

Lead adsorption from polluted water using *Opuntia larreyi* cactus

U.R. Fernández-Bernaola, MSc¹, M. E. Navarro-Clemente, Dr², and A. R. Maldonado-Farfán, Dr¹

¹Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Perú, uriel.fernandez@unsaac.edu.pe,
amanda.maldonado@unsaac.edu.pe

²Instituto Politécnico Nacional, México, elnacle@yahoo.com.mx

Abstract– *The adsorption of lead from polluted aqueous solutions was investigated using a biosorbent, without chlorophyll, obtained from Opuntia larreyi cactus in batch mode. The biomaterial was characterized using Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FTIR), before and after contact with lead; in addition, the interaction between oxygen atoms from functional groups of the biosorbent and lead ions was studied using X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS). At pH 5.7 the major adsorption capacity was achieved, 8.26 mg/g with an efficiency of 90 %. The adsorption kinetics of lead was best described by the pseudo-second-order model and the adsorption capacity was adequately described by the Freundlich adsorption isotherm.*

Keywords– *Adsorción; Cactus; Plomo; FTIR; XPS.*

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.163>
ISBN: 978-0-9993443-6-1 ISSN: 2414-6390

Adsorción de Plomo de Aguas Contaminadas Usando el Cactus *Opuntia larreyi*

U.R. Fernández-Bernaola, MSc¹, M. E. Navarro-Clemente, Dr², and A. R. Maldonado-Farfán, Dr¹

¹Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Perú, uriel.fernandez@unsaac.edu.pe,
amanda.maldonado@unsaac.edu.pe

²Instituto Politécnico Nacional, México, elnacle@yahoo.com.mx

Abstract— *The adsorption of lead from polluted aqueous solutions was investigated using a biosorbent, without chlorophyll, obtained from Opuntia larreyi cactus in batch mode. The biomaterial was characterized using Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FTIR), before and after contact with lead; in addition, the interaction between oxygen atoms from functional groups of the biosorbent and lead ions was studied using X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS). At pH 5.7 the major adsorption capacity was achieved, 8.26 mg/g with an efficiency of 90 %. The adsorption kinetics of lead was best described by the pseudo-second-order model and the adsorption capacity was adequately described by the Freundlich adsorption isotherm.*

Resumen— *La adsorción de plomo de soluciones acuosas contaminadas fue investigada usando un bioadsorbente sin clorofila obtenido a partir del cactus Opuntia larreyi en un sistema por lotes. El biomaterial fue caracterizado usando espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) antes y después de contactarse con plomo; además se estudió la interacción de los grupos funcionales del bioadsorbente con los iones plomo por espectroscopia de Fotoelectrones Inducidos por rayos X (XPS). A pH 5.7 se alcanzó la mayor capacidad de adsorción, 8.26 mg/g con una eficiencia del 90 %. La cinética de adsorción de plomo fue mejor descrita por el modelo de pseudo-segundo-orden y los datos experimentales fueron adecuadamente ajustados por la isoterma de adsorción de Freundlich.*

Keywords— *Adsorción; Cactus; Plomo; FTIR; XPS.*

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación de fuentes naturales de agua con metales pesados está presente en diferentes zonas del continente americano, proveniente principalmente de las actividades industriales, tales como la metalurgia extractiva, concentración de minerales, fundición y refinación de metales. Todos los metales pesados son peligrosos, siendo el plomo un contaminante ambiental mayor, debido a que tiende a bioacumularse en los organismos vivos y no es biodegradable [1]. De acuerdo a las regulaciones ambientales internacionales y la Agencia de Protección Ambiental (EPA), el límite máximo permisible de plomo, en las aguas residuales industriales, es de 0.015 mg/L [2]. Las tecnologías de precipitación química y adsorción con carbón activo son los métodos más empleados para la remoción de metales pesados en el sector industrial; sin embargo, estas técnicas resultan ser inefectivos para concentraciones de iones metálicos que se

