

Remoción de iones Cromo y Cobre desde soluciones acuosas con cenizas volantes de Carbón mineral

María Luisa Saavedra Q¹, Daniela Cuevas A¹, Marcela Saldivia M¹, Rosa Santoro G¹.

¹Universidad de Santiago de Chile, marialuisa.saavedra@usach.cl, marcela.saldivia@usach.cl, daniela.cuevas@usach.cl, rosa.santoro@usach.cl

Recibido: 15-08-2015. Aceptado después de revisión: 28-08-2015.

Resumen: Este trabajo evaluó cenizas volantes, provenientes de una planta termoelectrica, como material adsorbente de iones cromo y cobre en soluciones acuosas, para evaluar su uso en el tratamiento de RILES mineros. El análisis FRX y DRX realizado a las cenizas, mostró que se constituyen principalmente por Si, Al, Fe y O, los que conforman la mayor proporción de los óxidos. Estos componentes son los principales responsables de las características superficiales, con un pH de 10,66 y punto de carga cero 3,7. Por ello, la adsorción de Cr (VI) en forma de HCrO_4^- (carácter aniónico) se favorece a pH 2, con una remoción de 67,98% que aumenta mientras menor es la concentración de metal, alcanzando un 79,30% a 10 [mg/L] de cromo. En el caso del Cobre (carácter catiónico), se obtiene una adsorción de 100% a pH 4, independiente del tiempo de contacto, que a 1 hora de exposición ya alcanza el máximo de remoción. Se concluye que las cenizas volantes de carbón mineral, consideradas actualmente como un material de desecho, pueden ser utilizadas como material adsorbente no convencional de iones metálicos, a pH ácidos, bajo 4, atribuido principalmente a las características superficiales que proporcionan a la ceniza volante a la presencia de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , bajo condiciones ácidas.

Palabras claves: adsorción, cenizas, carbón mineral, metales pesados.

Abstract: This study analyzes the use of fly ash, from an electrical power plant, to be used as adsorbent material in an aqueous solutions o chromium and copper ions, to use in treatment of waste water from mining operations. The fly ash analyses of FRX and DRX, mainly showed Si, Al, Fe and O. The above components are primarily responsible for the surface patterns, with a pH of 10.66 for the full sample and 3.7 point of zero charge. Therefore, adsorption of Cr (VI) as HCrO_4^- (anionic) is favored at pH2 with a removal of 67.98%. This removal increases as the concentration of the metal is reduced, reaching a 79.30% at 10 [mg /L] chromium. In the case of copper (cationic character), an adsorption of 100% is obtained at pH 4, independent of the contact time, 1 hour of exposure peaks removal. It is concluded that the fly ash of coal, currently, considered a waste material. It can be used as unconventional adsorbent material of metal ions under acid pH 4, attributed mainly to the presence of SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 .

Keywords: adsorptions, coal, fly ash, heavy metals.

1. Introducción

Chile ha registrado un incremento de la demanda energética del 122% entre los años 1991 y 2011, esperándose que esta cifra siga acrecentándose entre un 5,5% y 6,5% anualmente hasta el año 2020 [1]. Para poder hacer frente a esta situación con un suministro seguro y confiable, se cuenta principalmente con hidroelectricidad en el sur del país y termoelectricidad a base de carbón, en el norte, donde el clima es desértico. El carbón mineral es una gran alternativa para solucionar los problemas energéticos existentes, en el país donde la industria minera se centra en la zona norte, que hace poco factible el uso de otro tipo de fuentes energéticas principales, si bien existen proyectos solares en desarrollo, estos apuntan a disminuir el consumo de carbón, pero no a sustituirlo. El aumento del uso de carbón en la zona norte conlleva a un aumento paralelo de emisiones de residuos sólidos, como escorias de caldera, material de

