

## ADSORÇÃO SELETIVA DE AMIDO EM CALCITA E APATITA: INFLUÊNCIA DE ASPECTOS ESTEREOQUÍMICOS.

M. Martins<sup>1</sup>, L.S. Leal Filho<sup>2</sup>, F.R.D. Andrade<sup>3</sup>

1 – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Av. Prof. Mello Moraes, 2373. Cidade Universitária. CEP 05508-900- São Paulo-SP  
E-mail: marisa.martins@poli.usp.br

2 – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Av. Prof. Mello Moraes, 2373. Cidade Universitária. CEP 05508-900- São Paulo-SP  
E-mail: lauleal@usp.br

3 – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562. Cidade Universitária. CEP 05508-900 São Paulo-SP  
E-mail: dias@usp.br

### RESUMO

No processo de concentração dos minérios de fosfato do Brasil, apatita necessita ser separada de minerais de ganga que também são oximerais. A seletividade da separação apatita/calcita por flotação (com ácidos graxos em meio alcalino) é altamente influenciada pela presença de amido, que age como um depressor seletivo para calcita neste sistema. A literatura tem fornecido evidência experimental de que a habilidade depressora do amido pode estar relacionada à compatibilidade estérica entre as posições dos cátions (sítios cálcio) que estão presentes na superfície mineral e grupos hidroxilas da estrutura molecular do reagente. Este modelo foi denominado *Fitting Number Model* (FNM) e explica a maior seletividade da adsorção amido/calcita do que amido/apatita. O modelo também prediz que o amido provavelmente adsorve mais fortemente em planos frontais (010) que em planos basais (001) de cristais de apatita e o objetivo deste trabalho é verificar se tal predição pode ser confirmada.

Ensaio de microflotação foram realizados com partículas de apatita de Cajati-SP. Determinações de ângulo de contato foram realizadas com planos basal ou frontal de cristais de apatita da mesma mina. Evidências experimentais corroboram as predições feitas pelo *Fitting Number Model*.

PALAVRAS-CHAVE: Estereoquímica, Flotação, Ângulo de contato.

### 1. INTRODUÇÃO

A separação por flotação se dá pela diferença de afinidade por água exibida pelas superfícies das partículas do mineral útil e das de ganga e é conduzida em meio aquoso na presença de bolhas de ar. As bolhas, escoando através da suspensão aquosa contendo as espécies minerais (polpa); colidem, aderem e transportam as partículas hidrofóbicas para uma espessa camada de espuma que se forma no topo da suspensão, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem em solução, visto que colidem com as bolhas, mas não aderem às mesmas. A espuma é então removida do sistema, resultando na separação mineral (Leal Filho, 2000).

Uma forma de se determinar o caráter hidrofóbico ou hidrofílico de um dado mineral é através de medidas de seu ângulo de contato ( $\theta$ ) por métodos diretos ou indiretos. Um exemplo de método direto é o da bolha cativa, onde uma bolha de ar é colocada sobre uma superfície sólida plana em contato com um líquido de interesse e forma um certo ângulo de contato com esta superfície. Tal ângulo é medido com a ajuda de um goniômetro e quanto maior sua magnitude, maior a hidrofobicidade do mineral; ou seja, maior a probabilidade da partícula mineral de aderir a bolhas de ar (Leja, 1982).

Em minérios brasileiros de fosfato, os minerais constituintes predominantes são os oximerais: óxidos, silicatos e sais semi-solúveis. Estes minerais são caracterizados por apresentarem átomos de oxigênio em suas estruturas cristalinas, o que lhes confere uma hidrofiliabilidade natural devido à formação de pontes de hidrogênio entre estes átomos de oxigênio da superfície mineral e os átomos de hidrogênio das moléculas de água da polpa (Leal Filho, 1999). Assim sendo, na flotação direta da apatita, torna-se necessária a utilização de agentes coletores para a indução de hidrofobicidade.

No processo de concentração dos minérios de fosfato do Brasil, apatita necessita ser separada de minerais de ganga que também são oximinerais. O sistema apatita/carbonatos é o que apresenta maiores problemas de seletividade, pois (Leal Filho, 1988):

- i. Tanto apatita quanto carbonatos (calcita, dolomita) possuem íons cálcio como sítios ativos da superfície, resultando em uma interação de mesmo nível com oleato;
- ii. A maior solubilidade dos minerais calcita e dolomita gera íons em solução ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) que, além de promoverem a precipitação do íon coletor, ainda interagem com a superfície destes minerais e da apatita, afetando a seletividade do coletor.