encuentran en el orden de 1 a 100 mg/L [3]. Métodos biológicos, tales como la fitorremediación y bioadsorción, pueden proveer una atractiva alternativa a los métodos convencionales [4]. En Latinoamérica la tecnología andina se ha caracterizado por el uso de la biodiversidad en diferentes aplicaciones; por ejemplo, en las áreas rurales del Perú, donde no existen sistemas de potabilización de agua, se usan los mucilagos de cactus para clarificar aguas turbias provenientes de ríos u otras fuentes. En México se han reportado prácticas similares; por ejemplo, la referencia [5] reporta la remoción de sedimentos usando el cactus *Opuntia ficus indica* como un método alternativo de purificación. En el caso del tratamiento de aguas residuales, la referencia [6] indica que los biomateriales como el cactus *Opuntia ficus indica* muestran una buena eficiencia en la bioremediación de contaminantes presentes en aguas residuales. En el caso de la remoción de metales pesados, la referencia [7] reporta que los grupos funcionales, carbonilo (–CO) e hidroxilo (–OH) que se encuentran en el mucílago del cactus, interactúan con los metales pesados y propician su remoción. En el caso específico del plomo, la referencia [8] estudió la influencia del pH en la remoción de plomo usando un bioadsorbente natural a partir del cactus *Opuntia streptacantha*, obteniendo mayores capacidades de adsorción a un pH ligeramente ácido. Por otro lado, la capacidad de adsorción de plomo puede ser incrementada, si se modifica la estructura química del bioadsorbente. Por ejemplo, la referencia [9] reportó que la mejor remoción de plomo se alcanzó con la *Opuntia* tratada químicamente con formaldehído. El tratamiento ácido o básico de los biomateriales permite incrementar su capacidad de adsorción debido a una ruptura de sus cadenas poliméricas y al afloramiento de un mayor número de grupos funcionales iónicos. Debido a su abundancia, amplia distribución en el continente americano y bajo costo de procesamiento, los cactus surgen como promisorios bioadsorbentes para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas.

El propósito de la presente investigación es estudiar la adsorción de plomo de soluciones contaminadas empleando un bioadsorbente obtenido a partir del cactus *Opuntia larreyi* y mejorar su capacidad de adsorción mediante la extracción de clorofila. Se evaluó la remoción de plomo en función del pH, cinética y equilibrio de adsorción. Finalmente, se caracterizó el bioadsorbente mediante espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y por espectroscopia de fotoelectrón inducida por rayos X (XPS) para determinar la interacción del plomo y los grupos funcionales del bioadsorbente y el plomo.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.163>

ISBN: 978-0-9993443-6-1 ISSN: 2414-6390

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Preparación del bioadsorbente

El cladodio del cactus *Opuntia larreyi* fue donado por el jardín botánico de la Universidad Nacional Autónoma de México. Las espinas y la epidermis del cladodio fueron separadas. Los cortes del cactus fueron secados a 50 °C por 24 horas. La biomasa seca fue sometida a molienda y encapsulada en cartuchos para su posterior extracción de clorofila, utilizando etanol grado 96 como solvente, en un equipo soxhlet. La extracción de clorofila y otros compuestos solubles en alcohol se realizó hasta que el solvente no muestre coloración al contacto con la muestra. El bioadsorbente sin clorofila fue secado a temperatura ambiente por 12 horas y sometido a molienda nuevamente, finalmente fue almacenado en un desecador.

B. Caracterización del bioadsorbente

El bioadsorbente obtenido a partir del cactus *Opuntia larreyi* fue caracterizado usando las siguientes técnicas:

1) FTIR: El espectro FTIR fue determinado usando un equipo Labram HR 800 con un módulo ATR FTIR con 32 scans y una resolución de 4 cm⁻¹.

2) XPS: El análisis XPS fue llevado a cabo en el espectrómetro modelo K-Alpha de Thermo Scientific el cual emplea una fuente de Al K α (1486eV) monocromatizada. Las condiciones para el análisis fueron, paso = 1 eV, tiempo fijo = 100 ms, energía de paso = 50 eV.

C. Detección del metal en solución acuosa

Soluciones acuosas de plomo fueron preparadas a partir de una sal de nitrato de plomo (Sigma Aldrich 99+%). Las concentraciones de plomo antes y después del proceso de adsorción fueron determinadas por espectroscopia de absorción atómica (AA) usando el equipo Perkin Elmer modelo AAnalyst 200, con lámpara de plomo y combustible acetileno-aire. Todas las medidas de concentración fueron duplicadas.