desulfuración, cenizas de fondo y cenizas volantes, en donde este último representa más de 60% de los residuos [2]. La elevada producción de cenizas volantes ha provocado que su disposición se torne un problema, por la ocupación de importantes superficies, implicando costos asociados principalmente al control y mantenimiento de los vertederos. Por ésto, en los últimos años ha habido un gran interés por encontrar posibles aplicaciones industriales de este residuo. Entre los usos que más destacan actualmente, se encuentra como aditivo de cemento, concreto, ingrediente en la estabilización y/o solidificación de residuos, ingrediente en la modificación del suelo, en la construcción de carreteras y pavimentos, entre otros. El problema que se presenta en Chile, es el traslado de estas cenizas hasta los centros de utilización, por lo tanto se debe priorizar la valorización de estos residuos que permita su uso en la misma zona donde se producen. A partir de recientes estudios se puede concluir que las características físicas, químicas y superficiales que presentan las cenizas volantes la convierten en un potencial adsorbente de metales pesados presentes en aguas residuales industriales, que podrían ser utilizados en la industria minera. Este estudio analiza la capacidad de adsorción de metales como cobre y cromo presentes en RILES mineros, actividad industrial principal de Chile.

2.- Materiales y métodos

2.1 Caracterización física

Distribución de tamaño de partícula por tamizado según Norma ASTM C136 (2011) Standard test method for sieve analysis of fine and coarse aggregates.

Contenido de humedad. Según la Norma ASTM C566 (2004) Standard test method for total evaporable moisture content of aggregate by drying.

Densidad real. Por picnometría líquida según Norma ASTM C128 (2012) Standard test method for density, relative density (specific gravity), and absorption of fine aggregate.

Densidad aparente y porosidad. Se evaluó de forma indirecta a través de la relación entre la densidad real y la densidad aparente de la ceniza volante, según Norma ASTM C29 (2009) Standard test method for bulk density ("Unit weight") and voids in aggregate.

2.2 Caracterización química de las cenizas volantes

Contenido de cenizas. El contenido de carbono se obtuvo por calcinación, según Norma ASTM D3174 (2012) Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal.

Análisis elemental y mineral. Fue realizada mediante análisis de Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X con equipo Sequential X-Ray Spectrometer Siemens (1994), Modelo SRS3000.

2.3 Caracterización superficial de las cenizas volantes

pH. Se obtuvo por medio del método potenciométrico.

Punto de carga cero, por método de Drift (Newcombe, 1993) con solución de 100 [mL] de KCl a concentraciones de 0,001 [M], 0,01 [M] y 0,1 [M], ajustando pH entre 2 y 12, por medio de soluciones de NaOH 0,1 [M] y HCl 0,1 [M]. Se agregó 1,0 [g] de cenizas volantes, se agitó mecánicamente por 24 [hrs] y se midió el pH final. El punto de carga cero es el valor correspondiente al cumplirse que $\text{PH}_{\text{final}} = \text{PH}_{\text{inicial}}$.

2.4 Pruebas de adsorción de cromo

Los estudios de adsorción discontinua se realizaron a una concentración inicial de cromo ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) de 50 [mg/L] y 1%p/v de cenizas volantes, modificándoles el pH en un rango de 2-13 y sometidos a agitación magnética por 24 [hrs]. La determinación de la influencia

de la concentración de cromo (10-180 [mg/L]) se efectuó al pH que mostró el mejor resultado de remoción en las pruebas previas, a una concentración del 1% p/v de cenizas volantes, la concentración de cromo se determinó mediante Espectroscopia de Absorción Atómica.

Se estudió el efecto de especiación del cromo, para determinar la capacidad de remoción de cromo se estudió el efecto de la precipitación de dicho metal a distintos valores de pH y la especiación a diferentes concentraciones de metal y pH. La concentración de cromo se determinó por espectrofotometría de absorción atómica.

2.5 . Pruebas de adsorción de cobre.

