

CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN TERMOFORMADOS Y PELÍCULAS FLEXIBLES BIODEGRADABLES

QUANTIFICATION OF ARSENIC BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY IN FLEXIBLE THERMOFORMED AND BIODEGRADABLE FILMS

QUANTIFICAÇÃO DE ARSÊNIO POR ABSORÇÃO ATÔMICA EM TERMOFORMADOS E PELÍCULAS FLEXÍVEIS BIODEGRADÁVEIS

LEIDY FERNANDA ALVIRA M.¹, MAITE DEL PILAR RADA-MENDOZA²,
OLGA LUCÍA HOYOS S.³, HECTOR SAMUEL VILLADA C.⁴

RESUMEN

Se determinó la concentración de arsénico en siete muestras de termoformados y seis muestras de películas flexibles biodegradables, por espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros; el método de cuantificación fue curva de calibración a 193,7 nm. Previamente a ésta cuantificación, se optimizó el proceso de digestión ácida mediante reflujo (HNO_3 : HClO_4 , relación 3:1, 70°C, 3 horas para termoformados y 45 minutos para películas flexibles) y se implementaron y estandarizaron los parámetros de calidad estadística (Límite de detección y cuantificación, intervalo lineal, sensibilidad de calibración, precisión y exactitud). Los resultados obtenidos fueron analizados empleando el paquete estadístico SPSS.

Recibido para evaluación: 15/10/2011. **Aprobado para publicación:** 16/03/2012

- 1 Estudiante de Química, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca.
- 2 Química, Magíster en Química, Dr. en Ciencias Químicas. Universidad del Cauca, Docente Titular Departamento de Química. Grupo BICAMSA.
- 3 Lic. en Química, Magíster en Química, Dr. en Ciencias Químicas. Universidad del Cauca, Docente Titular Departamento de Química. Grupo QPN.
- 4 Ingeniero, Dr. en Ingeniería con énfasis en alimentos. Universidad del Cauca, Docente Titular Departamento de Ing. Agroindustrial. Grupo CYTBIA.

Correspondencia: mrada@unicauca.edu.co.

Las concentraciones de arsénico en termoformados fueron detectables en el rango de las partes por billón mientras que las películas flexibles fueron no detectables. Hoy en día, no existe una normativa vigente que establezca los valores permitidos de Arsénico para los biopolímeros analizados.

ABSTRACT

The arsenic concentration of seven thermoformed and six biodegradable flexible films samples were evaluated by atomic absorption spectrometry with generator hydride; the calibration curve at 193,7 nm was the quantification method. Before the experiments, the acid digestion with reflux was optimized (HNO_3 : HClO_4 ratio 3:1, 70°C, 3 hours for thermoformed and 45 minutes for flexible films) and the statistical quality parameters were implemented and standardized (detection and quantification limit, linear range, calibration sensitivity, precision and accuracy). The results were analyzed using SPSS. Arsenic concentrations in thermoformed were detectable in the order of parts per billion whereas flexible films were not detectable. Today, there is no current legislation to establish the permissible values of arsenic for the biopolymers analyzed.

RESUMO

Determinou-se a concentração de arsênio em sete amostras de termoformados e seis amostras de películas flexíveis biodegradáveis, por espectrometria de absorção atômica com gerador de hidretos. O método de quantificação foi por Curva de Calibração a 193,7nm. Previamente a esta quantificação, otimizou-se o processo de digestão ácida mediante refluxo (HNO_3 : HClO_4 , relação 3:1, 70°C, 3 horas para termoformados e 45 minutos para películas flexíveis) implementando e padronizando os parâmetros de qualidade estatística (Limite de detecção e quantificação, intervalo linear, sensibilidade de calibração, precisão e exatidão). Os resultados obtidos foram analisados empregando o pacote estatístico SPSS. As concentrações de arsênio em termoformados foram detectáveis no intervalo das partes por milhão enquanto as películas flexíveis não foram detectáveis. Hoje em dia, não existe uma normativa vigente que estabeleça os valores permitidos de Arsênio para os biopolímeros analisados.

PALABRAS CLAVES:

Materiales biodegradables, Yuca, Espectrometría de absorción atómica.

KEYWORDS:

Biodegradable materials, Cassava, Atomic absorption spectrometry

PALAVRAS CHAVE:

Biodegradáveis, Mandioca, Espectrometria de absorção atômica.