D. Estudio de adsorción por lotes

Las pruebas de adsorción fueron llevadas a cabo mediante la técnica por lotes a temperatura constante (18 °C). Una serie de matraces Erlenmeyer, con 40 ml de solución contaminada con plomo (30 mg/L), fueron mezclados con 2.5 g/L del bioadsorbente sin clorofila a diferentes pH (3.0, 4.0, 5.0 y 5.8); el pH fue ajustado con ácido nítrico 0.1 M. La solución fue centrifugada para separar el bioadsorbente de la solución tratada. La concentración de plomo en la solución sobrenadante fue analizada mediante el método de absorción atómica; el bioadsorbente fue secado y caracterizado mediante FTIR y XPS.

E. Estudio cinético

Los experimentos fueron llevados a cabo suspendiendo el bioadsorbente (0.1 g) en 80 ml de una solución contaminada con 30 mg/L de plomo. Para determinar la cinética, se evaluó

la capacidad de adsorción de plomo en rangos específicos de tiempo, desde 10 min hasta 3 horas. Los datos cinéticos fueron analizados con las ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden [10].

F. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción fueron obtenidas para distintas concentraciones de plomo (5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L), ajustándose el bioadsorbente en 0.1 g para cada prueba. Los datos experimentales fueron ajustados mediante los modelos de Langmuir y Freundlich [8].

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Extracción de clorofila del bioadsorbente

La biomasa de cactus libera pigmentos y compuestos solubles en agua [8]; por ejemplo, la clorofila. Para evitar una coloración verde en la solución acuosa, se procedió a la extracción de clorofila utilizando etanol grado comercial. Un indicativo en el proceso de extracción de clorofila es la coloración del solvente. Después de un tiempo de extracción de 2 horas, el solvente no presentó una coloración verde al contacto con la muestra de cactus, lo cual es un indicativo que el proceso de extracción concluyó.

B. Caracterización del bioadsorbente

1) Análisis por FTIR: El espectro FTIR es una herramienta muy útil para identificar grupos funcionales de una molécula, para cada enlace químico hay una banda característica de absorción de energía que se observan en la Fig. 1. Los espectros son mostrados en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹ para el bioadsorbente con clorofila y sin clorofila. Las frecuencias para los picos más importantes y sus correspondientes grupos funcionales se resumen en la Tabla I. Con respecto a la relación entre los picos característicos del espectro y las bandas de absorción de cada grupo funcional, el espectro inferior de la Fig. 1, correspondiente al bioadsorbente con clorofila, muestra que los picos correspondientes a 3280 y 1030 cm⁻¹, son indicativos de la extensión de grupos hidroxilo (-OH primaria y secundaria), vibraciones parecidas, provienen de la celulosa y lignina [11]. En la zona de identificación no se pudo apreciar el pico del alqueno, por encontrarse apantallado por el pico del grupo hidroxilo, pero en la zona derecha, a 1603 cm⁻¹ se encuentra un pico correspondiente a un doble enlace de carbono (C=C muy semejante al que presenta la lignina). Igual que en el espectro inferior, en el espectro superior que corresponde al bioadsorbente sin clorofila, no se

TABLA I
GRUPOS FUNCIONALES DEL BIOADSORBENTE

Frecuencia	Grupo Funcional
3100-3500	-OH
2840-3000	C-H
1314	Grupo de carbohidratos
1200-1400	C-OH
1000-1200	C-O

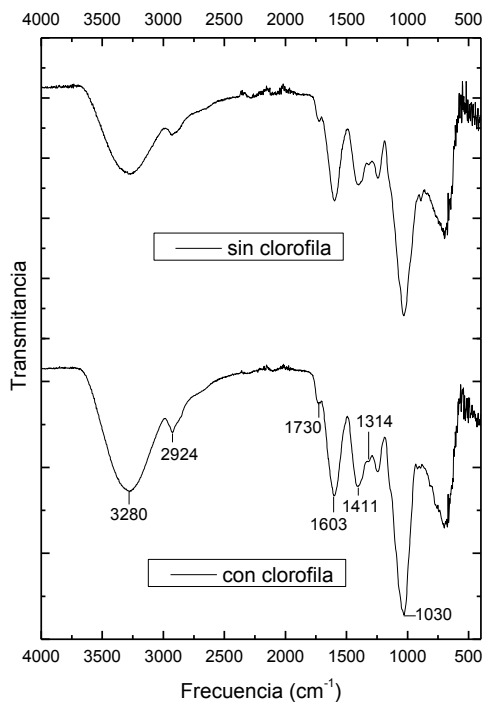


Fig. 1 Espectros del biosorbente *Opuntia larreyi*.

