

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO CONJUNTO COAGULAÇÃO/PRECIPITAÇÃO NO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Lorena Taborda Bonfim, (Engenheira Ambiental Prefeitura Municipal de Telêmaco Borba-PR)

Email: tm_lorena@hotmail.com

Diani Fernanda da Silva, (Mestranda do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química- UNIOESTE)

Email: diani.engambiental@gmail.com

Jeanette Beber de Souza, (Docente do Programa de Engenharia Ambiental –UNICENTRO)

Email: jeanette@irati.unicentro.br

Graziele Soares Cavallini, (Técnica de Laboratório –UNICENTRO)

Email: grasielle@irati.unicentro.com.br

Felipe Ramon Less, (Engenheiro Ambiental IEF/AP)

Email: felipeless@yahoo.com.br

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo a avaliação da eficiência do conjunto coagulação/floculação/sedimentação no pós-tratamento do efluente de uma indústria de papel e celulose. A pesquisa experimental foi realizada por meio de ensaios de *jar-test*, testando diferentes tempos de sedimentação, gradiente de velocidade e dosagem de coagulantes. A amostra de efluente foi coletada do decantador secundário da ETE de uma indústria de grande porte do setor, e dessa amostra foi analisada a turbidez, cor aparente e DQO. Os melhores resultados foram obtidos em um tempo de sedimentação de 6 minutos, dosagem de coagulante de 80 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹; e gradiente de velocidade 0,75cm/min. Os resultados mais eficientes de remoção foram de 40% de turbidez, 38% para DQO e 55% para cor. Obteve uma remoção de cor satisfatória utilizando o conjunto de coagulação/floculação, mas sugere-se que sejam feitas novas bateladas de ensaio para uma melhora na remoção de turbidez e da DQO.

Palavras-chave: Coagulação, Efluente da Indústria de Papel e Celulose, Cor.

COAGULATION/PRECIPITATION SET EFFICIENCY ANALYSIS IN POST-TREATMENT OF PULP AND PAPER INDUSTRY WASTEWATER

Abstract: The work aimed the efficiency evaluation of coagulation/ flocculation / sedimentation in post-treatment of pulp and paper industry wastewater. The experimental research was performed by essays of jar-test, testing different sedimentation times, velocity gradient and dosage of coagulant. The sample of the effluent was collected from secondary settling tank of a pulp and paper large industry, and of that sample was analyzed the turbidity, apparent color and COD. The best results were obtained in 6 minutes of sedimentation time, 80 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹ of coagulant dosage; and 0,75cm/min of velocity gradient. The more efficient removal was 40% for turbidity, 38% for COD and 55% for color. It was obtained a satisfactory color removal using the coagulation/flocculation set, but it is suggested to perform new batch of tests for an improvement in COD and turbidity removal.

Keywords: Coagulation, Effluent of pulp and paper Industry, Color.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores produtores mundiais de papel e celulose, fato favorecido principalmente pelas suas dimensões territoriais, características de solo e de clima, como também pela tecnologia de silvicultura desenvolvida (CETESB, 2008). Entretanto, devido ao potencial poluidor que as indústrias de celulose e papel representam aos compartimentos

ambientais ar, água e solo são alvo de constantes e rigorosas avaliações por parte dos órgãos ambientais fiscalizadores e de controle da poluição.

Os efluentes industriais oriundos do setor de celulose e papel são ricos em matéria orgânica, parte dela recalcitrante, proveniente principalmente da dissolução dos componentes presentes na madeira durante o processo de produção da celulose (ARAÚJO, 2010). As etapas de produção da celulose e branqueamento geram grande volume de efluente fortemente colorido, devido principalmente à presença da lignina e compostos organoclorados de alto e baixo peso molecular (ALMEIDA, 2004).

Atualmente com as leis ambientais mais rigorosas, as indústrias (de maneira geral) estão sendo obrigadas a aperfeiçoarem suas estações de tratamento de efluentes (ETE), visando um menor impacto ambiental negativo ao corpo receptor. Geralmente, os efluentes da indústria de celulose e papel são tratados em conjunto numa estação de tratamento, composta por tratamento primário para remoção de sólidos suspensos e sólidos flutuantes, tratamento secundário, usualmente biológico, que visam remoção da matéria orgânica em suspensão ou dissolvida e tratamento terciário.