A solução destes problemas seria o uso de coletores mais seletivos e/ou agentes modificadores. Amido é utilizado como agente depressor desde 1931, quando Lange o patenteou como depressor seletivo na separação de fosfato/quartzo (Raju *et al.*, 1997).

Na adsorção de amido em minerais portadores de cálcio como sítio ativo superficial, a literatura (Raju *et al.*, 1997; Raju *et al.*, 1998) aponta quimissorção como principal mecanismo de interação, além de contribuições menos relevantes como pontes de hidrogênio e interação eletrostática.

Em solução aquosa, a primeira reação de superfície que ocorre na apatita é a hidratação de sítios ligantes. A protonação e desprotonação dos sítios hidratados é que induzirá a acidez e alcalinidade da superfície e, portanto, o pH desempenha papel chave na complexação superficial (Sun; Forsling, 1991).

Em seus estudos, Raju *et al.* (1997) demonstrou que a densidade de adsorção de dextrina (polissacarídeo da mesma natureza do amido) em apatita é dependente do pH e que máxima adsorção ocorre em pH em que a superfície mineral está hidroxilada, ou seja, a dextrina não interage com cátions metálicos e sim com hidróxidos metálicos. Um mecanismo de complexação química foi proposto, baseando-se nas seguintes observações:

- i. Dextrina interage com hidróxidos metálicos, mas não com cátions metálicos;
- ii. Dextrina interage com sítios hidroxil metálicos em pH abaixo de seu pH de ionização, indicando um mecanismo do tipo OH/MeOH – onde OH representa os grupos hidroxila da dextrina e MOH o hidróxido metálico. Neste caso, os sítios hidroxil metálicos ionizam os grupos hidroxila da dextrina, facilitando o ataque em sítios eletrofílicos;
- iii. Medidas de pH durante a reação de complexação indicam que este não variou, reforçando o mecanismo proposto.

A importância da estrutura de depressores em sua adsorção na superfície mineral e, conseqüentemente, em sua eficácia no processo é citada na literatura. Segundo Baldauf e Schubert (1980), o tipo, número e posição dos grupos polares em moléculas depressoras desempenham papel decisivo em sua adsorção. Neste mesmo trabalho, eles citam que a adsorção do depressor só será preferencial à do coletor se os grupos polares estiverem arranjados em uma posição conveniente para complexar com os sítios da superfície mineral. Correia (2001), em sua tese de doutorado, utiliza modelagem molecular no estudo das estruturas de dois reagentes depressores – amido e etilcelulose – e a influência destas na adsorção seletiva em apatita e calcita.

Uma vez que apatita e calcita apresentam cátions  $\text{Ca}^{2+}$  como sítios ativos superficiais e que o mecanismo de interação entre amido/mineral é do tipo OH/MeOH, poderia se esperar uma interação de mesmo nível. Entretanto, amido deprime calcita preferencialmente, o que sugere uma maior compatibilidade estereoquímica com este mineral, além da afinidade química.

A partir de medidas das distâncias entre os grupos -OH presentes nas moléculas dos depressores e distâncias entre os sítios  $\text{Ca}^{2+}$  existentes na superfície dos minerais estudados (distribuídos em orientações cristalográficas preferenciais), Correia desenvolveu um parâmetro denominado “Fitting Number” (F) que determina a compatibilidade estérica entre a estrutura de ambos minerais e espécies depressoras. Os resultados obtidos com tal modelo indicaram que:

- i. Calcita é deprimida preferencialmente por amido com relação à apatita;
- ii. O amido é mais efetivo na depressão de calcita comparado a etilcelulose;
- iii. Partículas de apatita apresentando plano frontal predominante são preferencialmente deprimidas pelo amido comparado àquelas que apresentam plano basal predominante.

As duas primeiras indicações foram comprovadas por Correia (2001) através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond. O objetivo do presente trabalho é dar uma continuidade ao estudo realizado por Correia.

comprovando a previsão realizada através do FNM com relação à compatibilidade entre os planos frontal e basal da apatita e a molécula de amido. Para tal, foram realizados:

- i. Ensaios de microflotação com o coletor oleato de sódio e diferentes concentrações do amido (depressor);
- ii. Medidas de ângulo de contato para a determinação da influência do amido no grau de hidrofobicidade dos planos frontal e basal de cristais de apatita.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Obtenção e Preparação das Amostras Minerais

Fluorapatita foi obtida da purificação de amostra do “minério calcítico padrão” da jazida de Cajati-SP através de separação densitária seguida de separação magnética. A calcita foi preparada a partir de cristais bem definidos (amostra de coleção). Ambos minerais foram cominuídos e peneirados (-150 +325 #), e exaustivamente lavados com álcool etílico e água destilada. Difração de raios X foi utilizada para certificar a pureza das amostras.