Los estudios de adsorción discontinua se realizaron pruebas para medir el efecto de pH, tiempo de contacto y concentración del metal. Se realizaron pruebas de tiempo de contacto de 1, 2, 4 y 24 horas según Cho, 2005 [3]. La concentración del metal varió entre 10 a 150 [mg/L] con 10 y 20 [g/L] de ceniza volante. La concentración de cobre (II) se determinó mediante Espectroscopia de Absorción Atómica

3. Resultados y discusiones

3.1. Análisis de las cenizas volantes

El color gris oscuro que se observa en las C.V. se debe al contenido de carbón, mientras que los colores más claros se asocian a la presencia de cal. El 96% de las cenizas volantes presentan diámetro inferior a las 125 [µm], con un diámetro de partícula promedio (Dprom) de 0,0649 [mm] y con un diámetro de Sauter o superficie/volumen (Dps) de 0,0483 [mm]. La distribución de tamaño de partícula se ajusta al modelo de Rosin-Rammler-Bennett (Ec. (1) y Figura 2).

La muestra completa de las C.V. presenta una pérdida por calcinación del 5,07% en base seca. Como el carbón mineral no quemado se concentra principalmente en las fracciones de mayor tamaño, mientras que en fracciones de menor tamaño, el material está conformado mayoritariamente de ceniza, se seleccionó para el estudio de adsorción, cenizas con tamaño menor a 0,053 [mm].

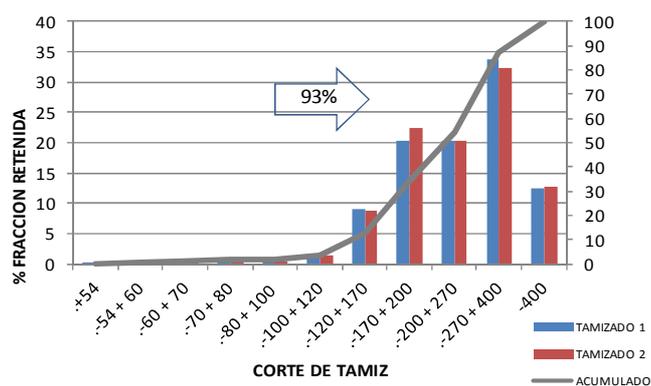


Figura 1. Distribución de tamaño de partículas de cenizas volantes.

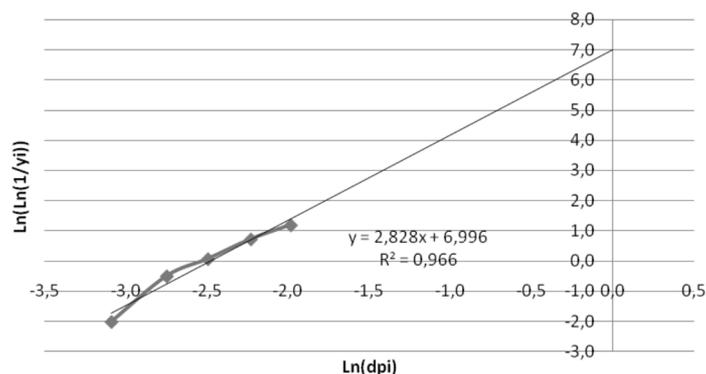


Figura 2. Modelo de distribución de Rosin-Rammler-Bennett para cenizas volantes.

En la Tabla 1, se presentan los resultados de densidad y porosidad obtenidos, para valores de densidad menores a 2,5 [g/cm³], se observa una mayor presencia de fases vítreas con inclusiones de mullita y cuarzo que provoca que la densidad real de las cenizas volante sea ligeramente menor. El hecho de que la porosidad de la muestra de cenizas volantes completa sea mayor a las fracciones tamizadas se debe al mayor tamaño de las partículas y a la presencia de carbón no combustionado que posee alta porosidad. Las cenizas volantes tienen una alta capacidad de compactación, que se observa al comparar la densidad aparente compacta con la densidad aparente suelta, siendo esta habilidad principalmente la que faculta su uso como relleno estructural en la industria de la construcción [4].