O tratamento terciário vem sendo empregado nas indústrias do setor visando uma melhoria da qualidade do efluente, pois o mesmo contém diversos poluentes que não são removidos pelos processos biológicos. Devido à necessidade de tratamento mais eficiente os processos físico-químicos são uma tecnologia promissora, dentre estes processos destaca-se o emprego dos sistemas de coagulação/floculação, que tem como função a remoção de sólidos em suspensão, partículas coloidais, materiais sobrenadante e cor. (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

Neste contexto, o objetivo do estudo consiste na avaliação da eficiência do conjunto coagulação/floculação/sedimentação, aplicado como pós-tratamento do efluente de uma indústria de papel e celulose. A avaliação da eficiência se dará por meio da realização de ensaios em bancada de laboratório, posteriormente a obtenção dos resultados será realizada uma análise estatística dos parâmetros empregados e das respostas obtidas por meio da aplicação de um planejamento fatorial 2³.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente empregado na pesquisa foi coletado na estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose de grande porte do Estado do Paraná.

A referida ETE possui vazão de projeto de 3000 m³/dia e apresenta as seguintes unidades de tratamento em sequência: calha *pharshall*, grade, caixa de areia, decantador primário, reator biológico aerado de crescimento aderido (*Floobed* - sistema patenteado), tanque de aeração, decantador secundário e unidade de ultrafiltração, conforme representado na Figura 1.

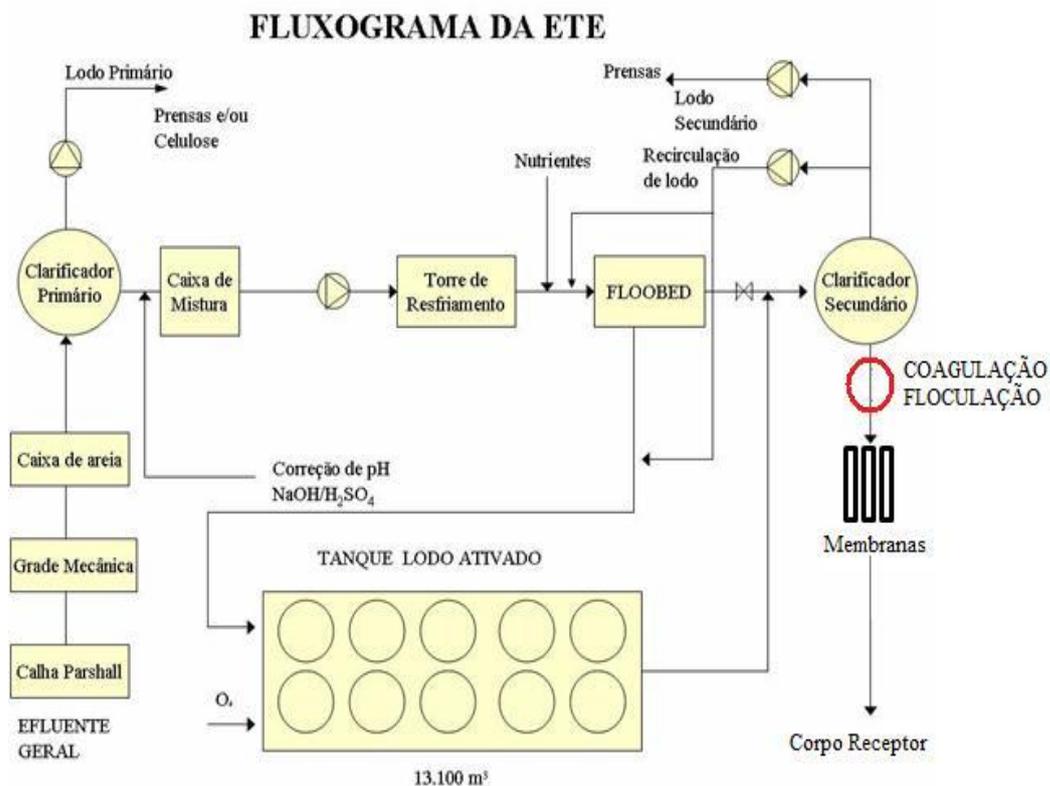


Figura 1 - Fluxograma da ETE da Indústria de Celulose e Papel da qual se coletou o efluente para a realização da pesquisa.