INTRODUCCIÓN

La elaboración de termoformados y películas flexibles biodegradables a partir de compuestos naturales, ha venido desarrollándose como una novedosa y amigable alternativa industrial, cuyo objeto principal es el de sustituir los plásticos sintéticos de origen petroquímico que actualmente usamos, ya que estos una vez desechados al medio ambiente, no se degradan y pueden pasar

muchos años sin que sean afectados por el entorno, causando así un gran problema ambiental [1, 2, 3], al cual se suma también la tendiente disminución de los recursos del petróleo; lo anterior, ha incrementado la conciencia hacia la eco-amistad, cuyo interés consiste en maximizar el uso de materiales renovables a partir de los compuestos naturales [3, 4] que se emplearán para la elaboración de productos biodegradables y que se caracterizan porque presentan una rápida y fácil degradación, y no producen residuos, causando un impacto favorable para los diferentes ecosistemas ambientales [3, 5].

Las materias primas (harina y almidón de yuca, fibra de fique, ácido poliláctico, glicerol, entre otros) utilizadas para la fabricación de estos polímeros biodegradables deben ser no tóxicas, con adecuadas propiedades físicas, químicas, organolépticas y de degradabilidad, ya que el producto final, empleado para contener y envolver productos alimenticios, debe ser ambientalmente asimilable y amigable. Sin embargo, durante la obtención de la materia prima y/o en los procesos de manufactura de estos polímeros (figura 1), pueden adquirir una posible contaminación [4, 6, 7, 8] con metales pesados tóxicos, como el arsénico.

En el caso de la materia prima (harina y almidón de yuca, fibra de fique), el arsénico puede proceder de forma natural del suelo ó de las actividades agrícolas (provenientes de las lluvias radiactivas atmosféricas, la contaminación por fertilizantes químicos y el riego con agua de mala calidad) [9, 10, 11, 12], mientras que durante la manufactura de los biopolímeros, se puede producir una contaminación cruzada debido al desgaste de la maquinaria (tornillo sin fin, mezclador, extrusor, entre otros), lo que puede provocar la migración de posibles trazas del metal que está presente en dichos equipos (debido a las aleaciones empleadas en la industria metalúrgica con el fin de mejorar las propiedades mecánicas) a los biopolímeros (termoformados y películas flexibles) [7, 8].

El arsénico es un metal pesado tóxico y peligroso, que puede causar graves daños en los organismos vivos como son las modificaciones en los mecanismos moleculares y en la conformación activa de biomoléculas [13, 14]; adicionalmente, no es biodegradable y permanece durante mucho tiempo en el entorno, bioacumulándose en los seres vivos al no ser metabolizado [9, 10]. La

Figura 1. Elaboración de Termoformados (Moldeo por compresión) y películas flexibles (Extrusión).



presencia de elevadas cantidades de este metal (del orden de los mg/Kg, aunque no hay norma vigente que estipule el nivel máximo permitido) en los biopolímeros, afectaría la calidad de los mismos, ya que además causaría efectos nocivos en los ecosistemas, siendo esto un factor a tener en cuenta como riesgo en la salud pública, ya que por los usos futuros del polímero biodegradable, este puede entrar en las cadenas alimenticias, debido a la migración que se pueda presentar [15].

Teniendo en cuenta el problema que puede surgir con la presencia de As en los nuevos polímeros biodegradables, el presente estudio tuvo como finalidad cuantificar el arsénico en las muestras de termoformados y películas flexibles biodegradables, llevando a cabo la estandarización del método de absorción atómica con generador de hidruros, con la optimización de la digestión ácida con reflujo. Además, con el fin de determinar la procedencia del As presente en los biopolímeros, con el fin de mejorar la calidad de dichos productos, también se cuantificó este metal en las materias primas (harina de yuca y fibra de fique).

MÉTODO

Muestra. Los termoformados (MBRA-383, MPER-183, CM 523-7, CM 7951-5, CM 4574-7, NATAIMA 31, HMC 1) y las películas flexibles (SM 707-17 nativo e hidrolizado, SM 1498-4 nativo e Hidrolizado, CM 7138-7 nativo e hidrolizado) biodegradables analizados, fueron elaboradas en el laboratorio de Reología por el grupo CYTBIA de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca.

Preparación de la muestra. Todas las unidades de cada muestra se llevaron a un tamaño más pequeño mediante el empleo de métodos mecánicos de macerado (termoformados) y ruptura manual (películas flexibles), como se muestra en la figura 2; se conformó una muestra compuesta con el fin de obtener una mayor eficiencia en el proceso de digestión [16].