puede apreciar la presencia de ácido carboxílico en la zona de identificación, pero a 1730 cm^{-1} se encuentra el grupo carbonilo, que puede pertenecer a un grupo carboxílico o éster de otros componentes orgánicos presentes en el bioadsorbente. Una zona propia de los grupos carbohidratos (C-OH) se encuentra en el rango de 1200 a 1400 cm^{-1} , encontrándose doblamientos a 1240 y 1314 cm^{-1} . El espectro superior, correspondiente al bioadsorbente sin clorofila, muestra que los picos 3280 y 1030 cm^{-1} correspondientes a grupos -OH, decreció considerablemente, esto debido a la extracción de clorofila.

C. Efecto del pH en la adsorción

El pH de una solución acuosa es un parámetro importante en el proceso de adsorción e influye considerablemente en la remoción de metales pesados. En esta investigación se estudió el efecto del pH en la capacidad de adsorción del bioadsorbente sin clorofila, para una concentración fija de 30 mg/L de plomo y se ajustó el pH de la solución con ácido nítrico 0.1 M . La Figura 2 muestra como varía la capacidad de adsorción en función del pH. A condiciones muy ácidas (pH 2 y 3) se obtuvieron las menores capacidades de adsorción, debido a la competencia iónica entre los iones hidrogeniones, generados por el ácido nítrico, y los iones de plomo. Cuando se incrementó el pH de 3 a 5.7, se incrementó también la capacidad de adsorción del bioadsorbente, obteniéndose una capacidad de adsorción mayor a un pH de 5.7. La adsorción se incrementó con el pH debido a una mayor disponibilidad de enlaces libres que interactuaron con los cationes metálicos.

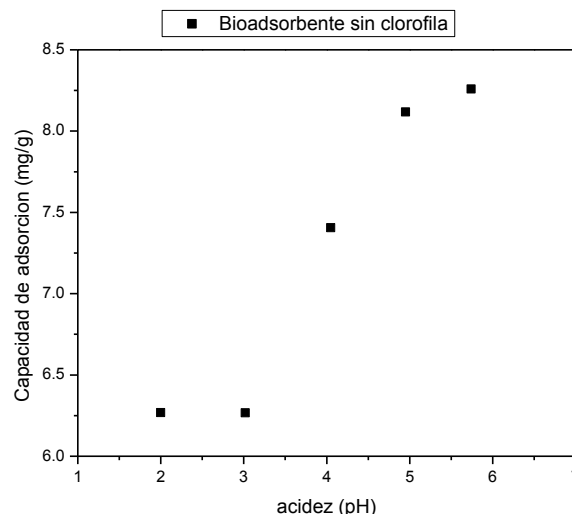


Fig. 2 Efecto del pH en la adsorción de plomo.

Los experimentos no fueron conducidos a pH superiores a 6, para evitar la precipitación química del plomo [8].

D. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es un factor importante en el diseño y optimización de procesos industriales. La Figura 3 muestra la variación de la capacidad de adsorción en función del tiempo, se observa que la velocidad de adsorción es muy rápida en los primeros minutos, alcanzando el tiempo de equilibrio a los 30 minutos. Después de alcanzar el equilibrio se presenta una ligera disminución en la adsorción, esto puede ser inferido como una desorción débil del ion metálico [8]. Sin embargo, ello no interfiere con el equilibrio de adsorción que se mantiene en la misma tendencia después de 3 horas. Las velocidades de adsorción fueron evaluadas con los modelos de