Fonte: Oliveira (2007).

As amostras utilizadas foram provenientes especificamente do efluente do decantador secundário da ETE. Anteriormente a execução dos ensaios de coagulação/floculação/precipitação realizou-se a caracterização do efluente visando à obtenção dos seguintes parâmetros: sólidos totais, sólidos suspensos totais, sólidos dissolvidos, demanda bioquímica de oxigênio (DQO), turbidez, cor aparente, fósforo, nitrogênio amoniacal, alcalinidade, potencial hidrogeniônico (pH) e temperatura.

Os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação foram feitos em equipamento de bancada, *jar test*, do tipo Milan JT102, em duas etapas, variando entre elas o gradiente de mistura lenta. Nesse sentido, as configurações dos ensaios foram: 500 s^{-1} como gradiente de mistura rápida durante 60 segundos (tempo de mistura rápida) para os dois ensaios, e 40 s^{-1} e 80 s^{-1} (Gf) como gradiente de mistura lenta para os ensaios 1 e 2 respectivamente, durante 10 minutos (tempo de mistura lenta).

Como coagulante utilizou-se nos ensaios o policloreto de alumínio (PAC) sendo que as dosagens empregadas foram de 40, 60, 80 e 100 mg/L. Para cada configuração de ensaio coletou-se amostras do sobrenadante após 2, 4 e 6 minutos de sedimentação, após a coleta foram realizadas análises de turbidez, cor aparente e DQO nas amostras do sobrenadante.

As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com as metodologias preconizadas pela 19ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para o tratamento estatístico foi empregado um planejamento fatorial 2^3 utilizando o Software STATISTICA, versão 7.0, a fim de gerar os modelos matemáticos, determinar os coeficientes de regressão (R^2), realizar a análise de variância (ANOVA) para os dados obtidos experimentalmente podendo assim avaliar a influência dos parâmetros (grau de floculação,

dosagem de coagulante e tempo de sedimentação) nas remoções de turbidez, cor aparente e DQO.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Anteriormente aos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação e as análises estatísticas, o efluente empregado na pesquisa foi caracterizado sendo que os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização do efluente utilizado na pesquisa.

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2
Sólidos totais	1083 mg/L	1083 mg/L
Sólidos suspensos totais	34 mg/L	34 mg/L
Sólidos Dissolvidos	1049 mg/L	1049 mg/L
DQO	253 mg/L	261 mg/L
Turbidez	25,1 NTU	24,8 NTU
Cor aparente	606 uC	552 uC
Fósforo	0,45 mg/L	0,45 mg/L
Nitrogênio amoniacal	3,5 mg/L	3,5 mg/L
Alcalinidade	44 mg/L	44 mg/L
pH	7,3	7,55
Temperatura	21°C	20,8 °C

Como pode ser observado na Tabela 1, o efluente apresentou elevada concentração de sólidos totais tanto no ensaio 1 como no ensaio 2, no entanto, somente uma pequena fração desse valor se refere aos sólidos suspensos responsáveis por conferir turbidez ao efluente, demonstrando que a maior parte dos sólidos totais encontra-se na forma de sólidos dissolvidos, o que justifica os elevados valores de cor apresentados na caracterização do efluente.

Após cada batelada de ensaios no *jar test* o sobrenadante foi submetido a ensaios para aferir a remoção de turbidez, cor e DQO, conforme resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de turbidez, cor aparente e DQO do sobrenadante nos ensaios 1 e 2.

Ensaio	Dosagem PAC (mg.L ⁻¹)	Turbidez (uT)			Cor Aparente (uC)			DQO (mg/L)		
		2 min	4 min	6 min	2 min	4 min	6 min	2 min	4 min	6 min
1 Gf de 40 s ⁻¹	40	34,2	30,1	30,8	576	428	554	256	254	245
	60	34,1	27,8	25,6	580	464	449	248	234	251
	80	39,0	27,3	29,2	556	430	431	242	244	226
	100	30,4	23,3	24,5 u	454	382	385	213	221	217
2 Gf de 80 s ⁻¹	40	38,1	36,3	36,3	590	556	404	275	228	273
	60	35,7	28,9	25,9	568	506	406	245	228	258
	80	43,9	23,3	19,1	638	363	297	252	196	161
	100	40,7	19,5	14,9	590	289	243	233	192	185