### 2.2. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com reagentes PA e água deionizada. Soluções de oleato de sódio (agente coletor) e amido (agente depressor) eram obtidas a partir da saponificação do ácido oléico e gelatinização do amido com NaOH, respectivamente. Estas soluções eram preparadas diariamente para evitar degradação microbológica. Para reguladores de pH da polpa foram utilizados NaOH e HCl, ambos 10% p/v.

### 2.3. Ensaios de Microflotação

Ensaios de microflotação foram realizados em pH 10,5 em tubo de Hallimond de 2,5 cm de diâmetro sob as seguintes condições: 1 g da amostra mineral era condicionado com solução de amido (0 – 500 mg/L) por 1 minuto; seguido pelo condicionamento com oleato de sódio (75 mg/L) também por 1 minuto. Após condicionamento, flotação foi realizada durante o período de 1 minuto com uma vazão de gás nitrogênio de 54,6 cm<sup>3</sup>/min. Os produtos flotado e afundado foram secos e pesados. Os ensaios foram feitos em triplicata e a flotabilidade (recuperação) foi assumida como sendo a razão entre a massa do produto flotado e a massa da alimentação, multiplicada por 100.

### 2.4. Medidas de Ângulo de Contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para a determinação da influência do amido no grau de hidrofobicidade dos planos basal (001) e frontal (010) da apatita. Hidrofobicidade, esta, adquirida através da interação deste mineral com o coletor oleato de sódio. O estudo experimental consistiu das medidas de ângulos de contato de avanço e retrocesso, envolvendo bolhas de ar nas interfaces mineral/solução, realizadas em um goniômetro Ramé-Hart pertencente ao Laboratório de Química de Superfície do CETEM/CNPq. As medidas foram executadas em pH 10,5 e após 1 minuto de condicionamento das seções polidas com as soluções de oleato (0, 25 e 75 mg/L, sem amido) e amido (0, 75, 150 e 300 mg/L, mantendo 75 mg/L de oleato).

### 2.5. Medidas de Viscosidade

As viscosidades das soluções aquosas utilizadas nos ensaios de microflotação foram determinadas em um viscosímetro de Ostwald. O método consistiu em injetar 8 mL de solução de amido (0, 75, 150, 300 e 500 mg/L, mantendo a concentração de 75 mg/L de oleato em cada solução e pH = 10,5) no viscosímetro e anotando seu tempo de escoamento (para cada solução efetuaram-se 20 medidas). O valor da viscosidade foi obtido através da equação:

$$\eta_{1,2} = \eta_f / \eta_2 = \rho_1 t_1 / \rho_2 t_2 \quad \text{Equação 1}$$

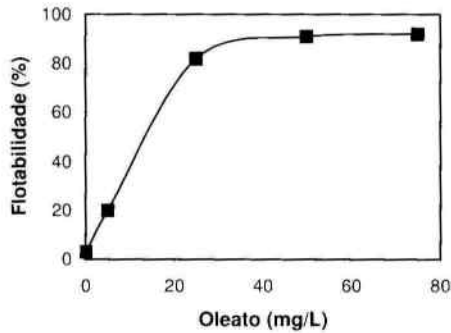
onde  $\eta_{1,2}$  é a viscosidade da solução com relação a da água;  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são as densidades da solução e da água, respectivamente (determinadas com picnômetro em triplicata, a 20°C);  $t_1$  e  $t_2$  são os tempos de escoamento da solução e da água, respectivamente.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, determinou-se a flotabilidade do mineral apatita (-104+44 $\mu$ m) em função da concentração do coletor oleato de sódio, objetivando-se encontrar a concentração de coletor em que ocorre a maior recuperação de apatita.