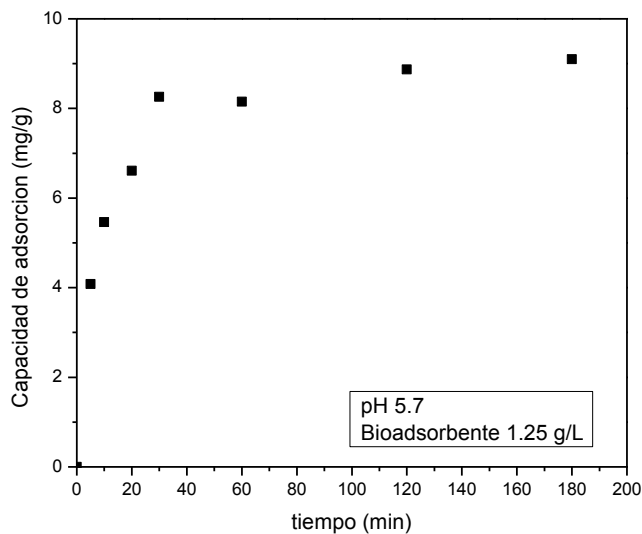


Fig. 3 Cinética de adsorción de plomo.

TABLA II

PARÁMETROS DEL MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

k (g/mg min)	qe (mg/g)	Vo (mg/g min)	R ²
0.0285	8.6207	2.1164	0.9915

pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, las constantes cinéticas son mostradas en la Tabla II. El coeficiente de correlación para el modelo de pseudo-segundo orden fue de 0.99, mientras para el modelo de pseudo-primer orden fue de 0.78. Por lo tanto, el modelo de pseudo-segundo orden mostró un gran ajuste a la cinética de adsorción de plomo usando el bioadsorbente sin clorofila.

E. Isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción son los datos más importantes para determinar el mecanismo de adsorción [12]. Existen diferentes tipos de isotermas; por ejemplo, la isoterma de Langmuir asume que la adsorción toma lugar en sitios homogéneos dentro del adsorbente, mientras la isoterma de Freundlich es una ecuación empírica para describir sistemas heterogéneos [10]. En esta investigación se ajustaron los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich y los parámetros de adsorción obtenidos se muestran en la Tabla III. Se observa de la Tabla III que la isoterma de Freundlich describe mejor la adsorción de plomo, con un coeficiente de correlación de 0.9939. Por lo tanto, se asume que el proceso de adsorción de plomo se inicia en una capa primaria del bioadsorbente, denominado mucílago [7]. Posteriormente es transportado por difusión hasta su interior y es acompañado en una capa secundaria, por los grupos funcionales del bioadsorbente sin clorofila hasta que alcance el equilibrio.

F. FTIR del bioadsorbente después de contactarse con plomo

El espectro FTIR se observa en la Figura 4, en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹. El espectro muestra al bioadsorbente sin clorofila antes y después de contactarse con iones de plomo en solución acuosa. Se puede apreciar de la Fig. 4 que en la zona de identificación hay una variación en el pico de grupos hidroxilo, esto debido a la interacción entre el bioadsorbente y los iones de plomo. Esto se corrobora en la zona de confirmación, donde el espectro de los grupos carbohidratos (C-OH) ha sido consumido considerablemente. La presencia de grupo acetal es casi imperceptible, entre 1050 y 1150 cm⁻¹ por efectos de vibración y contribución de los C-OH [12]. Sin embargo, es perceptible consumos sesgados después de contactarse con los iones de plomo, lo cual implicaría una interacción entre ellos y el metal en disolución. Finalmente, el espectro característico de C=C de la lignina a 1603 cm⁻¹ es consumido en su mayoría y desplazado a 1637cm⁻¹.

TABLA III

PARÁMETROS DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH

KF (mg/g)	1/n	N	R ²
0.42	0.949	1.05	0.9939

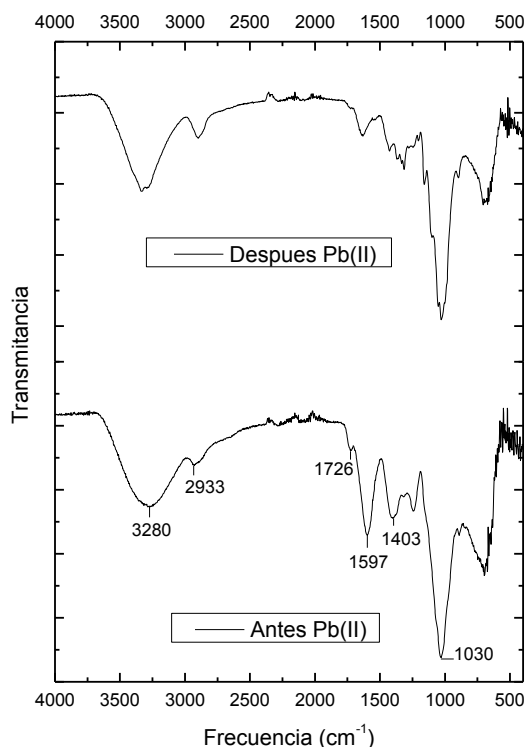


Fig. 4 Espectro del bioadsorbente antes y después de contactarse con plomo.