Observou-se uma dificuldade na remoção da turbidez, comprovada pelos elevados valores obtidos do parâmetro apresentados pela Tabela 2. Dados os tempos de sedimentação empregados ocorreu a formação de flocos, mas não houve tempo hábil para a sedimentação dos mesmos. Sendo assim, a coleta do sobrenadante trouxe consigo alguns desses flocos que

conferiram turbidez ao efluente. Para tornar o sistema eficiente, devem ser propostas algumas modificações como, por exemplo, maiores tempos de sedimentação ou uma oxidação prévia do efluente com uso de cloro, ozônio ou outro agente oxidante a fim de reduzir a quantidade de matéria orgânica (PIVELI e KATO, 2005; MORAIS, 2006).

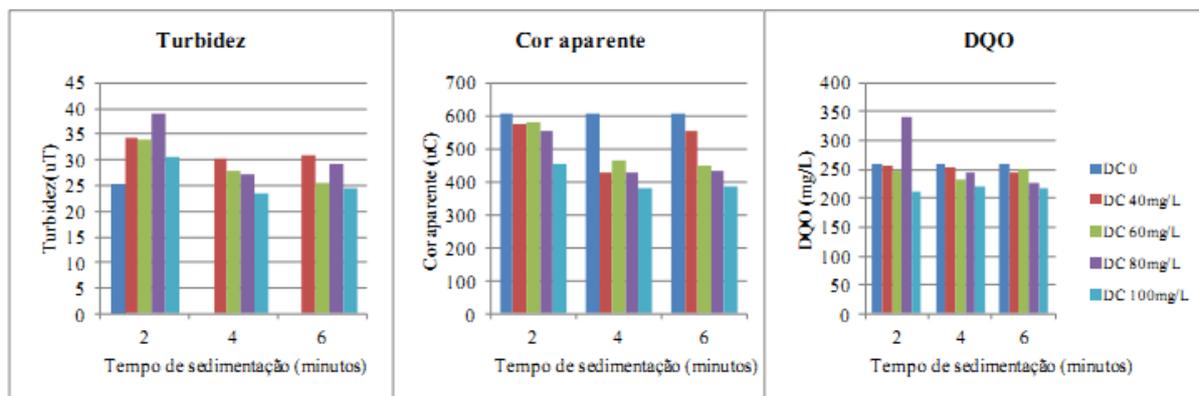


Figura 2 - Valores obtidos dos residuais de turbidez, cor aparente e DQO obtidos no ensaio 1.

A partir da Figura 2, verifica-se no ensaio 1 que a melhor redução de turbidez foi de 7,2% utilizando 4 min de tempo de sedimentação e 100mg/L de coagulante, mesmo assim o resultado demonstrou-se insatisfatório. Para a cor aparente, a melhor remoção foi de 36,5% empregando 4 min como tempo de sedimentação e 100 mg/L de coagulante. Quanto a DQO, a remoção mais eficiente (15,8%) foi promovida pelo tempo de sedimentação de 2 min com a dosagem de 100mg/L de coagulante, evidenciando um resultado ineficiente.

