

MODIFICACIÓN DE RESINAS FENÓLICAS CON LIGNINA PROCEDENTE DEL PULPEO ALCALINO DEL BAGAZO DE CAÑA

Modification of phenolic resins by lignin from alkaline sugarcane bagasse pulping

RESUMEN

Lignina extraída del licor negro del bagazo de caña ha sido empleada como modificador de resinas fenólicas tipo novolaca. Ensayos como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear carbono 13 (^{13}C RMN) y análisis termogravimétrico (TGA) han sido utilizados para caracterizar las muestras de lignina. La lignina se ha modificado por desmetilación y fenolación para aumentar su reactividad. Se comprobó que la lignina produce significativas variaciones en las características de la resina, en particular sobre: el punto de fusión, temperatura de curado y flujo. Esto sugiere alteraciones durante la polimerización y el curado de las resinas.

PALABRAS CLAVES: Bagazo de caña, espectroscopia infrarroja, FTIR, lignina, modificación, NMR, resina fenólica tipo novolaca, termogravimetría.

ABSTRACT

Lignin isolated from the black liquor of sugarcane bagasse has been used as modifier for novolac phenolic resins. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ^{13}C NMR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA) have been used for lignin characterization. Lignin has been modified by demethylation and phenolation to increase its reactivity. Lignin produces significant variations on novolac resin characteristics as softening point, cure temperature, and flow. This suggests alterations during polymerization and resin curing.

KEYWORDS: *Infrared spectroscopy, FTIR, lignin, modification, NMR, novolac phenolic resin, sugarcane, thermogravimetric.*

1. INTRODUCCIÓN

Diferentes estudios se han llevado a cabo para encontrar modificadores que sean económica y ambientalmente viables para sustituir parcialmente el fenol, que proviene de un recurso fósil y por tanto no renovable, en las resinas fenol – formadehído [1-3]. En este sentido, la lignina se presenta como una alternativa muy atractiva, debido a la similitud estructural existente entre este compuesto natural de carácter fenólico con las resinas fenol-formaldehído [4]. La lignina es, después de la celulosa, el polímero más abundante en el mundo vegetal y se encuentra en la pared celular de las plantas. Es un polímero natural tridimensional, dispuesto al azar, compuesto por unidades de fenilpropano con grupos hidróxilos y metóxilos, agrupados en moléculas de hidroxifenilo, guayacilo y siringilo [5]. A nivel industrial, la lignina se obtiene como un subproducto de las pastas celulósicas, pues hace parte del licor negro proveniente de los procesos de pulpeo, en este caso, del bagazo de caña y representa una materia prima barata y abundante. Además, para la industria papelera puede ser una

alternativa de reducción de la DQO de sus efluentes, permitiendo también la revalorización de este subproducto. Dependiendo de la fuente y los métodos de extracción usados las características físico – químicas de las ligninas, y por ende su adecuado uso en formulaciones de polímeros pueden variar notablemente.

Las resinas fenólicas pertenecen a la gama de los polímeros termoestables como las primeras comercialmente sintetizadas a partir de sustancias simples de bajo peso molecular. Se producen a nivel industrial hace un centenar de años y se sabe que sus propiedades finales dependen de diversos factores tales como la relación molar del fenol y el formaldehído, el pH de la solución reaccionante, la temperatura y tiempo en los cuales se presenta dicha transformación. En los procesos de reacción de resinas fenol – formaldehído con catalizador ácido, como es el caso de las novolacas, la lignina se incorpora reaccionado principalmente en sus posiciones libres orto del anillo aromático y raramente lo hace desde la cadena alifática. La lignina puede ser modificada por desmetilación o fenolación, con el

JUAN DAVID MARTÍNEZ

Ingeniero Químico. Est. Doctorado.
Grupo Sobre Nuevos Materiales
Universidad Pontificia Bolivariana
juan.martinez@upb.edu.co

JORGE VELÁSQUEZ JIMÉNEZ

Ingeniero Químico. Ph. D
Docente Investigador.
Grupo de Pulpa y Papel
Universidad Pontificia Bolivariana
jorge.velasquezj@upb.edu.co

WILLIAM RAMÍREZ

Químico. Investigador.
Interquím S.A
william.ramirez@med.cascoprod.com

PIEDAD GAÑÁN ROJO

Ingeniero Químico. Ph. D
Docente Investigador.
Grupo Sobre Nuevos Materiales
Universidad Pontificia Bolivariana
piedad.gañán@upb.edu.co

objetivo de aumentar los sitios reactivos libres del anillo, de modo que pueda aumentar su reactividad en la reacción con la resina fenólica [6].