A figura 1 apresenta o desempenho da microflotação de apatita com oleato de sódio em pH = 10,5, onde se pode observar que:

- i. Na ausência do coletor, a flotabilidade das partículas hidrofílicas de apatita se deve apenas ao arraste hidrodinâmico destas. Uma vez que se trabalhou em uma faixa granulométrica não muito fina (-104+44 $\mu$ m), o arraste apresentou um baixo valor (3%) podendo ser desprezado;
- ii. À medida que se aumenta a concentração do oleato de sódio, a flotabilidade da apatita também aumenta, confirmando a propriedade coletora do reagente;
- iii. Observa-se que a recuperação atinge o equilíbrio num patamar da ordem de 91-92%. Deste modo, a concentração de 75 mg/L de coletor foi adotada na segunda etapa dos ensaios de microflotação.

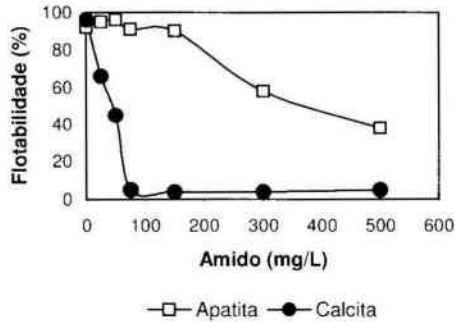


**Figura 1:** Flotabilidade de apatita em função da concentração de oleato (pH = 10,5).

Na segunda etapa, fixando-se em 75 mg/L a concentração do coletor, analisou-se a flotabilidade dos minerais apatita (-104+44 $\mu$ m) e calcita (-104+44 $\mu$ m) em função da concentração de amido. Os ensaios foram realizados em pH = 10,5, favorecendo a adsorção de amido, uma vez que os sítios  $Ca^{2+}$  superficiais apresentam-se hidroxilados neste valor de pH.

O comportamento das curvas de flotabilidade de partículas de apatita e de calcita em função da concentração de amido é ilustrado na figura 2, onde se observa que:

- i. A flotabilidade da apatita sofre um pequeno aumento até a concentração de 50 mg/L que pode ser atribuído ao fato do amido agir como agente espumante, facilitando a interação partícula/bolha e, conseqüentemente, a flotabilidade;
- ii. O amido apresenta-se muito mais efetivo na depressão da calcita em comparação com a apatita. Na concentração de 75 mg/L, a calcita é completamente deprimida enquanto que a apatita apresenta uma alta recuperação (> 90%) e esta não decai apreciavelmente mesmo em altas concentrações de amido. Este resultado reforça o estudo realizado por Correia (2001), em que determinou que calcita apresenta uma maior afinidade estereoquímica pelo amido em comparação à apatita, sendo deprimida preferencialmente.



**Figura 2:** Flotabilidade de apatita e de calcita em função da concentração de amido (oleato = 75 mg/L., pH = 10,5).

Medidas de ângulo de contato foram executadas para complementar os resultados obtidos por microflotação e elucidar se o plano frontal realmente apresenta maior afinidade estereoquímica pelo amido.

Segundo Leja (1982), equilíbrio em um sistema envolvendo ângulo de contato frequentemente não é estabelecido, ocorrendo histerese de ângulo de contato. Assim, dois valores diferentes são usualmente obtidos, dependendo da maneira com que o ângulo é formado: ângulos de contato de avanço ( $\theta_a$ ) e retrocesso ( $\theta_r$ ), sendo sempre encontrado um  $\theta_a > \theta_r$ . Os resultados dos ângulos de contato de avanço e retrocesso apresentados pelos planos frontal e basal da apatita em função das concentrações de oleato e amido são apresentados na tabela I.

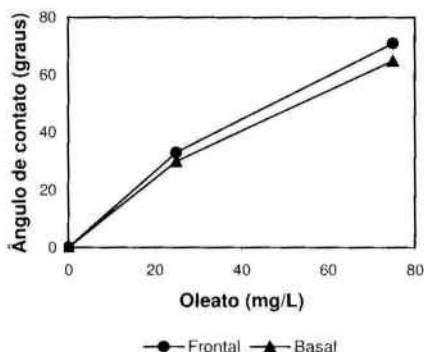
Em todas as medidas, o ângulo de retrocesso apresentou valores menores que o ângulo de avanço, como indicado por Leja (1982). Uma vez que os valores de ângulo de contato comumente utilizados em estudos de flotação se referem a ângulos de avanço, adotaram-se estes valores na comparação dos resultados para os planos frontal e basal. As figuras 3 e 4 expressam esta comparação.