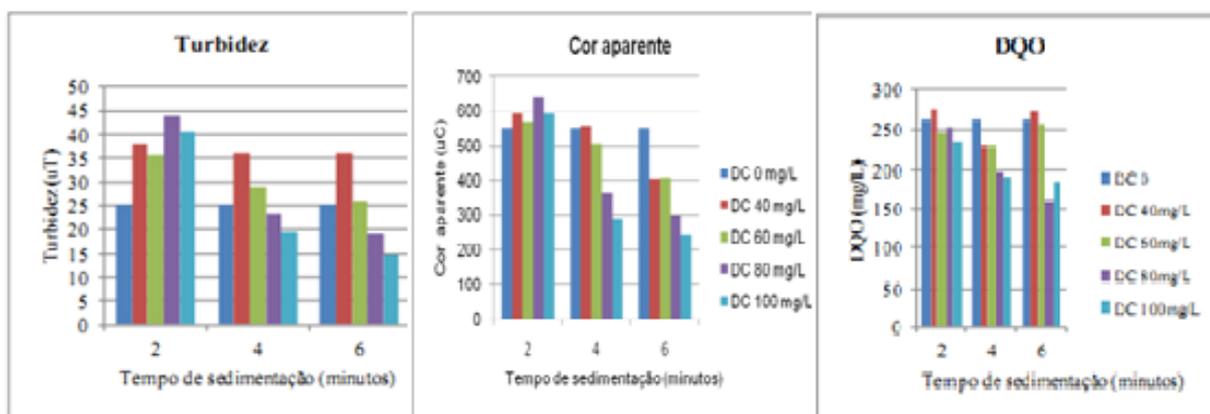


Figura 3 - Valores obtidos dos residuais de turbidez, cor aparente e DQO obtidos no ensaio 2.

No ensaio 2 foram obtidos 40%, 55% e 38% de remoção para turbidez, cor e DQO respectivamente, como pode ser visualizado na Figura 3. Tratando-se da turbidez e cor, a maior eficiência de remoção para ambas, ocorreu aplicando 6 min de tempo de sedimentação e 100 mg/L de coagulante. Quanto a DQO, o tempo de sedimentação de 6 min também comprovou ser o mais eficiente porém a dosagem de 80mg/L apresentou-se mais vantajosa, como pode ser observado na Figura 3..

O tempo de sedimentação de 2 min foi ineficiente independentemente dos diferentes graus de floculação e dosagem de coagulante utilizada, para trabalhos futuros indica-se a utilização de períodos de sedimentação mais longos favorecendo assim a sedimentação das partículas e a consequente eficiência do processo, o que pode ser comprovado pelos resultados obtidos na pesquisa em que o tempo com maior eficiência de remoção para os três parâmetros analisados foi o de 6 min.

Azevedo Netto (1987; KURITZA, 2012) propõe algumas etapas que podem ser adotadas visando a otimização dos aspectos operacionais em ensaios de bancada com o equipamento jar-test, como por exemplo, a realização de uma sequência de ensaios em que algumas condições sejam fixadas e outras variadas, permitindo com isso a conclusão sobre qual a melhor condição operacional, sendo que a mesma deve ser baseada de acordo com o aspecto do floco formado e da remoção de cor e turbidez na amostra de sobrenadante.

A fim de obter uma melhor eficiência do tratamento foram coletadas duas amostras de sobrenadante do segundo ensaio (80 s^{-1}) para as dosagens de PAC de 80 e 100 mg L^{-1} com 22 minutos de tempo de sedimentação. Os valores obtidos para eficiência de remoção de turbidez, DQO, cor e sólidos suspensos, nesta condição operacional, foram 50%, 27%, 62% e 49%, respectivamente.

Os melhores resultados de eficiência para essa configuração de ensaio são justificados pelo maior tempo de sedimentação empregado, que permitiu com que os flocos sedimentassem, proporcionando melhor clarificação do efluente.

Kuritza (2012), analisou o mesmo efluente e obteve resultados eficientes de remoção de 75%, 72% e 61% para turbidez, cor aparente e DQO respectivamente. As condições operacionais utilizadas considerando tais resultados de remoção foram de 6 min de tempo de sedimentação, 150 mg/L de dosagem de coagulante, 3 mg L^{-1} de dosagem de polímero aniônico de alto peso molecular (PRAESTOL 2540) empregado como auxiliar de floculação, pH 6,97 e gradiente de velocidade de 80 s^{-1} para os parâmetros turbidez e cor aparente, para a DQO somente o tempo de sedimentação foi diferente, com aplicação de 4 min como período de sedimentação visando uma remoção mais satisfatória.

Portanto, observa-se que as configurações de ensaio adotadas não foram eficientes para remoção de turbidez e DQO, por consequência sugere-se que sejam realizadas novas bateladas de ensaio com maiores dosagens de coagulante, adição de auxiliares de coagulação e/ou maiores tempos de sedimentação. Para remoção de cor, as dosagens de coagulante empregadas, bem como os demais aspectos operacionais utilizados, mostraram-se satisfatoriamente eficientes, com em média 62% de remoção. A fim de alcançar eficiências de remoção ainda maiores, podem ser utilizados agentes oxidantes para oxidação prévia do efluente, como cloro ou ozônio.