La muestra de ceniza volante completa presenta 0,23% contenido de humedad que es mayor respecto a la muestra tamizada 0,17 %.

Los principales constituyentes de las C.V. son el silicio, aluminio, hierro y oxígeno, con

$$y_i = \exp \left[\left(-\frac{dp_i}{0,0843} \right)^{2,83} \right] \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde,

dp_i = diámetro de partícula promedio (mm)

y_i = fracción acumulada retenida

cantidades más pequeñas de calcio, magnesio, sodio y en menor cantidad elementos traza, como Zn, Cr, Cu, entre otros (Tabla 2). Los elementos mayoritarios son los que forman la mayor proporción de óxidos (Tabla 3.). Las cenizas volantes en estudio, corresponden a la Clase F (Norma ASTM C618) donde la suma de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ comprenden al 88,01% y 87,95% de la composición total, respectivamente (Figura 3 (a)-(c))

Tabla 1. Densidad real, densidad aparente y porosidad de las cenizas volantes.

Muestra	Densidad real [g/mL]	Densidad aparente [g/mL]		Porosidad	
		Compacta	Suelta	Compacta	Suelta
ceniza volante Completa	2,08	1,21	0,83	0,42	0,61
Tamaño >0,053 [mm]	2,12	1,27	0,88	0,40	0,58

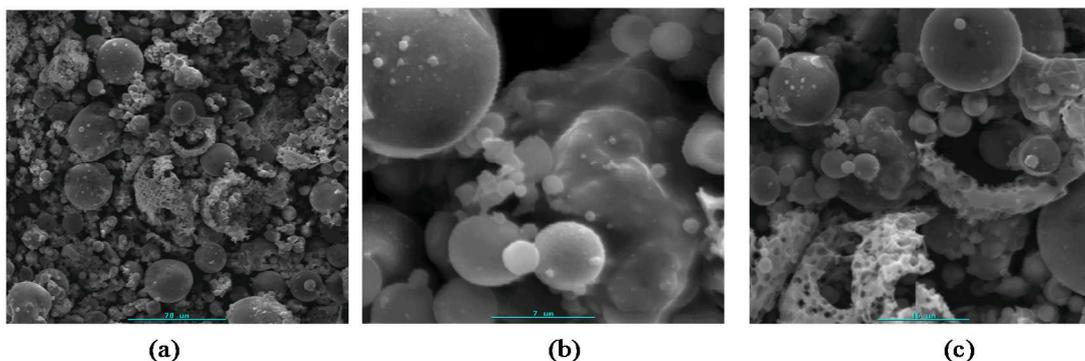


Figura 3. Análisis morfológico de cenizas volantes completas; (a) Magnificación 500 (b) Magnificación 5000 (c) Magnificación 2000.

Las características superficiales de las cenizas volantes se estudiaron por medio del pH y punto de carga cero, para pH se obtuvo 10,86 para la ceniza volante y 10,85 para la fracción con tamaño <0,053 [mm Ø]. El punto de carga cero se presentó a pH 3,7 para fracción tamizada.

Tabla 2. Análisis elemental de las cenizas volantes.

Elemento	%p/p	
	Ceniza completa	Ceniza <0,053 [mm]
O	47,6	47,6
Si	26,5	26,5
Al	13,2	13,2
Fe	4,48	4,37
Na	2,76	2,83
Mg	1,66	1,66
K	1,47	1,50
Ca	1,32	1,32
Ti	0,517	0,504
S	0,268	0,233
Ba	0,103	0,104
Trazas : P,Cr,Zn, V,Sr,Ni,Cu,Zr,Mn	0,1326	0,1548

Tabla 3. Análisis de composición de las cenizas volantes.