Digestión ácida con reflujo. Previamente a la realización del proceso de digestión, se optimizó el peso de la muestra (0,5, 1,0 y 2,0 g de termoformados y películas flexibles en 20 mL de ácido); posteriormente, la proporción (0:1, 1:0, 1:1, 1:3 y 3:1) en la mezcla de ácidos (HNO_3 : HClO_4), la temperatura (35, 50 y 70°C) y el tiempo (30 y 45 minutos y 1, 2 y 3 horas) de digestión. Una vez digestadas las muestras, se filtraron a través de un crisol de filtración (vidrio Schott Duran porosidad 2), y se almacenaron en recipientes de polietileno a 4°C para su análisis posterior por absorción atómica (Thermo AA S4) [9, 17, 18].

Estandarización del método analítico. Para calcular el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC), se prepararon tres curvas de calibración, obteniéndose la desviación estándar del intercepto (S_b) y el promedio de las pendientes [19, 20]. Para evaluar el intervalo lineal, se preparó una curva de calibración en el intervalo de concentraciones de 2,0 a 50,0 $\mu\text{g/L}$, partiendo de un estándar de arsénico comercial de 1000 $\mu\text{g/L}$ (Merck). La sensibilidad de calibración se determinó por la pendiente de la curva de calibración. La precisión se evaluó a dos niveles: la precisión intermedia, que se analizó con ocho curvas de calibración durante ocho días consecutivos y la repetibilidad, que se analizó con la preparación de cinco curvas de calibración leídas el mismo día. La exactitud del método de extracción se evaluó como el porcentaje

Figura 2. Preparación de las muestras de termoformados y películas flexibles.



de recuperación, adicionando cantidades conocidas de un estándar de arsénico (1000 $\mu\text{g/L}$) a la muestra (CM 4574-7) antes del proceso de digestión [21].

Adicionalmente, se evaluó la estabilidad de un estándar de 8,0 $\mu\text{g/L}$ de arsénico y de una muestra de termoformado (CM 4574-7), durante siete días.

Cuantificación de Arsénico. Para la determinación de arsénico, se empleó un espectrómetro de absorción atómica (Thermo AA S4) con generador de hidruros (VP100). La atomización se realizó en una celda T de cuarzo y con llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 193,7 nm, velocidad de flujo del gas Nitrógeno de 200 mL/min, ranura de 0,5 mm y altura de mechero de 15,0 mm. 300 μL de ácido sulfámico al 10% (p/v) fueron adicionados para disminuir el grado de interferencia en las muestras y patrones; la reducción fue realizada con borohidruro de sodio al 0,5% (m/v) en hidróxido de sodio al 0,5% (m/v) y ácido clorhídrico al 10% v/v fue la matriz.

La cuantificación de arsénico se realizó por el método de curva de calibración, usando un estándar puro comercial de arsénico (Merck), a partir del cual se prepararon 8 patrones en el rango de 2,0 a 20,0 $\mu\text{g/L}$ en una solución de HCl al 1,0%. Todos los análisis fueron realizados por triplicado y los valores corresponden a las concentraciones promedio en partes por billón.

Estadística. Los datos de estandarización e implementación se analizaron con el programa estadístico SPSS (versión 11,5) para Windows. Se aplicaron las pruebas de Shapiro-Wilk y Levene, ANOVA de un factor, la correlación de Pearson, el coeficiente de determinación y el análisis de relación para cada una de las curvas de calibración preparadas [22].

RESULTADOS

Digestión ácida. Los nuevos biopolímeros (termoformados y películas flexibles) que se elaboraron en el grupo de investigación CYTBIA y que son analizados en este trabajo, están compuestos principalmente por materia orgánica (harinas y almidones de yuca, fibra de fique, etc), la cual interfiere en la determinación de As, debido a que el metal puede estar incrustado en el polímero ó interactuando con él [11], lo que dificulta su

liberación y posterior determinación. Por tal razón, fue necesario realizar una digestión húmeda optimizada en presencia de HNO_3 y HClO_4 a diferentes condiciones. Se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) en la cantidad de arsénico con la variación en la relación de la mezcla de los ácidos a la misma temperatura, siendo mayor la concentración con la relación 3:1 a 70°C .