Ressalta-se que a adoção de tempos maiores de sedimentação possibilitou significativa melhora da eficiência de remoção de turbidez, DQO, cor e sólidos suspensos.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se o enquadramento dos valores com a legislação pertinente ao corpo receptor, definida pela Resolução CONAMA nº357/2005, que estabelece valores máximos de lançamentos efluentes, supondo que o lançamento seja em um rio classe 2.

Para a análise estatística considerou-se os parâmetros e seus respectivos valores, o grau de floculação de 40 s^{-1} e 80 s^{-1} , dosagem de coagulante de 80 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} e tempo de sedimentação de 4 min e 6 min, tais valores foram adotados no planejamento fatorial devido a representatividade na eficiência de remoção das respostas turbidez, cor aparente e DQO. A tabela 3 apresenta o planejamento fatorial 2^3 empregado no estudo. Os índices (-) e (+) indicam o nível de cada variável como inferior e superior, respectivamente.

Tabela 3. Planejamento Fatorial 2³ utilizando como variáveis independentes: grau de floculação, dosagem de coagulante e tempo de sedimentação nos níveis (+) e (-) e as variáveis dependentes remoção de turbidez, cor aparente e DQO.

Parâmetros	Níveis	
	(-)	(+)
Grau de floculação (s ⁻¹)	40	80
Dosagem de coagulante (mg L ⁻¹)	80	100
Tempo de sedimentação (min)	4	6

Ensaio	Grau de Floculação	Dosagem de Coagulante	Tempo de Sedimentação	Turbidez	Cor Aparente	DQO
1	-1	-1	-1	27,3	430	244
2	1	-1	-1	23,3	363	196
3	-1	1	-1	23,3	382	221
4	1	1	-1	19,5	289	192
5	-1	-1	1	29,2	431	226
6	1	-1	1	19,1	297	161
7	-1	1	1	24,5	385	217
8	1	1	1	14,9	243	185

Os resultados referentes à remoção de turbidez mostraram que as três variáveis analisadas têm influência estatisticamente significativa (p-valor < 0,05) sobre a resposta, a interação entre as variáveis gradiente de floculação e tempo de sedimentação (1x3) também foi significativa dentro do intervalo de confiança de 95% utilizado no modelo, como pode ser observado na Figura 4.

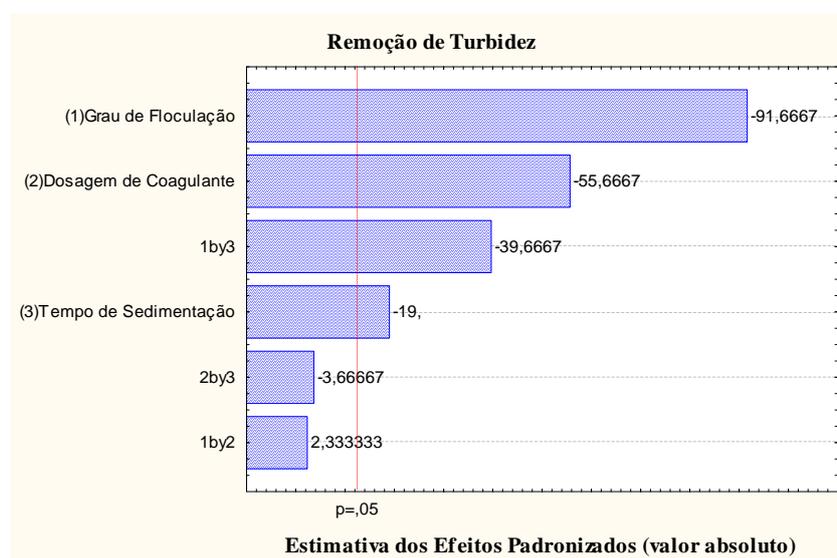


Figura 4. Gráfico de Pareto para a resposta remoção da turbidez do efluente em função dos valores de GF, DC e TS aplicados.

Conforme pode ser observado na Figura 4, o parâmetro com maior efeito, em termos estatísticos sobre a remoção da turbidez do efluente analisado foi o gradiente de floculação, ou seja, para os dados obtidos experimentalmente o GF de 40 s⁻¹ possibilitou a remoção da turbidez, o mesmo aplica-se para as outras variáveis significativas (DC 80 mg L⁻¹ e TS 4 min).