**Tabela I:** Ângulos de avanço e retrocesso dos planos frontal e basal da apatita.

Amido (mg/L)	Oleato (mg/L)	$\theta$ Frontal (graus)		$\theta$ Basal (graus)	
		$\theta_a$	$\theta_r$	$\theta_a$	$\theta_r$
0	0	0	0	0	0
0	25	33 ± 1	26 ± 1	30 ± 1	25 ± 1
0	75	71 ± 1	64 ± 1	65 ± 1	53 ± 1
75	75	46 ± 1	34 ± 2	55 ± 1	44 ± 1
150	75	43 ± 1	37 ± 1	53 ± 1	38 ± 1
300	75	44 ± 1	39 ± 1	50 ± 1	42 ± 1

Os resultados apresentados na figura 3 mostram que:

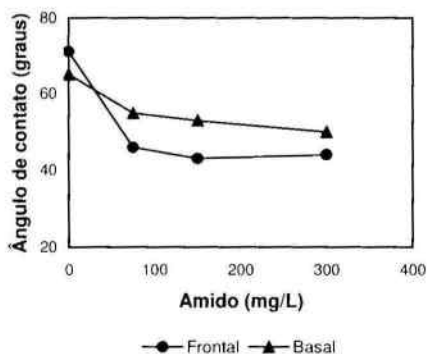
- i. Na ausência de reagentes, o ângulo de contato é nulo tanto para o plano frontal quanto para o basal, comprovando a hidrofiliabilidade natural do mineral apatita;
- ii. Variando-se a concentração do coletor oleato, na ausência de amido, o plano frontal apresentou maiores ângulos de contato, ou seja, mostrou-se mais hidrofóbico que o plano basal. Com base neste resultado, acredita-se que o plano frontal possua uma maior densidade de sítios cálcio superficiais, disponíveis a reagirem com os ânions oleato, em comparação com o plano basal.



**Figura 3:** Ângulos de contato de avanço apresentados pelos planos frontal e basal da apatita em função da concentração de oleato. Amido = 0 mg/L, e pH = 10,5.

Os resultados apresentados na figura 4 mostram que:

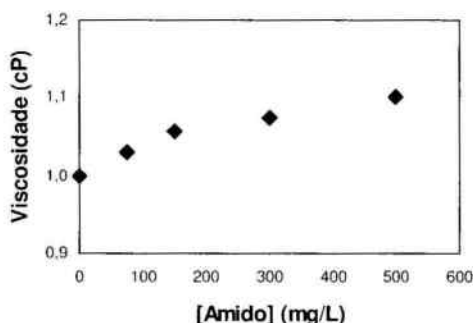
- i. Como discutido anteriormente, o plano frontal apresenta-se mais hidrofóbico que o basal na ausência de amido;
- ii. Na presença de amido, o plano basal apresentou maiores ângulos de contato em todas as concentrações de amido testadas, ou seja, o grau de hidrofobicidade do plano frontal decresce na presença de amido e passa a apresentar valores menores em comparação com o basal. Este resultado reforça a indicação realizada pelo *Fitting Number Model* proposto por Correia (2001) de que o plano frontal possui maior afinidade estereoquímica pelo amido;
- iii. A concentração de amido de 150 mg/L foi aquela que apresentou maior diferença de  $\theta_c$  entre plano frontal e plano basal;
- iv. Aumentando-se a concentração de amido, não ocorrem grandes variações nos ângulos de contato, tanto para o plano basal quanto para o frontal. Com base neste resultado, acredita-se que a depressão apresentada pela apatita em altas concentrações de amido se deve a condições desfavoráveis no sistema de flotação, e não propriamente à interação mais efetiva deste reagente com as partículas do mineral.



**Figura 4:** Ângulos de contato de avanço apresentados pelos planos frontal e basal da apatita em função da concentração de amido. Oleato = 75 mg/L, e pH = 10,5.

Não se deve esquecer que o bom desempenho do processo de flotação depende do sucesso de três sub-processos independentes: (i) colisão da partícula mineral com a bolha de ar; (ii) adesão da partícula na bolha e (iii) estabilidade do agregado partícula/bolha formado. Assim, além do grau de hidrofobicidade apresentado pela partícula mineral (variável controlada pela interação entre o mineral e reagentes de flotação), diversas outras variáveis podem interferir em sua flotabilidade, como, por exemplo, tamanho de partícula, tamanho da bolha, velocidade de agitação, viscosidade da polpa, etc (Finch; Dobby, 1990). Uma vez que se adotaram as mesmas condições (granulometria da apatita, vazão do gás nitrogênio, rotação e geometria do agitador, pH) em todos os ensaios de flotação e tendo em vista a interação pouco apreciável entre amido e apatita, suspeitou-se que a depressão deste mineral em concentrações mais altas esteja relacionada a uma condição desfavorável gerada pelo aumento da concentração do amido: provavelmente ao aumento da viscosidade da solução.