El proceso de digestar 0,5 g de muestra a 35 y 50°C , durante 1 y 2 horas de calentamiento, no fue suficiente para conseguir la destrucción completa de la materia orgánica; igual sucedió para todas las temperaturas con 2,0 g de muestra de termoformado, mientras que muy bajas cantidades de arsénico fueron encontradas cuando se empleó 0,5 g de muestra a 70°C . No se encontraron diferencias significativas en la cantidad de arsénico, cuando se empleó 1,0 y 2,0 g de muestra de películas flexibles. Por tanto, el reflujó fue realizado con $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ en una relación 3:1, a 70°C durante 3 horas para los termoformados y 45 minutos para las películas flexibles.

Estandarización del método analítico. Se determinaron los parámetros de calidad estadística (límite de detección y de cuantificación, intervalo lineal, sensibilidad de calibración, precisión y exactitud), que establecen el rendimiento del método para poder cuantificar el arsénico en cada una de las muestras de termoformados y películas flexibles.

El límite de detección del arsénico fue de $0,65 \mu\text{g/L}$, calculado como la cantidad necesaria para obtener un valor de 3 en la relación señal/ruido. El límite de cuantificación, calculado como la cantidad necesaria para obtener un valor de 10 en la relación señal/ruido fue de $1,96 \mu\text{g/L}$.

Como se observa en la figura 3, la curva de calibración del arsénico fue lineal en el rango de concentraciones de $2,0$ a $50,0 \mu\text{g/L}$. La ecuación de la recta promedio se muestra en la ecuación 1, donde y es la absorbancia y x la concentración, con un valor de r de 0,999.

$$y = 0,00262x - 0,00043 \quad (\text{Ec. 1})$$

La precisión intermedia (Figura 4.a), fue evaluada por la inyección de los estándares de las ocho curvas de calibración obtenidas durante ocho días consecutivos, que al evaluarse estadísticamente aplicando las pruebas de Shapiro – Wilk, Levene y el ANOVA de un factor, muestran que no hay diferencias significativas entre

Figura 3. Curva de calibración obtenida para el intervalo lineal.

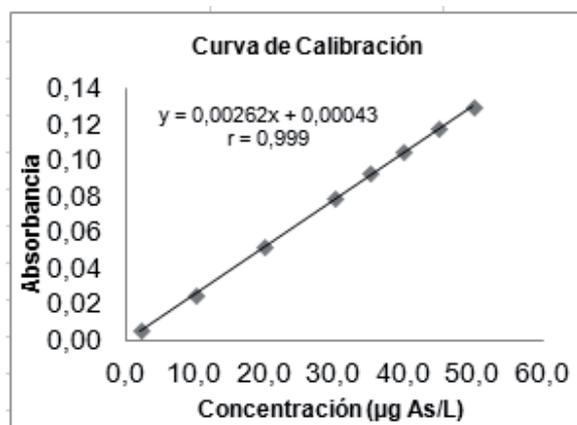
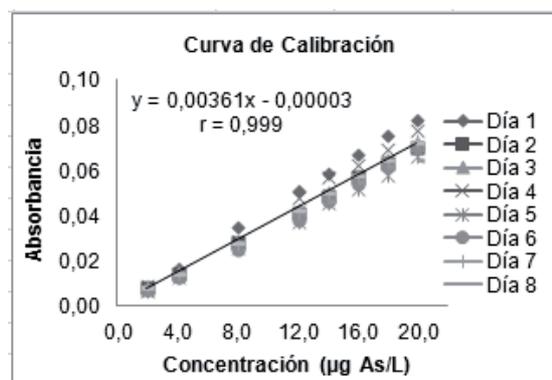


Figura 4. Curva de calibración obtenida para: (a) Precisión Intermedia, (b) Repetibilidad

a)



b)