Por meio dos coeficientes dos fatores significativos foi obtida a equação do modelo (Eq.1), com $R^2=0,99$ demonstrando que o modelo explica 99% da remoção da turbidez do efluente.

$$\text{Remoção da turbidez} = 22,64 - 6,87GF - 4,17DC - 1,42TS - 2,97GF.T \tag{1}$$

A análise da variância foi realizada a fim de ajustar o modelo obtido aos dados experimentais, demonstrar que a regressão é estatisticamente significativa para descrever os resultados experimentais, como também confirmar a validade do modelo linear utilizado para estimar os valores remoção de turbidez dentro do intervalo de confiança de 95%. O valor do F calculado foi de 506 sendo maior do que o valor do F tabelado $(4;3;0,05) = 9,12$, evidenciando assim a validade do modelo proposto.

Se tratando da análise estatística para a remoção da cor aparente, duas variáveis apresentaram efeitos significativos sobre a resposta, GF e DC, sendo GF o fator mais influente na remoção da cor aparente, seguido da DC. De modo geral observa-se que quando adotados GF de 40^{-1} e DC de 80 mg L^{-1} obteve-se uma maior eficiência no processo, conforme se apresenta na Figura 5.

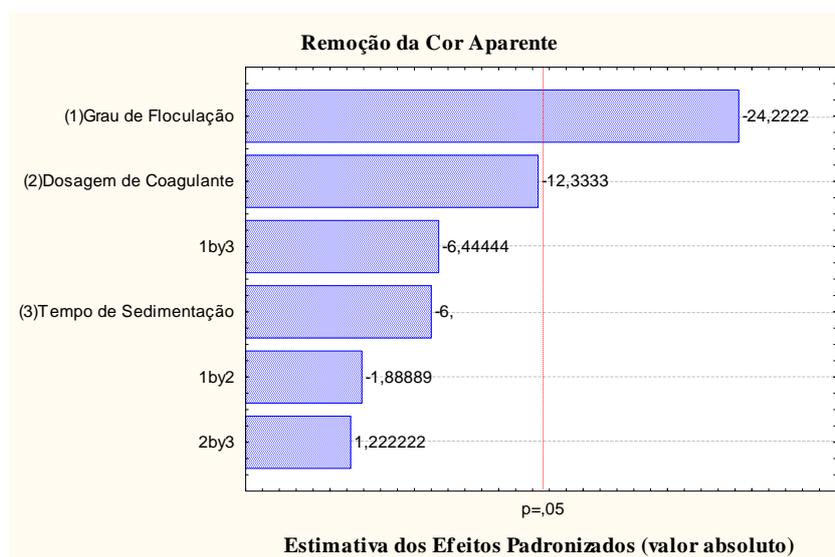


Figura 5. Gráfico de Pareto para a resposta remoção da cor aparente do efluente em função dos valores de GF, DC e TS aplicados.

A partir dos coeficientes dos parâmetros significativos gerou-se a Eq.2, que não obteve um R^2 (0,89) tão elevado em comparação ao da equação 1, porém considera-se um valor aceitável já que o modelo foi validado.

$$\text{Remoção da cor aparente} = 352,5 - 54,5GF - 27,75DC \tag{2}$$

O cálculo da ANOVA comprovou a validade do modelo linear dentro do intervalo de confiança de 95%, sendo confirmados pelo valor do F calculado 22,09 que foi maior que o F tabelado $(2;5;0,05)=5,79$.

Analisando a remoção da DQO, houve uma redução do R^2 (0,76) da ANOVA em relação aos coeficientes de regressão adquiridos anteriormente, neste caso apenas uma variável (GF) apresentou efeitos significativos na resposta, verifica-se o GF de 40^{-1} empregado apresentou melhor desempenho no processo de remoção de DQO, como pode ser visualizado na Figura 6.