En este trabajo se ha analizado la influencia que tiene la presencia de lignina obtenida del licor negro del bagazo de caña sobre las características físicas y el comportamiento mecánico de resinas fenólicas tipo novolaca, debido a que el comportamiento final de las resinas es muy dependiente de las propiedades químicas y físicas de ésta. De acuerdo con lo anterior, las muestras de lignina han sido caracterizadas a nivel químico y térmico, en tanto que las resinas de control (sin lignina), y las modificadas han analizadas mediante la evaluación de aspectos físicos que corresponden a parámetros de control tales como el punto de fusión, temperatura de curado y el flujo y de ensayos de flexión a tres puntos.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materias primas

La lignina fue aislada del licor negro procedente del pulpeo alcalino de la empresa Propal (Cali/Colombia). El método de extracción para este caso consiste en adicionar al licor negro ácido sulfúrico a una concentración de 2N hasta alcanzar el pH requerido para obtener un precipitado que posteriormente se seca y lava obteniendo un producto libre de sales y compuestos solubles en ácido tales como hemicelulosas, celulosa y polisacáridos de cadena ramificada [7]. La precipitación ácida se basa en el hecho físico que la lignina que es el principal componente orgánico del licor negro, es completamente soluble en agua cuando el ambiente es alcalino, pero en medios ácidos es insoluble [8]. Tres condiciones de pH han sido empleadas durante la precipitación y son: 2, 4 y 7.

2.2 Caracterización de ligninas

Ligninas a pH 2, 4 y 7 fueron acetiladas para mejorar su solubilidad en solventes orgánicos usados para los ensayos de NMR. Cerca de 100 mg de lignina se disuelven en 2 mL de una solución de piridina en anhídrido acético al 50% v/v durante 24 h a temperatura ambiente. Después se adicionan 25 mL de etanol p.a. y luego de 30 min los solventes son removidos por destilación en un rotoevaporador. Nuevas adiciones de etanol son realizadas hasta retirar el exceso de piridina y ácido acético formado. La lignina acetilada es secada en una estufa a 60 °C y colocada en desecador con P₂O₅.

La estructura química de las muestras de lignina fue estudiada a través de NMR usando un Broker 300 a una frecuencia de 75 Mhz y utilizando cloroformo deuterado como solvente. Las medidas de FTIR para las ligninas fueron llevadas a cabo en un *Perkin-Elmer 16 PC*. usando pastillas de KBr. Se realizaron 20 barridos por muestra con una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango entre

4000 a 400 cm⁻¹. La estabilidad térmica de las ligninas fue evaluada usando un equipo *TA Instruments*. Estos ensayos fueron realizados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min empleando una atmósfera de nitrógeno.

2.3 Elaboración y caracterización de la resina

Todos los materiales requeridos para la realización de las resinas fenólicas, fenol, formaldehído, ácido oxálico, hexametilentetraamina (HMTA), así como las condiciones de operación y relaciones molares fenol/formol han sido de acuerdo con las instrucciones de la empresa Interquim, de tal forma que sea posible obtener una resina tipo novolaca comparable a las de tipo comercial. Adicionalmente, las medidas de punto de fusión, temperatura de curado y el flujo, se han llevado a cabo de acuerdo con los estándares internos de calidad de dicha empresa.

2.4 Ensayos mecánicos de resinas

Para analizar de una forma más efectiva la influencia que tiene la modificación de la lignina sobre el comportamiento mecánico de la resina fenólica, fue necesario elaborar materiales compuesto tal como fue propuesto por autores como Markovic y otros [9]. Dichos composites fueron realizados con un 70 % en peso de fibra de vidrio molida tipo E empleando la técnica de compresión en caliente. Un ciclo de curado corto a 200 °C durante 12 minutos fue seguido, mientras que un 8,5 % en peso de HMTA fue adicionado.

