

# Promjena površinskih svojstava visokopećnog mulja obrađenog octenom kiselinom

KUI – 7/2009  
Prispjelo 21. travnja 2008.  
Prihvaćeno 3. ožujka 2009.

A. Rađenović<sup>a</sup>, J. Malina<sup>a</sup> i G. Matijašić<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 103 Sisak

<sup>b</sup> Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb

Različitim postupcima kemijske i toplinske obrade mogu se dobiti materijali poboljšanih površinskih svojstava. Visokopećni mulj – VPM je nusproizvod i otpadni materijal industrije željeza i čelika, čije su adsorpcijske sposobnosti u posljednje vrijeme sve zanimljivije.

Cilj ovog rada je ispitivanje utjecaja kemijske i toplinske obrade na površinska svojstva VPM.

Kemijska obrada je provedena octenom kiselinom, a toplinska zagrijavanjem visokopećnog mulja na 700 °C. Mikroskopska ispitivanja provedena su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Promjene ispitanih površinskih svojstava analizirane su metodama Brunauer-Emmett-Teller (BET) i Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Povećanje specifične površine, smanjenje veličine pora i bolja raspodjela pora VPM-a registrirani su nakon provedenih ispitivanja. Dobiveni rezultati pokazali su da provedena kemijska i toplinska obrada predstavljaju aktivaciju visokopećnog mulja.

Ključne riječi: *Visokopećni mulj, kemijska obrada, toplinska obrada, površinska svojstva*

## Uvod

Problem odlaganja i zbrinjavanja industrijskog otpada nastoji se ublažiti njegovom daljnjom upotrebom. U posljednje vrijeme intenzivirana su ispitivanja upotrebe nekih sekundarnih produkata industrijskih procesa i otpadnih materijala kao mogućih jeftinih adsorbensa.<sup>1,2</sup> Jedan od njih je i visokopećni mulj (VPM), nusprodukt industrije željeza i čelika koji nastaje u obliku taloga vrlo sitnih mikro- i nanočestica nakon tzv. mokrog čišćenja dimnih plinova nastalih za vrijeme proizvodnje sirovog željeza. Sastav VPM-a ovisi o procesu proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći te sastavu i svojstvima rude, topitelja i koksa. Visokopećni mulj uglavnom se sastoji od kisika i ugljika, slijede silicij, aluminij, željezo i dr., ovisno o sastavu komponenti koje sudjeluju u proizvodnom procesu. Zbog prisutnosti štetnih tvari (kao što su olovo, cink, živa, arsen) ne može se potpuno reciklirati pa dio mulja predstavlja metalurški otpad. Međutim, zahvaljujući karakterističnim površinskim svojstvima, VPM bi se mogao upotrijebiti kao porozni adsorbens uz ispitivanje kemijske postojanosti. Prema dosadašnjim saznanjima, visokopećni mulj nije sasvim inertan materijal. Iako koncentracije navedenih štetnih sastojaka mogu biti veće, njihova topljivost kao i topljivost kadmija, arsena ili cijanida nije velika.<sup>3–5</sup> Ipak, toksičnost VPM-a za ljudski organizam je moguća putem podzemnih voda, a zatim preko vode za piće.

Literaturni podaci pokazuju da VPM u izvornom obliku može biti djelotvoran adsorbens za neke teške metale i organska bojila.<sup>6–9</sup>

Porozni materijali primjenjuju se u raznim područjima koja uključuju obradu i pročišćavanje voda, postupke uklanjanja plinova i bojila, reakcije oksidacije i redukcije, itd. Strukturna svojstva poroznih materijala važan su čimbenik za njihovu primjenu pa tako i u postupcima koji se temelje na adsorpciji.

Adsorpcija ovisi o interakciji površine adsorbensa i adsorbirane tvari (adsorbata). Interakcije između površine adsorbensa i adsorbiranih tvari mogu biti izazvane kemijskim silama ili slabim van der Waalsovima silama, a ovisno o prirodnoj interakciji adsorbens/adsorbat, moguće su i vodikove veze, posebno kod hidrofiličnih tvari.