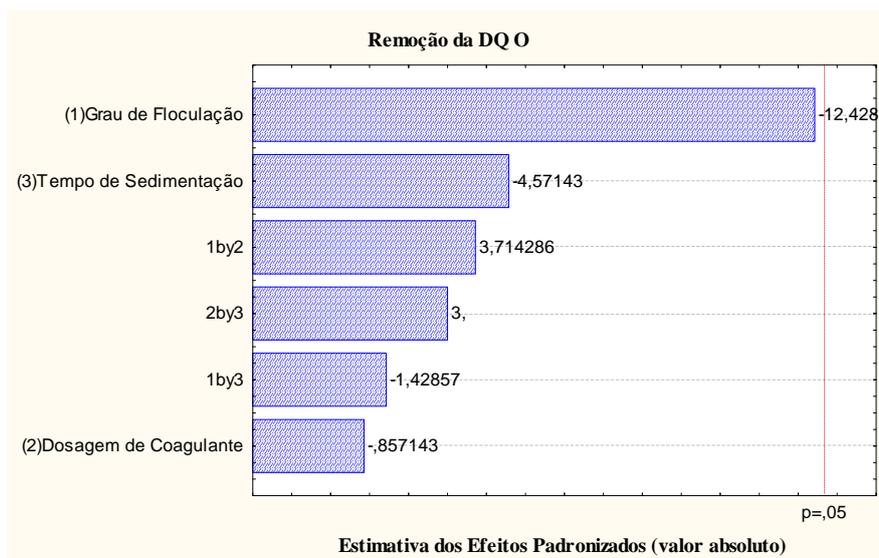


Figura 6. Gráfico de Pareto para a resposta remoção de DQO do efluente em função dos valores de GF, DC e TS aplicados.

Comprovou-se a validade do modelo linear por meio da obtenção do valor do F calculado (19,52) sendo maior que o F tabelado (1;6;0,05) = 5,99. A equação do modelo (Eq.3) foi gerada considerando apenas o coeficiente do parâmetro significativo.

$$\text{Remoção do DQO} = 205,25 - 21,75GF \tag{3}$$

Considerando os três modelos estatísticos obtidos percebe-se que as condições operacionais de GF 40 s⁻¹, DC 80 mg/L e TS 4 min para o efluente analisado, apresentaram em termos estatísticos resultados mais efetivos na remoção de turbidez, cor aparente e DQO, demonstrando-se mais vantajosa em termos de eficiência e custo no pós-tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose.

4. CONCLUSÕES

O estudo apresentou a avaliação da aplicabilidade do conjunto coagulação/floculação/sedimentação para o tratamento do efluente de uma indústria de papel e celulose. De acordo com os resultados obtidos, constatou-se que as configurações de ensaio adotadas não foram eficientes para remoção de turbidez e DQO. A utilização de 100 mg/L de dosagem de coagulante, empregando 6 min como tempo de sedimentação e aplicando o gradientes de velocidade de floculação de 80s⁻¹ apresentou remoção aceitável de cor aparente (55%).

O planejamento fatorial 2³ empregado no estudo demonstrou ser satisfatório na geração dos modelos estatísticos para descrever o processo, sendo que os três modelos propostos foram validados considerando o intervalo de confiança de 95%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standart methods for the examination of water and wastewater*. 19.ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Marcia Regina; ROSA, Maria Aparecida; DURÁN, Nelson. *Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio*. Química Nova, Vol. 27, n.5, p. 818-824, 2004.

ARAÚJO, A.L.P. TAVARES, C.R.G.; COSSICH, E.S. *Lodo Ativado sequencial na indústria de papel e celulose*. Revista Hydro, n.48, p. 42-45, 2010.

AZEVEDO NETTO, José Martiniano. *Técnicas de Abastecimento e Tratamento de Água*. São Paulo, CETESB, 1987. 319p.

CETESB. *Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose - Série P+L*. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/papel.pdf> Acesso em 08 de setembro 2010.

KURITZA, Joice Cristini. *Aplicação da coagulação, floculação e sedimentação como pós-tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose*. Dissertação (mestrado em Ciências Florestais), Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENRO, Irati-PR, 2012.

MORAIS, A. A. *Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada*. 2006. Dissertação (mestrado em engenharia civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006. 110 p.

OLIVEIRA, Nicole Santos; VIDAL, Carlo Magno de Sousa. *Monitoramento e Avaliação de uma Estação de tratamento de águas residuárias implementada em uma indústria de papel e celulose*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte. Anais...Belo Horizonte/MG.

PIVELI, Roque Passos; KATO, Mario Takayu. *Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos*. São Paulo: ABES, 2005.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. *Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review*. Science of the Total Environment, Vol 33, p. 37-58, 2004.