G. XPS del bioadsorbente después de contactarse con plomo

Las señales en los espectros XPS son características de cada elemento; Por ejemplo, de la Fig. 5 se observa las señales características de carbono C1s (285 eV), oxígeno O1s (530 eV) y nitrógeno N1s (400 eV), los cuales son los principales átomos de los polisacáridos y proteínas presentes en el bioadsorbente. También se observa del espectro, las señales de plomo presentes Pb4f5/2 y Pb4f7/2 (142.8 eV y 138 eV), lo

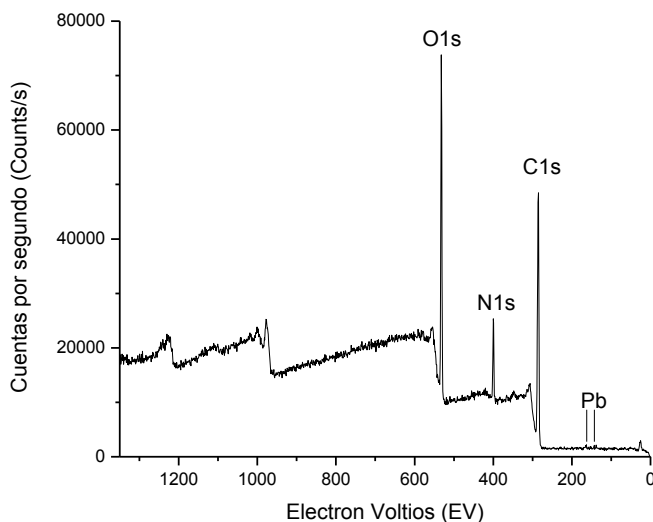


Fig. 5 Espectro XPS del bioadsorbente después de contactarse con plomo.

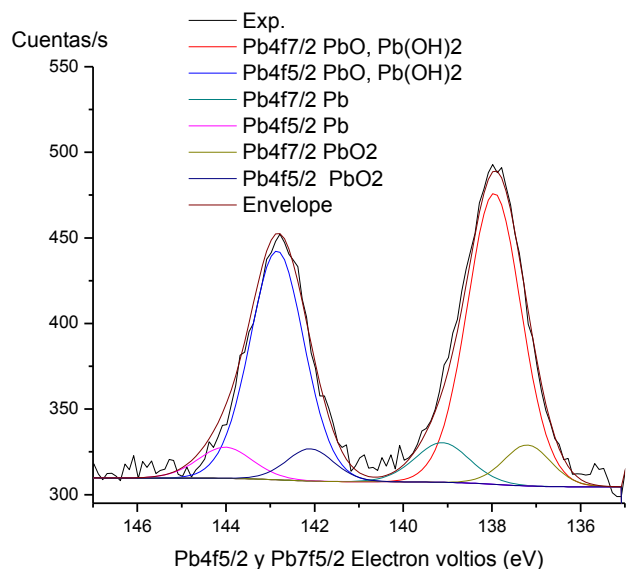


Fig. 6 Espectro XPS del bioadsorbente después de contactarse con plomo.

cual es un indicador que el proceso de adsorción ha tomado lugar. En la Fig. 6, se observa una ampliación de las señales características de plomo y el tratamiento de las señales XPS. Primero, se eliminó el background con el método Smart, luego se realizó la deconvolución de las señales de plomo, para determinar la contribución de señales e identificar las especies químicas que interactuaron con el plomo [13]. La deconvolución mostró mayores intensidades de señal para los compuestos de PbO y Pb(OH)_2 , indicando la interacción de plomo con el oxígeno presente en los grupos C-OH , O-C-O encontrados en los espectros FTIR del bioadsorbente. Lo cual implicaría la formación de un tipo de quelato entre la estructura de la lignina del adsorbente natural y el plomo. Por otro lado, las menores intensidades de señal corresponden a plomo metálico.