Los ensayos de flexión a tres puntos, se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos *Instrom 5582* de acuerdo con la norma ASTM D 790, empleando una relación L/D = 16. Las probetas fueron elaborados de acuerdo a las consideraciones de la norma técnica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de la lignina

3.1.1 Espectroscopia C¹³ NMR

En la figura 1 se presenta el espectro obtenido mediante RMN para la muestras de lignina aislada a pH = 4, las ligninas aisladas a pH = 2 y 7, no presentan diferencias significativas respecto a ésta. Se aprecia en todos ellos la presencia de un pico en 56 ppm, que se encuentra relacionado con las unidades de siringilo de la lignina. Sin embargo, en la lignina a pH =7, esta vibración es débil, situación que puede estar relacionada con la cantidad de lignina de la muestra, pues tal como se ha mencionado antes, es justo en este valor de pH donde existe mayor presencia de polisacáridos. Se observan también vibraciones en la región de 170 – 180 ppm, que varían de acuerdo al pH. Estas bandas están asociadas a

la presencia de carbonos cuaternarios que indican que la

molécula de lignina aislada en todos los casos es bastante

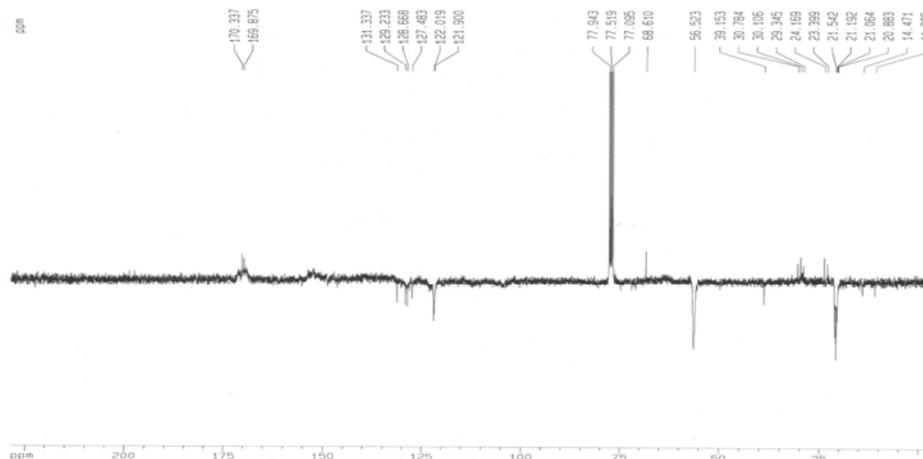


Figura 1. Espectro C¹³ – RMN de la muestra de lignina extraída a pH =4

condensada. Este hecho produce un efecto directo sobre la resina, ya que en el proceso de polimerización podría dificultar su incorporación en la cadena compuesta de enlaces metilénicos y además, puede aumentar su viscosidad final, reduciendo así el flujo que es una condición de proceso importante de la resina.

En cuanto a las vibraciones observadas en 131,3, 129,1 y 121 ppm indican la presencia de azúcares que pueden estar ligados a xilosas o pentosas presentes en la hemicelulosa de las paredes vegetales de la caña de azúcar. De otro lado, y de acuerdo con Sun y otros [10], en estas muestras es posible identificar las vibraciones asociadas a los principales componentes de la lignina como son las unidades siringilo (S), guayacilo (G) y p-hidroxifenil (H). Para las tres muestras se aprecian las bandas correspondientes a las unidades H y que aparecen en 169,8 ppm (C-4, H), 131,3 ppm (C-2/C-6, H) y 121 ppm (C-1, H). Las vibraciones cercanas a 170,3 ppm que para la muestra a pH = 2 se registran a 176,5 ppm indican la presencia de C-6 de los metil uronatos de la lignina. Mientras que la banda a 129,2 ppm (C-2/C-6, éster) esta asociada al ácido p-cumàrico esterificado. Pequeñas vibraciones en la región de 169,8 ppm pueden estar asociadas a la presencia del ácido ferúlico esterificado

3.1.2 Espectroscopia FTIR

En la figura 2, se observan los espectros infrarrojos realizados a las muestras de lignina a diferentes pH. Las principales bandas de vibración se presentan en la tabla 1. De acuerdo con estos resultados, se observa que en general los espectros tienen las mismas vibraciones, salvo en el caso de la aislada al pH de 7, en la cual hay presencia de grupos carboxilos asociados a la vibración a 1720 cm⁻¹, la cual desaparece en los restantes pHs. Esto implica que entre más bajo sea el pH al cual se lleva la

extracción de la lignina, se tendrá menor cantidad de hemicelulosas presente en las muestras.