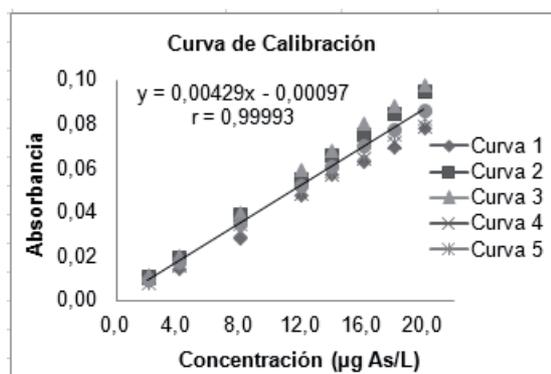
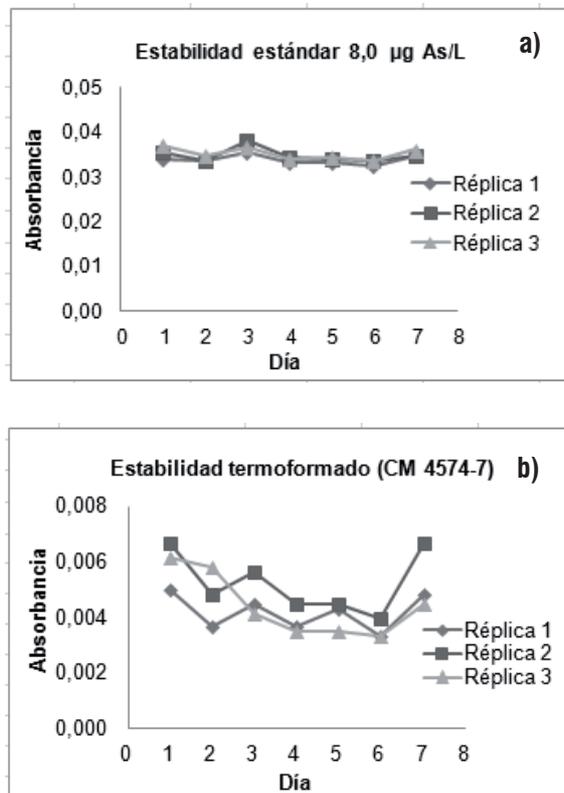


Figura 5. Estabilidad durante 7 días de tres réplicas de: (a) Estándar de 8,0 µg/L de As, (b) Termoformado (CM 4574-7)



Cuadro 1. Porcentaje de Recuperación de Arsénico (µg/L) en el análisis de termoforma

Cantidad en la muestra (g)	Cantidad adicionada (µL)	Cantidad detectada (µg/L)	Recuperación (%)	CV (%)
1,0007	80	4,189	100,77	4,77
1,0013	160	5,393	96,67	4,55
1,0015	240	8,242	97,17	0,94

ellas, obteniendo así, la ecuación de la recta promedio (Ecuación 2) con un valor de r de 0,999.

$$y = 0,00361x - 0,00003 \quad (\text{Ec. 2})$$

La repetibilidad del método completo (Figura 4.b), incluyendo la digestión, preparación de la muestra y análisis por absorción atómica, fue determinado analizando cinco curvas de calibración obtenidas en el mismo día. No se obtuvieron diferencias significativas entre los estándares.

En todos los casos, las desviaciones estándar relativas, fueron inferiores a 0,00154 µg As/L

La sensibilidad analítica del método está dada por la pendiente de calibración, que en este caso son 0,00429 y 0,00361 para la repetibilidad y la precisión intermedia, respectivamente; lo anterior indica que para el método se obtiene mayor sensibilidad cuando se trabaja el mismo día.

En la figura 5, se representa la estabilidad del estándar de 8,0 µg/L de arsénico y del termoformado CM 4574-7, demostrando estadísticamente que hay estabilidad en el estándar analizado durante siete días, con una concentración promedio de $8,224 \pm 0,171$ µg/L, mientras que el termoformado CM 4574-7 no presentó estabilidad, lo que se atribuye a que la concentración de arsénico presente en la misma está por debajo del límite de cuantificación.

Como se muestra en la el cuadro 1, la exactitud del método, incluyendo la digestión, preparación de la muestra y análisis por absorción atómica, evaluada como el porcentaje de recuperación de arsénico, fue realizado mediante la adición de cantidades conocidas de un estándar de arsénico (1000 µg/L) a la muestra digestada de termoformado (CM 4574-7). El rango fue 96,67 a 100,77% (con una desviación estándar relativa inferior a 4,81).

Implementación y cuantificación de arsénico

Una vez estandarizada la técnica analítica por absorción atómica para la determinación de arsénico en los biopolímeros, se realizó la implementación; en el cuadro 2 se presentan las concentraciones estimadas de arsénico en µg/L determinadas en los termoformados biodegradables analizados, determinándose que ésta cantidad de arsénico es inferior al límite de cuantificación, es decir, que su concentración al nivel de trazas es detectable más no cuantificable.

En las películas flexibles no se detectó la presencia de arsénico, como se muestra en el cuadro 3.

