla 4
Porcentajes de recuperación promedio (n=3) de los hidrocarburos aromáticos extraídos con diferentes volúmenes de CS₂, obtenidos inmediatamente después de la contaminación del sedimento blanco y de muestras de sedimento del Lago de Maracaibo

BTEX	Porcentaje de Recuperación			
	3 mL	5 mL	7 mL	Mta Lago de Mcho
Benceno	98,73 ± 0,81	98,62 ± 0,55	98,57 ± 0,63	74,28 ± 13,25
Tolueno	100,29 ± 1,47	99,28 ± 0,94	99,73 ± 1,27	70,65 ± 12,24
Etilbenceno	100,38 ± 0,54	100,22 ± 0,43	100,00 ± 0,45	66,69 ± 10,66
m-Xileno	100,54 ± 0,73	100,52 ± 0,10	100,05 ± 1,31	65,36 ± 10,09
o-Xileno	100,79 ± 0,69	101,45 ± 0,78	100,53 ± 1,23	69,56 ± 10,29

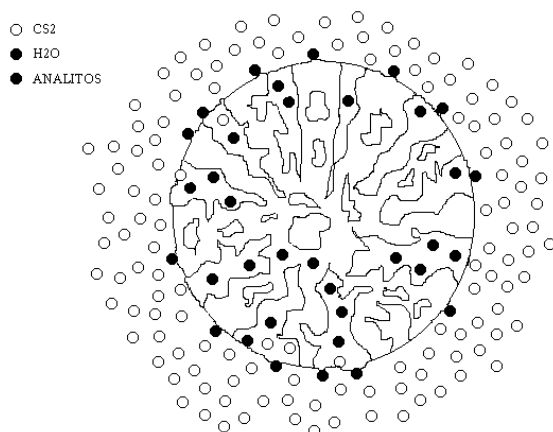


Figura 4. Representación gráfica de las interferencias de la humedad en la extracción de BTEX.

ción C11, con respecto al sedimento blanco, lo cual demuestra que los factores que afectan la recuperación de los BTEX en la muestra afectan también la reproducibilidad del procedimiento de extracción. Otro factor que podría afectar la recuperación de los BTEX es la cantidad de materia orgánica presente en el sedimento (12), parámetro que no se estudió en este trabajo.

Conclusiones

El programa cromatográfico utilizado permitió obtener separaciones óptimas de los BTEX.

El volumen óptimo de CS₂ para la extracción inmediata de los BTEX en sedimento fue de 3 mL.

El porcentaje de recuperación del sedimento blanco contaminado con los BTEX, extraído 24 h después, estuvo en el intervalo de 58,37- 101,23%.

El porcentaje de recuperación del sedimento blanco contaminado con los BTEX extraído inmediatamente con 3 mL de CS₂, estuvo en el intervalo de 98,73- 100,79%.

No se detectó BTEX en dos muestras de sedimento del Lago de Maracaibo. Tres alícuotas de estas muestras contaminadas con los BTEX arrojaron porcentajes de recuperación entre 63,36-74,28%.

Los límites de detección obtenidos fueron 260 µg/Kg para benceno, 92 µg/Kg para tolueno, 90 µg/Kg para etil benceno, 120 µg/Kg para el m-xileno y 87 µg/Kg para el o-xileno.

Agradecimiento

Los autores agradecen todo el apoyo y financiamiento recibido al instituto para la conservación del Lago de Maracaibo (ICLAM).

Referencias Bibliográficas

1. DEWULF J., LANGENHOVE V. *J Environ Anal Chem* 61: 35-46, 1994.

2. EGANHOUSE R., THOMAS D., CURTIS P., ALVIN W. *J Chromatogr* 628: 81-92, 1993.
3. PARRA I., LUCIANI Y., PIRELA D., GONZÁLEZ E., RODRIGUEZ N., BRACHO N., CHÁVEZ G. *Ciencia* 12 (3):205-214, 2004.
4. DURÁN P., KUBENIC R., SOJÁK L. *J Chromatogr* 665: 133-138, 1994.
5. FARIA R., AGUILAR L., ETTIENE G., GONZÁLEZ G., GONZÁLEZ E. Determinación de hidrocarburos aromáticos por cromatografía de gases previa extracción líquido-sólido con cartuchos de carbón grafitado. *IV Congreso Venezolano de Química*. Mérida (Venezuela), 526-529, 1999.
6. AL REKABI H., SOJAK L., KMINIAK M. *Water Air Soil Poll* 81(1-2): 1995.
7. HUANG S., CHENG C., SUNG Y. *Anal Chim Acta* 343: 101-108, 1997.
8. AGUILAR L., FARIA R., GONZÁLEZ G., ETTIENE G. Análisis cromatográfico de hidrocarburos aromáticos y microextracción en fase sólida (SPME). *VI Congreso Interamericano Sobre El Medio Ambiente*. MONTERREY (NUEVO LEÓN-MÉXICO), 120, 1999.
9. KAWATA K., TANABE A., SAITO S., SAKAI M., YASURAA. *Bull Environ Contam Toxicol* 58: 893-900, 1997.
10. BIANCHI A., VARNEY M., PHILLIPS J. *J Chromatogr* 542: 413-450, 1991.
11. MILLER-MILLER. *Estadística Para Química Analítica*, 2^{da} Edición Iberoamericana Addison-Wesley (USA), pp. 100-101, 1993.
12. BIANCHI A., VARNEY M., PHILLIPS J. *J Chromatogr* 542: 413-450, 1991.