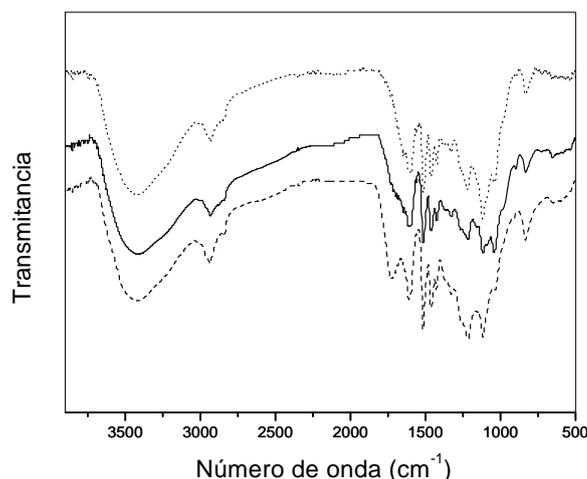


Figura 2. Espectros infrarrojos de diferentes tipos de ligninas aisladas a diferentes pHs. 2 (—); 4 (---); pH: 7 (— · —)

Descripción de la vibración	Número de onda (cm ⁻¹)		
	pH = 2	pH = 4	pH = 7
Vibraciones de grupos OH	3430	3430	3430
CH ₂ guayacilo - siringilo	2930	2930	2930
Grupos carboxilos.	--	--	1720
Estructura aromática C=O	1600	1600	1600
Anillo aromático, guayacilo – siringilo, C=C	1510	1510	1510
Vibraciones C-H	1470	1470	1470
C=C anillo aromático	1430	1430	1430
C-O. anillo siringilo	1220	1220	1220
C-H, guayacilo.	1030	1030	1030

Vibraciones C-C presentes	833	833	833
---------------------------	-----	-----	-----

Tabla 1. Principales vibraciones de muestras de lignina aisladas a diferentes pH.

También se presentan diferencias en la intensidad relativa de bandas en la región entre 1430 y 1030 cm^{-1} , como 1220, 1140 y 1030 cm^{-1} , los cuales pueden estar asociados igualmente con sustancias diferentes a la lignina como ceras o hemicelulosas remanentes del licor y que no pudieron ser removidas durante el proceso de precipitación ácida debido al pH utilizado, indicando que las condiciones de trabajo a pH superiores a 2 no están en capacidad de atacar los complejos que existen entre la lignina y las hemicelulosas y que se basan en la mayoría de los casos en uniones covalentes [11]. Esto hecho da lugar a que al incorporar ligninas obtenidas a pHs altos en la resina fenólica, los contenidos de extractivos orgánicos serán mayores.

3.1.3 Análisis termogravimétrico

En la tabla 2 se presenta el análisis termogravimétrico de las ligninas aisladas a diferentes valores de pH. Para todas las muestras se presenta un máximo pico de degradación entre 90 y 100 °C que corresponde a la humedad presente en las muestras. En el segundo nivel de degradación se observa que entre mayor es el valor del pH, mayor será la máxima temperatura de degradación. Esto se explica al tener en cuenta que la hemicelulosa tiene una temperatura máxima de degradación alrededor de 230 °C y la lignina a temperaturas mayores, llegando en ocasiones hasta los 900 °C. Teniendo en cuenta este hecho, el pico va subiendo debido a que la cantidad de lignina va disminuyendo y de hemicelulosa aumentando, llevando a la superposición de ambas degradaciones que para el caso de la muestra aislada a pH 4 no se logra diferenciar. En la tercera región de degradación, la lignina a pH 2 muestra un máximo que corresponde a lignina, lo mismo sucede en la muestra aislada a pH 7, con la diferencia de que es mayor la cantidad en la primera.

pH	1ª Región Degradación (0 – 100) °C	2ª Región Degradación (100 -400) °C	3ª Región Degradación (400-900) °C
2	100	300	429.4
4	100	396	----
7	100	349.3	500

Tabla 2. Máximos picos de degradación de las muestras de ligninas extraídas a los diferentes pH.

3.2 Caracterización de resinas fenólicas

En la figura 3 se presenta la influencia que tiene el pH empleado para aislar la lignina sobre los diferentes parámetros de control de la resina. De acuerdo con esta información, existen bajas variaciones en lo referente al

flujo entre una resina aislada a un pH = 2, con bajo nivel de azúcares y otra aislada a un pH = 4. Los principales cambios se observan en el tiempo de curado, y posiblemente guarden relación con la formación de uniones entre los grupos OH presentes en la resina fenólica con los grupos carboxílicos o alcoholes presentes en los polisacáridos [12], y que estarían presentes en las hemicelulosas remanentes y presentes en las muestras que tienen un pH = 4. Razón por la cual da un valor menor de curado respecto al que tiene lignina con menor pH, indicando así un mayor grado de polimerización.