Para conocer la procedencia de esta concentración de arsénico, se realizó la determinación de este elemento en las materias primas (harinas y fibra de fique) de cada uno de los termoformados. En el cuadro 4, se muestran

Cuadro 2. Concentración promedio ($\pm s$) de As (N=3) en muestras de termoformados biodegradables.

Termoformado	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)
MBRA-383	1,528 \pm 0,082	5,40
MPER-183	1,430 \pm 0,117	8,15
CM 523-7	1,625 \pm 0,117	7,17
CM 7951-5	1,029 \pm 0,045	4,36
CM 4574-7	1,677 \pm 0,112	6,69
NATAIMA 31	1,107 \pm 0,081	7,31
HMC 1	1,884 \pm 0,184	9,75

Cuadro 3. Concentración promedio ($\pm s$) de As (N=3) en muestras de películas flexibles biodegradables.

Películas Flexibles	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)
SM 707-17 Nativo	No detectable	---
SM 707-17 Hidrolizado	No detectable	---
SM 1498-4 Nativo	No detectable	---
SM 1498-4 Hidrolizado	No detectable	---
CM 7138-7 Nativo	No detectable	---
CM 7138-7 Hidrolizado	No detectable	---

Cuadro 4. Concentración promedio ($\pm s$) de As (N=3) en las muestras de materia prima.

Muestra (harinas)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)
MBRA 383	1,055 \pm 0,045	4,25
MPER 183	No detectable	-
CM 523-7	No detectable	-
CM 7951-5	1,016 \pm 0,147	14,5
CM 4574-7	No detectable	-
NATAIMA 31	0,835 \pm 0,059	7,11
HMC 1	1,068 \pm 0,022	2,10
Fibra de Fique	No detectable	-

las concentraciones estimadas de arsénico en MBRA 383, CM 7951-5, NATAIMA 31 y HMC 1.

Los resultados mostrados en los cuadros 2 y 4, reportan una concentración estimada de arsénico para los termoformados, al igual que con el arsénico no cuantificable presente en las harinas MBRA 383, CM 7951-5, NATAIMA 31 y HMC 1. En este caso, se podría inferir que el arsénico encontrado en los termoformados (trazas menores a 1,96 $\mu\text{g/L}$), proviene de las materias primas, principalmente de las harinas de yuca con las que se han fabricado estos biopolímeros; se cree que

el arsénico puede llegar a éstas materias primas por las formulaciones de plaguicidas, la contaminación por fertilizantes químicos, el riego con agua de mala calidad, y por la contaminación cruzada del aire [7, 9, 10, 11]; sin embargo, aunque no hay reporte de análisis de metales pesados en este tipo de muestras o en muestras similares, los valores encontrados indican que estos materiales no serán tóxicos y podrán ser empleados como envoltentes y contenedores de alimentos sin riesgos para el consumidor.

CONCLUSIONES

El método descrito en este artículo es adecuado para la determinación de arsénico en muestras de termoformados y películas flexibles biodegradables.

Los parámetros de calidad estadística determinados como el límite de detección y de cuantificación, sensibilidad de calibración, precisión y exactitud, permitieron obtener un método analítico estandarizado, sensible y preciso, el cual nos da un criterio de confianza para su implementación en la determinación de arsénico en polímeros biodegradables.

Las trazas de arsénico cuantificadas en los termoformados y materias primas son muy bajas, del orden de $\mu\text{g/L}$, y por tanto, no habrá incidencia del metal en el material elaborado; sin embargo, se debe tener un especial cuidado con la obtención y manipulación de la materia prima, ya que la presencia de trazas de arsénico en los termoformados, es atribuida principalmente a la harina de yuca.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Cauca (Laboratorios de BICAMSA, QPN, Reología), al Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural y al CREPIC, por la financiación de los proyectos que enmarcan este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] SHIMAO, M. Biodegradation of plastics. Current Opinion in Biotechnology, 12, 2001, p. 242-247.
- [2] RUIZ, G., MONTOYA, C. and PANIAGUA, M.