O aumento da concentração de amido na solução em que foi realizada a microflotação propiciou um aumento de 10% em sua viscosidade, como pode ser observado na figura 5. A literatura (Finch; Dobby, 1990) fornece evidências experimentais de que a viscosidade do fluido influencia a eficiência de adesão partícula/bolha, através do aumento do tempo de indução. Assim, tal incremento na viscosidade da solução poderia contribuir para as menores recuperações de apatita em concentração de amido  $\geq 300$  mg/L.



**Figura 5:** Viscosidade da solução em função da concentração de amido (oleato = 75 mg/L, pH = 10,5 e 20°C).

#### 4. CONCLUSÕES

Dentro do universo desta investigação, é possível concluir que:

1. O amido se mostrou mais seletivo para adsorver na interface calcita/solução, deprimindo-a preferencialmente com relação à apatita. Como ambos minerais são portadores de sítios cálcio, este resultado valida o modelo proposto por Correia, confirmando a maior afinidade do amido pela calcita;
2. A depressão da apatita começa a ocorrer em concentração de amido superior a 75 mg/L, sendo que valores mais significativos são obtidos apenas acima de 300 mg/L. Estes resultados confirmam a baixa afinidade deste depressor pela apatita;
3. O plano basal (001) apresenta maior grau de hidrofobicidade com relação ao plano frontal (010) em todas as concentrações de amido testadas, uma vez que apresenta maiores ângulos de contato ( $\theta_c$ ). A maior diferença foi verificada na concentração de 150 mg/L e, acima deste valor, a magnitude de  $\theta_c$  parece independe da concentração de amido, apresentando valores muito próximos;
4. Para concentrações de amido até aproximadamente 150 mg/L, a compatibilidade estérica entre amido/apatita desempenha papel importante na depressão desse mineral. Partículas que exibem plano frontal (010) predominante são preferencialmente deprimidas pelo amido em detrimento daquela que exibem plano basal (001), reforçando o *Fitting Number Model* proposto por Correia (2001);
5. Em concentrações maiores que 150 mg/L, a depressão apresentada pela a apatita se deve a outras condições desfavoráveis a flotação, como uma provável diminuição na eficiência de adesão partícula/bolha.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Correia, J.C.G. **Estereoquímica de polissacarídeos e sua influência na seletividade da separação apatita/calcita por flotação aniônica direta**. 2001. 77 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- [3] Leal Filho, L.S. **Flotação de oximineriais: teoria e prática voltada à solução de problemas brasileiros**. 2000. 191 p. Fundamentação teórica utilizada para a prova pública oral de erudição, nos termos do Edital 310/99 de concurso para Professor Titular da Área de Tratamento de Minérios, Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2000.
- [5] Leal Filho, L.S. **A seletividade na separação apatita/silicatos por flotação: subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros**. 1999. 160 p. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- [11] Leja, J. **Surface chemistry of froth flotation**. New York: Plenum Press, 1982.
- [16] Baldalf, H.; Schubert, H. Correlations between structure and adsorption for organic depressants in flotation. In: SOMASSUNDARAM, P. (Ed.) **Flotation in fine particles processing**. New York: SME/AIME, 1980. p. 767-785.
- [17] Raju, B.G.; Holmgren, A.; Forsling, W. Adsorption of dextrin at mineral/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 193, p. 215-222, 1997.
- [19] Leal Filho, L.S. **Contribuição ao estudo de depressores para a flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga-SP**. 1988. 165 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1988.
- [21] Raju, B.G.; Holmgren, A.; Forsling, W. Complexation mechanism of dextrin with metal hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 200, p. 1-6, 1998.
- [23] Sun, Z.X.; Forsling, W. Mineral surface complexation in flotation. In: NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE ON INNOVATIONS IN FLOTATION TECHNOLOGY. Kallithea, 1991. **Innovations in flotation technology**; ed. By P. Mavros and K. A. Matis. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1992. p. 263-281. (NATO ASI Series E: Applied Science, 208).
- [31] Finch, J.A.; Dobby, G.S. **Column flotation**. Oxford: Pergamon Press, 1990. cap. 3, p. 37-58.