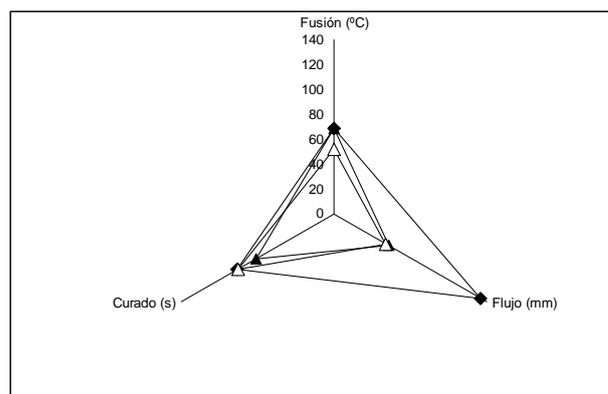


Figura 3. Parámetros de resinas tipo novolacas modificadas con lignina aislada a diferentes pH y elaboradas con un 10% de sustitución molar. (A) resina de control, (7) pH: 4, (8) pH: 2.

De otro lado, pese a que las resinas elaboradas con las ligninas modificadas tienen características diferentes a la resina de control tal como se aprecia en la figura 4, la resina que tiene un comportamiento más ajustado respecto a parámetros como la fusión y el tiempo de curado corresponde a la fenolada, posiblemente por la mayor presencia de grupos fenólicos activos en la lignina que pudieron ser empleados durante el proceso de polimerización sumado a su mayor peso molecular debido a la presencia del aducto, tal como lo sugieren Nada y otros [13].

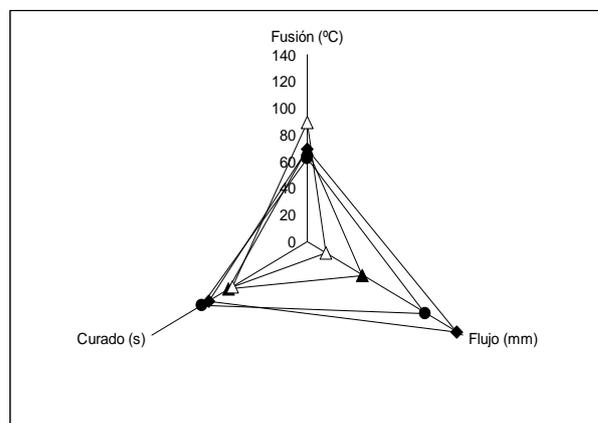


Figura 4. Parámetros de resinas tipo novolacas modificadas con diferentes tipos de lignina elaborados con un 10% de sustitución molar. (Δ) resina de control, (7) sin modificar, (8) desmetilada, (,) fenolada.

La resina desmetilada presenta una temperatura de fusión más alta que la resina de control así como de las demás con presencia de lignina, en tanto que el tiempo de curado es menor y tiene un reducido flujo. Estas variaciones en dichos parámetros sugieren que el nivel de reticulación o el grado de polimerización que se alcanza durante la reacción, podría ser mayor que en los casos anteriores. Esta situación podría guardar relación con el desarrollo de la modificación.

En la figura 5 se presentan los principales parámetros evaluados para las resinas modificadas y sin modificar. Se aprecia que la presencia de la lignina reduce importantes características de la resina como son el tiempo de curado, el flujo y la temperatura de fusión. Comportamiento que se evidencia de forma importante a medida que la cantidad de lignina adicionada se incrementa.