Compuesto	%p/p	
	Ceniza completa	Ceniza <0,053 [mm]
SiO ₂	56,7	56,7
Al ₂ O ₃	24,9	25,0
Fe ₂ O ₃	6,41	6,25
Na ₂ O	3,72	3,81
MgO	2,76	2,75
CaO	1,85	1,84
K ₂ O	1,78	1,81
TiO ₂	0,862	0,841
SO ₃	0,668	0,581
BaO	0,115	0,116
P ₂ O ₅	0,103	0,0887
Trazas	0,121	0,1674

3.2. Especiación del cromo hexavalente

Para determinar las especies del cromo hexavalente en solución a distintos valores de pH, se analizó el espectro de absorción desde una longitud de onda desde 200 [nm] hasta 800 [nm] a una concentración de 26 [mg/L] de K₂Cr₂O₇ (Figura 4). El dicromato en solución acuosa puede transformarse parcialmente en cromato, como consecuencia del equilibrio dímero-monómero (Ec. (2)). Bajo estas condiciones, la longitud de onda donde se obtiene la máxima absorbancia para el dicromato es cercana a los 350 [nm], pudiendo también absorber a los 450 [nm]; mientras la máxima absorbancia del cromato ocurre a 372 [nm] [5],[6].

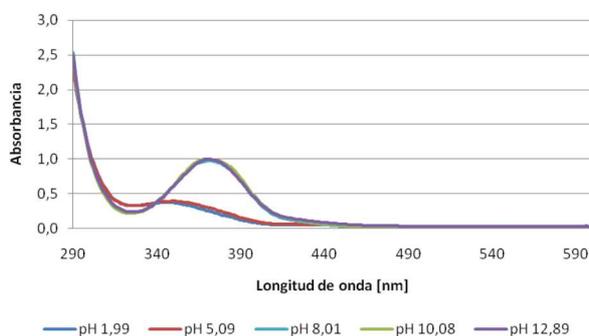


Figura 4. Espectro de absorción de dicromato de potasio a distintos valores de pH.

Se observa que a pH ácidos este metal se encuentra en forma de dicromato, percibiendo una máxima absorbancia a una longitud de onda de 349 [nm]; mientras que al aumentar la concentración de [OH⁻], el equilibrio se desplaza hacia la derecha, propiciando la forma

de cromato, con $\lambda_{\text{máx}}$ de 371 [nm]. Esto concuerda con el diagrama de especiación de la Figura 5 en donde la hidrólisis produce únicamente especies neutras y aniónicas, predominantemente como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- y CrO_4^{2-} . A bajo pH y altas concentraciones se presenta como dicromato, a bajo pH y bajas concentraciones como HCrO_4^- , mientras que a valores de pH mayores a 6,5 se encuentra como cromato. Debido a que el presente análisis y los estudios de adsorción que se muestran más adelante, se realizaron a concentraciones bajo 1 [g/L] se espera que la especie en solución acuosa corresponda a HCrO_4^- , de acuerdo a la Ec. (3).

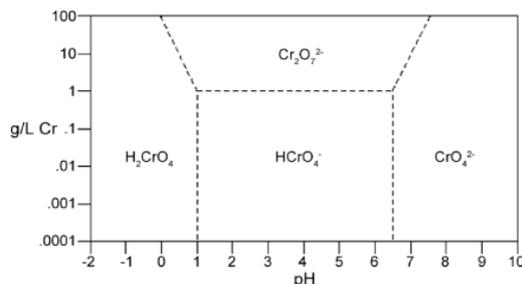
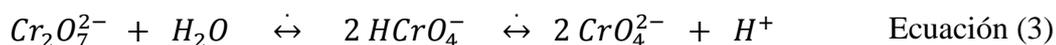


Figura 5. Diagrama de especiación de Cr (VI). Fuente: Mohan y Pittman [9].