- Degradabilidad de un polímero de almidón de yuca. *Revista EIA, Medellín*, 12, 2009, p. 67-78.
- [3] NAVIA, D., VILLADA, H., TORRES, G. Caracterización morfológica de harina de siete variedades de yuca y polvillo de fique por microscopía óptica de alta resolución (moar). *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 8(2), 2010, p. 79-85.
- [4] IDODO-UMEH, G. and OGBEIBU, A.E. Bioaccumulation of the Heavy Metals in Cassava Tubers and Plantain Fruits Grown in Soils Impacted with Petroleum and Non-Petroleum Activities. *Research Journal of Environmental Sciences*, 4, 2010, p. 33-41.
- [5] VILLADA, H., ACOSTA, H. y VELASCO, R. Biopolímeros naturales usados en empaques biodegradables. *Temas Agrarios*, 12(2), 2007, p. 5-13.
- [6] OBANIJESU, E. and OLAJIDE, J. Trace Metal Pollution Study on Cassava Flour's Roadside Drying Technique in Nigeria. *Appropriate Technologies for Environmental Protection in the Developing World*, 1, 2009, p. 333-339.
- [7] OBANIJESU, E. and OLAJIDE, J. Trace Metal Pollution Study on Cassava Flour's Roadside Drying Technique in Nigeria. *Appropriate Technologies for Environmental Protection in the Developing World*, 1, 2009, p. 333-339.
- [8] IDODO-UMEH, G. and OGBEIBU, A. Bioaccumulation of the Heavy Metals in Cassava Tubers and Plantain Fruits Grown in Soils Impacted with Petroleum and Non-Petroleum Activities. *Research Journal of Environmental Sciences*, 4, 2010, p. 33-41.
- [9] BAKKALI, K., RAMOS, N., SOUHAIL, B. and BALLESTEROS, E. Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion. *Food Chemistry*, 116, 2009, p. 590-594.
- [10] MONTOYA, C. Fabricación y determinación de las propiedades físicas y químicas de las mezclas de termoplástico de almidón y poliolefinas. Proyecto de Investigación, Universidad Escuela de Administración, Finanzas y Tecnología EAFIT, 2009.
- [11] SHARMA, V., SOHN, M. Aquatic As: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35, 2009, p. 743-759.
- [12] SHAH, A., KAZI, T., ARAIN, M., JAMALI, M., AFRIDI, H., JALBANI, N., KANDHRO, G., BAIG, J., SARFRAZ, R. and ANSARI, R. Comparison of electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of total arsenic in broiler chicken. *Food Chemistry* 113, 2009, p. 1351-1355.
- [13] Cuizano, N., REYES, U., DOMÍNGUEZ, S., LLANOS, B., NAVARRO, A. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76 (2), 2010, p. 123-130.
- [14] NÚÑEZ, A. Martínez, S. Moreno, S. Cárdenas, M. García, G. Hernández, J. Rodríguez, A. Castillo, I. Determinación de metales pesados (aluminio, plomo, cadmio y níquel) en rábano (*Raphanus sativus* L.), brócoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica*) y calabacín (*Cucurbita pepo* L. var. *italica*). Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), México, 2008, p. 1-5.
- [15] ULUOZLU, O., TUZEN, M., MENDIL, D. and SOYLAK, M. Determination of As(III) and As(V) species in some natural water and food samples by solid-phase extraction on *Streptococcus pyogenes* immobilized on Sepabeads SP 70 and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2010, p. 1393-1398.
- [16] SCHRIJVER, I., ARAMENDIA, M., VINCZE, L., RESANO, M., DUMOULIN, A. and VANHAECKE, F. Comparison of atomic absorption, mass and X-ray spectrometry techniques using dissolution-based and solid sampling methods for the determination of silver in polymeric samples, *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 2007, p. 1185-1194.
- [17] NEMATI, K., ABU, NK., BIN, MR., SOBHANZADEH E, and LOW KH. Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 2010, p. 453-459.
- [18] RAMESH, A., RIYAZUDDIN, P. Preservation of inorganic arsenic species in environmental water samples for reliable speciation analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 29(10), 2010, p. 1212-1223.
- [19] IUPAC. Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities. In: *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1995, p. 1699-1723.
- [20] MOCÁK, J., JANIGA, I. and RÁBAROVÁ, E. Evaluation of IUPAC limit of detection and iso minimum detectable value electrochemical

- determination of lead. *Nova Biotechnologica*, 9, 2009, p. 91-100.
- [21] COY, G. Protocolo Estandarización de Métodos Analíticos. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), 1999, p. 1-10.
- [22] GISANDE, C., BARREIRO, A., MANEIRO, I., RIVEIRO, I., VERGARA, A. y VAAMONDE, A. Tratamiento de datos. Universidad de Vigo, Editorial Díaz de Santos, España, 2006, p. 15-109.