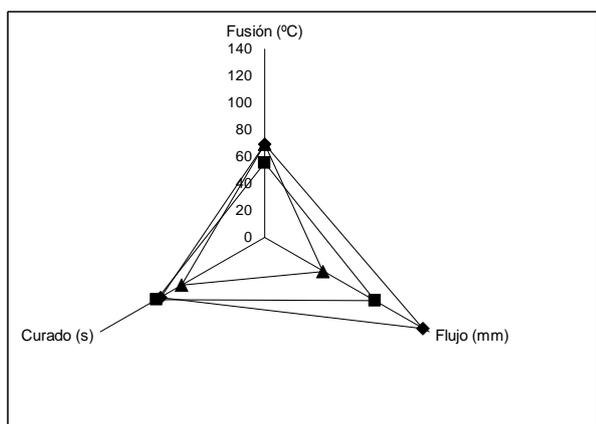


Figura 5. Parámetros de resinas tipo novolacas modificadas con diferentes cantidades de lignina. (Δ) resina de control, (!) 5% de sustitución molar, (7) 10% de sustitución molar

Una de las características que se ve particularmente afectada corresponde al flujo, debido al incremento de la viscosidad del sistema, y que puede guardar relación con el mayor peso molecular de la lignina. Las variaciones en la temperatura de fusión y en el tiempo de curado se relacionan con el desarrollo de la polimerización, y posiblemente con el número de sitios activos en los posiciones orto y para de los componentes fenólicos de la lignina.

En las figuras 6 y 7 se presenta el desempeño mecánico de los diferentes composites desarrollados con las resinas modificadas y sin modificar. El desempeño mecánico en el caso del sistema de control y de la modificada con lignina a un pH = 4, es comparable en cuanto a los valores de resistencia mecánica, en tanto que para el caso del módulo se registran incrementos que pueden estar

relacionados con variaciones en la configuración del retículo debidos a la presencia de la lignina e incluso a su reticulación, asociada al incremento de uniones éteres [14]. De otro lado, en el caso de las resinas que contienen lignina modificada, tanto fenolada como desmetilada y que se aprecian en la figura 7, estos tratamientos introducen variaciones sobre la reticulación de la matriz que afectan el desempeño mecánico. Esta situación se hace particularmente evidente en el caso de los valores de módulo de elasticidad, que tienden a verse disminuidos justo en estos casos. Adicionalmente se aprecia que la variación en el pH empleado para el aislamiento de la lignina tiene un reducido efecto sobre el desempeño mecánico evaluado, pues las variaciones que se registran entre ambas muestras son bajas

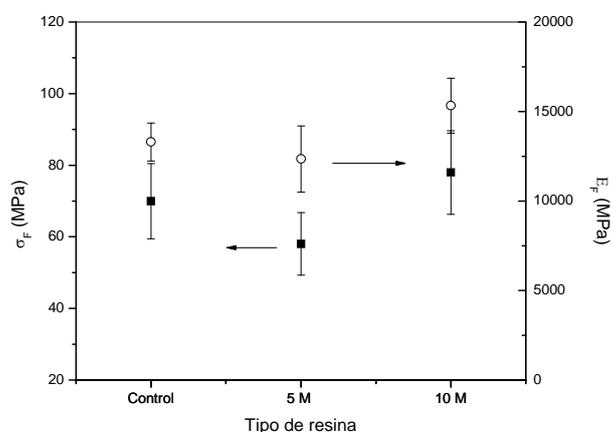


Figura 6. Comportamiento mecánico a flexión de materiales compuestos elaborados a partir de resinas fenólicas modificadas con diferentes contenidos de lignina obtenida a pH = 4.

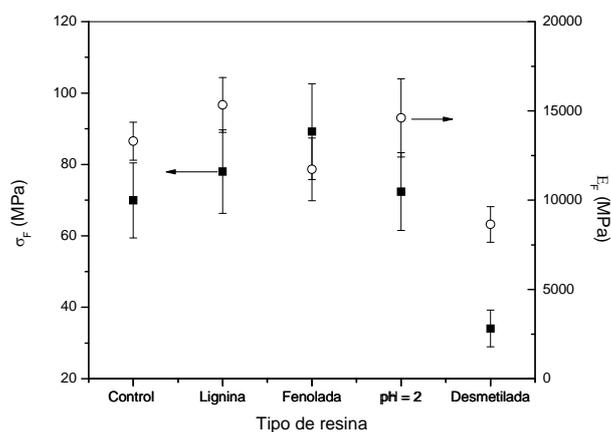


Figura 7. Comportamiento mecánico a flexión de materiales compuestos elaborados a partir de resinas fenólicas modificadas con diferentes tipos de lignina y fibra de vidrio.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado la influencia que tiene la presencia de lignina obtenida a partir del licor negro del

bagazo de caña, material prima que hasta el momento no tiene ningún valor comercial y que representa un importante problema ambiental para la industria papelera. De acuerdo con los resultados obtenidos, el control del pH empleado durante el proceso de aislamiento de la lignina permite reducir la presencia de sus complejos con las hemicelulosas (carbohidratos) que pueden generar problemas de durante la polimerización o el curado de la resina.