3.3. Pruebas de adsorción de Cromo

Se evaluó el efecto del pH de la solución entre 2-13 y la concentración de metal sobre el grado de remoción de metal, para una concentración de C.V. de 1%p/v. El estudio del efecto del pH se realizó a una concentración de 50 [mg/L], debido a que las concentraciones de metal que son tratadas con esta tecnología son relativamente bajas [7], mientras que el efecto de concentración de metal se realizó entre 10 y 180 [mg/L], encontrándose dentro del rango que registran distintos efluentes industriales, comprendiendo desde 0,5 hasta 270 [mg/L] [8]

Como se puede observar en la Figura 6 la remoción de cromo hexavalente disminuye a medida que el pH aumenta, produciéndose la protonación de las cargas superficiales negativas a pH bajo por la abundante presencia de iones hidrógeno en el medio. Mientras que el exceso de iones hidroxilo a pH más básico produce el efecto contrario, dificultando el proceso de adsorción, y reduciendo el grado de remoción, resultados que concuerdan con otros [10].

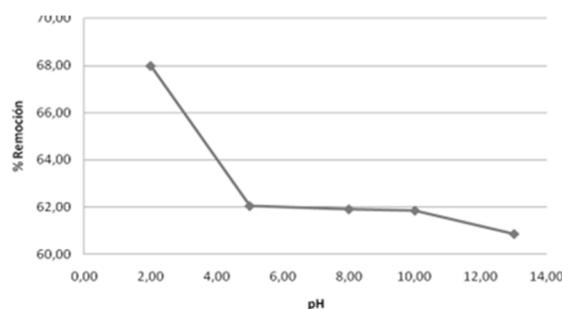


Figura 6. Efecto del pH sobre la adsorción de Cr (VI) en cenizas volantes.

Las especies presentes en solución bajo las condiciones trabajadas, son los aniones HCrO_4^- en medio ácido y CrO_4^{2-} a pH mayores a 6,5. Al ser compuestos cargados negativamente, la adsorción se favorece a pH ácidos, en donde la carga superficial del

adsorbente es positiva. Los compuestos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 cumplen un papel fundamental en la adsorción de este metal, al cargarse negativa o positivamente dependiendo del pH, con un punto de carga cero entre 2,2-3,3 para el SiO_2 ; 8,0-9,7 para el Al_2O_3 y 6,8-8,0 para el Fe_2O_3 . Esperando que sean los responsables de la adsorción de cromo, especialmente el óxido de hierro y la alúmina, que tendrán una superficie altamente positiva.

Se midió tanto el pH original de la solución de dicromato de potasio como el pH tras su modificación, y el valor de pH final tras terminar las pruebas de adsorción y no se apreció un gran cambio en el pH final respecto del pH inicial para los valores de pH cercanos a 2, 10 y 13, en este sentido no influye con algún cambio en especiación del metal o la carga superficial. En contraposición, de los valores de pH inicial de 4,86 y 7,98 que aumentaron a 8,32 y 9,12, respectivamente. Esto repercute en la carga superficial de las cenizas volantes, pues será más positiva, produciendo con mayor medida la repulsión de los iones cromo. Por otro lado, el aumento del pH inicial 4,86 que contiene predominantemente HCrO_4^- , produce un cambio en la especie de cromo a CrO_4^{2-} , que se encuentra presente a valores de pH mayores a 6,5.

3.4. Efecto de la concentración inicial de cromo

Fue realizado a pH 2, al que se obtuvo el más alto porcentaje de remoción de cromo (Figura 6). La concentración del metal también ejerce influencia sobre la adsorción, obteniéndose un mejor porcentaje de remoción a la concentración más baja, con un 79,30% a 10 [mg/L] de cromo, disminuyendo a 65,78% a una concentración de 180 [mg/L]. (Figura 7). Pese a que la remoción fue mayor a una concentración menor del metal, la capacidad de adsorción, expresada en miligramos de cromo adsorbidos por gramo de ceniza volante, aumenta proporcionalmente a mayores concentraciones de cromo, mientras que para una concentración inicial de 10 [mg/L], se absorben 0,81 [mg/g] de C.V. esto aumenta a 11,92 [mg/g] para una concentración inicial de 180 [mg/L], lo que lleva a suponer que la capacidad adsorción de las cenizas volantes puede ser aún mayor. Bhattacharya obtuvo una capacidad de adsorción de 23,86 [mg/g] con cenizas volantes de carbón de características comparables a las de este estudio [8].