IV. CONCLUSIONES

Se logró obtener un bioadsorbente a partir del cactus *Opuntia larreyi* para la adsorción de plomo de aguas contaminadas. La extracción de clorofila previno la lixiviación de pigmentos en las soluciones tratadas y se obtuvo mejores capacidades de adsorción, en comparación con otros solventes de extracción como el formaldehído. La adsorción de plomo es dependiente del pH inicial de la solución, la mayor capacidad de adsorción de plomo, 8.26 mg/g, se obtuvo a un pH de 5.74 con una dosis de 2.5 g/L de bioadsorbente. La velocidad de adsorción de plomo fue rápida en los primeros minutos, alcanzado el equilibrio después de los 30 min. La cinética de adsorción de plomo en el bioadsorbente se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden, con una constante de velocidad de 0.0285 g/mg. Los datos experimentales fueron mejor descritos por el modelo de Freundlich, que sugiere que el proceso de adsorción de plomo es llevado a cabo en sistemas

heterogéneos. El bioadsorbente fue caracterizado por espectroscopia FTIR y XPS, encontrándose un consumo considerable de grupos OH, C-OH, lo cual es un indicativo de la interacción de los iones plomo y los átomos de oxígeno del bioadsorbente.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa Internacional de Becas de la Fundación Ford, Cohorte 9, al Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco por el apoyo brindado en la realización de este proyecto de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Crini y E. Lichtfouse, Eds., *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, vol. 18. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [2] D. Ibarra-Rodríguez, J. Lizardi-Mendoza, E. A. López-Maldonado, y M. T. Oropeza-Guzmán, «Capacity of 'nopal' pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal», *Chem. Eng. J.*, vol. 323, pp. 19-28, sep. 2017.
- [3] J. Wang y C. Chen, «Biosorbents for heavy metals removal and their future», *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, n.º 2, pp. 195-226, mar. 2009.
- [4] S. O. Lesmana, N. Febriana, F. E. Soetaredjo, J. Sunarso, y S. Ismadji, «Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater», *Biochem. Eng. J.*, vol. 44, n.º 1, pp. 19-41, abr. 2009.
- [5] A. L. Buttice y N. A. Alcantar, «1.7 - Sediment Removal with the *Opuntia ficus-indica* Cactus: A Water Purification Method for Communities in Latin America», en *Comprehensive Water Quality and Purification*, S. Ahuja, Ed. Waltham: Elsevier, 2014, pp. 98-103.
- [6] T. Nharingo y M. Moyo, «Application of *Opuntia ficus-indica* in bioremediation of wastewaters. A critical review», *J. Environ. Manage.*, vol. 166, pp. 55-72, ene. 2016.
- [7] D. I. Fox, T. Pichler, D. H. Yeh, y N. A. Alcantar, «Removing Heavy Metals in Water: The Interaction of Cactus Mucilage and Arsenate (As(V))», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n.º 8, pp. 4553-4559, abr. 2012.
- [8] P. Miretzky, C. Muñoz, y A. Carrillo-Chávez, «Experimental binding of lead to a low cost on biosorbent: Nopal (*Opuntia streptacantha*)», *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n.º 5, pp. 1211-1217, mar. 2008.
- [9] N. Barka, M. Abdennouri, M. El Makhfouk, y S. Qourzal, «Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, n.º 3, pp. 144-149, sep. 2013.
- [10] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, y S. Ismadji, «Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies», *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, n.º 2, pp. 616-645, mar. 2009.
- [11] H. Barrera, F. Ureña-Núñez, B. Bilyeu, y C. Barrera-Díaz, «Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by Ectodermis of *Opuntia*», *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, n.º 3, pp. 846-853, ago. 2006.
- [12] L. A. Bernal-Martínez, S. Hernández-López, C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Núñez, y B. Bilyeu, «Pb(II) Sorption under Batch and Continuous Mode Using Natural, Pretreated, and Amino-Modified Ectodermis of *Opuntia*», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n.º 4, pp. 1026-1034, feb. 2008.
- [13] J. Cruz-Olivares, C. Pérez-Alonso, C. Barrera-Díaz, G. López, y P. Balderas-Hernández, «Inside the removal of lead(II) from aqueous solutions by De-Oiled Allspice Husk in batch and continuous processes», *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, n.º 1, pp. 1095-1101, sep. 2010.