Los resultados obtenidos de los ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), C^{13} RMN y los análisis de degradación térmica, revelan el marcado efecto que tiene el pH sobre las características y composición de las muestras de lignina aisladas, pues conforme se incrementa este valor, la presencia de azúcares, principalmente asociados a la hemicelulosa remanente sobre la muestra es mayor. Esto sugiere también que pH bajos, como es el caso de 2, permiten reducir estos componentes

Los procesos de modificación o tratamiento de la lignina evaluados y que en particular se refieren a desmetilación y fenolación indican cambios importantes en los procesos de reticulación de la resina como lo evidencian los resultados de los ensayos mecánicos realizados sobre las muestras de composite reforzados con fibra de vidrio. Esto puede tener lugar debido tanto a variaciones de la reactividad de la lignina tratada y que se reflejan en la resina obtenida.

De acuerdo con la elaboración de resinas con diferentes ligninas y los ensayos mecánicos realizados con éstas, se pudo observar, al compararlos con la resina de control, que la presencia de lignina genera importantes variaciones sobre las características de las resinas fenólicas que pueden afectar su posterior curado, y por ende las aplicaciones de la resina. Pese a esto, la lignina ofrece una interesante alternativa ambiental para este sector industrial, que incluso pueden generar nuevos nichos de producción en torno a las referencias de productos en las cuales puede ser incluida.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias por su apoyo financiero para la ejecución de este proyecto.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Alonso, M. Oliet, F. Rodríguez, J. García, M. Gilarranz and J. Rodríguez, "Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins," *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 1013-1018, 2005
- [2] N. Çetin, and N. Özmen, "Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production. II. Particleboard production and properties," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 22, pp. 481-486, 2002.
- [3] A. Tejado, C. Peña, J. Labidi, J. Echeverría and I. Mondragón, "Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis," *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 1655-1663, 2007.
- [4] S. Hattalia, A. Benabouraa, F. Ham-Pichavantb, A. Nourmamodeb and A. Castellانب, "Adding value to Alfa grass (*Stipa tenacissima* L.) soda lignin as phenolic resins 1. Lignin characterization," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 75, pp. 259-264, 2002
- [5] D. Fengel and G. Wegener, *Wood: Chemistry, ultrastructure and reactions*, Munich: Kessel Verlag, 2003, p. 613.
- [6] M. Turunem, L. Avila, T. Pakkanen and J. Raino, "Modification of phenol - formaldehyde Resol Resins by Lignin, Starch, and Urea," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, pp. 582-588, 2003.
- [7] B. Xiao, X. Sun and R. Sun, "Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, pp. 307-319, 2001.
- [8] J. Velasquez, C. Barrera, y B. Zapata, "Reducción de la D.Q.O. en licores negros. Uso de la acidificación controlada," *Ingeniería Química*, vol. 31, pp. 182-188, 1999.
- [9] S. Markovic, B. Dunjic, A. Zlatanovic and J. Djonlagic, "Dynamic mechanical analysis study of the curing of phenol-formaldehyde novolac resins," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, pp. 1902-1913, 2001.
- [10] R. Sun, J. Tomkinson and J. Bolton, "Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping," *Polymer degradation and stability*, vol. 63, pp. 195-200, 1999
- [11] M. Lawoko, G. Herniksson and G. Guleerstedt, "New method for quantitative preparation of lignin-carbohydrate complex from unbleached softwood kraft pulp: Lignin-polysaccharide networks I," *Holzforchung*, vol. 57, pp. 69, 2003.
- [12] R. Rout, S. Jena, S. Das, "Spectral and thermal studies of biomass cured phenolic resin polymers," *Biomass & Bioenergy*, vol. 25, pp. 329-334, 2003.
- [13] A. Nada, M. Yousef, K. Shaffei and A. SALAH, "Lignin from waste black liquors-II: different lignins in phenol formaldehyde resins," *Pigment & Resin Technology*, vol. 28, pp. 143-148, 1999.
- [14] Y. Lee, H. Kim, M. Rafailovich and J. Sokolov, "Curing monitoring of phenolic resin resins via atomic force microscope and contact angle," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 22, pp. 375-384, 2002.