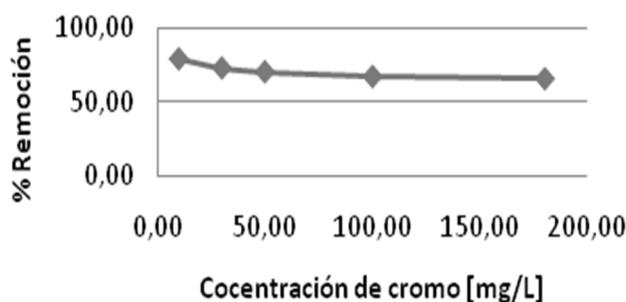


Figura 7. Efecto de la concentración inicial de metal sobre la adsorción de Cr (VI) en cenizas volantes.

3.5. Pruebas de adsorción de cobre

Se estudiaron de manera paralela los efectos del pH y el tiempo de contacto en los procesos de adsorción de iones cobre. En la Figura 8 se puede observar, que la adsorción es independiente del tiempo, a 1 hora de contacto se logra remover el 100% del metal. Referente a la variación de pH, el porcentaje de remoción a pH 4 alcanza el 100%, mientras que a pH 2 se produce la precipitación del metal.

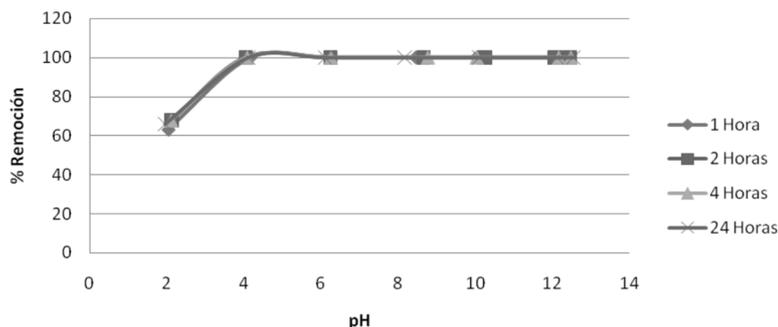


Figura 8. Efecto del pH y Tiempo de Contacto en las Pruebas de Adsorción de Cobre (II) con Ceniza Volante.

3.6. Efecto Concentración de Cobre(II) y Ceniza Volante

Para un pH de solución igual a cuatro y tiempo de contacto de una hora, se probó el efecto de la concentración cobre, para concentraciones de ceniza volantes de 10[g/L] y 20[g/L], el porcentaje de remoción fue total hasta los 120 [ppm], disminuyendo a un 98,7% a una concentración de metal de 150 [ppm], para 10 [g/L] de C.V (Figura 9). Los valores seleccionados de concentración de cobre (II), se basaron en el contenido de cobre presente en los residuos líquidos de la industria minera, los cuales fluctúan entre 10-30 [ppm].

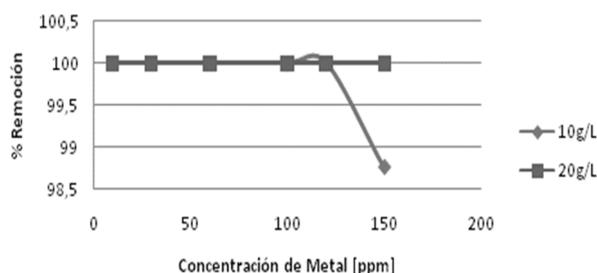


Figura 9. Efecto de la Concentración de Cu(II) y Concentración de Ceniza Volante (10-20 g/l) en Pruebas de Adsorción.

4. Conclusiones

El punto de carga cero de las cenizas volantes es 3.7, debido principalmente al alto contenido de SiO₂ (56,70%, con punto de carga cero entre 2.2-3.3). Esto indica que a valores de pH menores la carga superficial de la ceniza volante es positiva favoreciendo la adsorción de aniones como HCrO₄⁻ y a pH mayores se favorece la adsorción de cationes, Cu (II).

El análisis de las posibles especies del cromo hexavalente a distintos valores de pH, mostró que el cromo se presenta como Cr₂O₇²⁻ a valores de pH ácidos y a una alta concentración (mayor a 1 [g/L]), en su forma de HCrO₄⁻ a pH ácido y a una baja concentración, y principalmente como CrO₄²⁻ a pH sobre 6,5.

Los estudios de adsorción concluyen que existe una gran dependencia con el pH, siendo máxima a pH 2, que al ser menor que el punto de carga cero de las C.V. presenta una superficie cargada positivamente, favoreciendo la atracción del compuesto aniónico HCrO₄⁻ presente en solución debido a la baja concentración en la que se encuentra. Si

bien, se obtiene una mejor remoción de cromo hexavalente a una concentración menor de dicho metal (79,30% a 10 [mg/L]), la capacidad de adsorción aumenta proporcionalmente con la concentración de cromo alcanzando a 11,92 [mg/g].

Las cenizas volantes de carbón mineral, pueden ser utilizadas como material adsorbente no convencional de iones cromo hexavalente y Cobre (II), atribuido principalmente a la presencia de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ y las características superficiales que proporcionan a la ceniza volante bajo condiciones ácidas.

La precipitación de los iones cobre (II) presentes en solución es muy elevada, superando el 50% en un rango de pH entre 2-6. Al superar el pH 8, la precipitación del metal logra un porcentaje de remoción del 100%. Esto se debe principalmente a que el cobre tiene la capacidad de formar variados complejos tanto de carácter orgánicos como inorgánicos, muchas veces insolubles en agua.

El porcentaje de remoción de iones cobre en solución fue 100%, a un pH de solución igual a 4, con una concentración de metal entre 10-120[ppm] y con una presencia de ceniza volante de [10g/L] en contacto por una hora, confirmando la capacidad que tiene este tipo de partícula de adsorber iones cobre (II) presentes en solución.

Agradecimientos

Las autoras de este trabajo agradecen el apoyo financiero de DICYT –USACH, para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- [1] Ministerio de Energía, Chile, Documentos, <<Plan de acción de eficiencia energética 2020>>, [Consultado el día 22 de Mayo de 2013] Disponible en: <http://www.minenergia.cl/documentos/otros-documentos/plan-de-accion-de-eficiencia.html>, 2013.
- [2] Fly ash direct, United States <<The ash industry>> [Consultado el día 15 de Enero de 2013] Disponible en: http://www.flyashdirect.com/ash_industry.asp, 2013.
- [3] H. Cho, D.Oh, K. Kim, <<A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash>>, *Journal of Hazardous Materials*, No. 127, pp. 187-195, 2005.
- [4] M. Ahmaruzzaman, <<A review on the utilization of fly ash>>, *Progress in energy and combustion science*, vol. 36, No. 3, pp. 327-363, 2010.
- [5] L. Hernández, C. González, *Introducción al análisis instrumental*, Primera edición, Editorial Ariel, pp. 52, España, 2002.
- [6] E. Olsen, *Métodos ópticos de análisis*, Primera edición, Editorial Reverté, pp. 73, España 1990.
- [7] A. Papandreou, C. Stournaras, D. Panias, I. Paspaliaris, <<Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets>> *Minerals Engineering*, vol. 24, No. 13, pp. 1495-1501, 2011.
- [8] A. Bhattacharya, T. Naiya, S. Mandal, S. Das, << Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents>> *Chemical engineering journal*, vol. 137, No. 3, pp. 529-541, 2008.
- [9] D. Mohan, U. Pittman, <<Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water>> *Journal of hazardous materials*, vol. 137, pp. 762-811, 2006.
- [10] B. Bayat, <<Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II: The case of chromium (VI) and cadmium (II)>>, *Journal of hazardous materials*, vol. 95, No. 3, pp. 275-290, 2005.