Zbog velike specifične površine, mikroporoznog karaktera i kemijske prirode površine, aktivni ugljici su najčešće upotrebljavani adsorbensi. Međutim, visoka cijena često im je ograničavajući čimbenik, pa se zamjenjuju jeftinijim, a dovoljno učinkovitim adsorbensima. Površinska svojstva tvari mogu se poboljšati različitim postupcima aktivacije. Ona može biti fizikalna i/ili kemijska nakon čega se povećava broj "aktivnih" mjesta na površini, koja se na taj način modifikira.<sup>10–13</sup>

Fizikalna aktivacija se uglavnom provodi obradom u struji plinova (vodena para, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) kao aktivnih tvari. Prilikom najčešće primjenjivanih postupaka kemijske aktivacije materijal se najprije obrađuje (impregnira) tzv. aktivnim agensom, a zatim toplinski obrađuje. Kao aktivni agens u većini postupaka kemijske aktivacije sudjeluju anorganski spojevi (npr. KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i dr.). Postupci fizikalne aktivacije su jeftiniji, smanje štetnih tvari koje opterećuju okoliš. Međutim, tek

nakon kemijske obrade modificiraju se površinska svojstva tvari o kojima ovise njihove adsorpcijske sposobnosti (veličina i raspodjela aktivnih pora, specifična površina).

U ovom radu su prikazani rezultati promjene površinskih svojstava visokopećnog mulja dobiveni nakon njegove kemijske i toplinske obrade. Kemijska obrada je provedena djelovanjem octene kiseline na VPM, a toplinska zagrijavanjem na 700 °C.

## Eksperimentalni dio

Provedena su ispitivanja površinskih svojstava VPM-a prije i nakon kemijske obrade octenom kiselinom i toplinske obrade zagrijavanjem na 700 °C. Određeni su specifična površina, veličina i raspodjela pora, obujam pora i morfologija površine uzoraka VPM-a. Budući da se površinska svojstva određuju metodama BET, odnosno BJH, koje se zasnivaju na fizikalnoj adsorpciji dušika, rezultati ujedno daju izravan odgovor na svojstva VPM-a kao adsorbensa.

## Uzorci

Originalni uzorci VPM-a potječu iz ispiraća visokopećnog plina nakon tzv. mokrog pročišćavanja kada, u obliku taloga, ostaju čestice promjera manjeg od 0,1 mm. Ispitivanja su provedena na uzorcima s odlagališta bivše Željezare Sisak gdje su uzeti s nekoliko različitih mjesta. Sušenje uzoraka je provedeno na 105 °C tijekom 4 sata. Reprezentativni uzorci su dobiveni tehnikom četvrtanja te prosijavanjem na veličinu  $\leq 0,056$  mm.

Karakterizacija VPM-a provedena je i opisana ranije.<sup>14</sup> Kemijski sastav VPM-a određen je PIXE (particle induced x-ray emission) spektroskopijom. Kvalitativna analiza mineraloškog sastava VPM-a (fazna analiza) provedena je metodom rendgenske difrakcije (XRD). Radi utvrđivanja kvantitativnog faznog sastava uzorka, koji je velikim dijelom amorfan, primijenjena je metoda Rietveld XRD.<sup>15</sup>

## Kemijska i toplinska obrada

Kemijska obrada uzoraka provedena je djelovanjem octene kiseline na visokopećni mulj kao adsorbens, tzv. postupkom "batch". Detalji kemijske obrade, adsorpcijske izoterme i adsorptivnost VPM-a opisani su ranije.<sup>16</sup> Toplinska obrada uzoraka VPM-a provedena je zagrijavanjem pri 700 °C u peći za žarenje. Uzorci su žareni do konstantne mase.

## Analiza površinskih svojstava

Specifična površina, raspodjela veličine pora i obujam pora određeni su snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterme dušika Brunauer-Emmett-Teller metodom (BET) upotrebom uređaja Micromeritics ASAP 2000. Ovom se metodom dobiva ukupna površina uzorka koja uključuje i vanjsku površinu kolektiva čestica kao i površinu samih pora. Prije analize provedeno je otplinjavanje uzorka kojim se iz pora uklanjaju vlaga i nečistoće. Otplinjavanje je provedeno pri 50 °C djelovanjem visokog vakuuma (0,67 Pa) u trajanju od 12 sati. Nakon otplinjavanja slijedi određivanje površinskih svojstava uzorka, povezanih s adsorpcijskom moći, na temelju adsorpcijsko-desorpcijskih izoterme dušika određenih pri temperaturi od -196,15 °C. Temeljem ko-

ličine adsorbiranog dušika prema metodi BET određena je specifična površina VPM-a. Raspodjela veličina pora izračunata je iz desorpcijskih izoterme prema metodi BJH.<sup>17</sup>

## Određivanje morfologije površine

Morfologija površine ispitanih uzoraka određena je metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM metoda) u struji sekundarnih elektrona (SEI) upotrebom uređaja JEOL JXA 50 A.

## Rezultati i rasprava

Rezultati ispitivanja površinskih svojstava VPM-a prije i nakon obrade prikazani su u tablici 1.

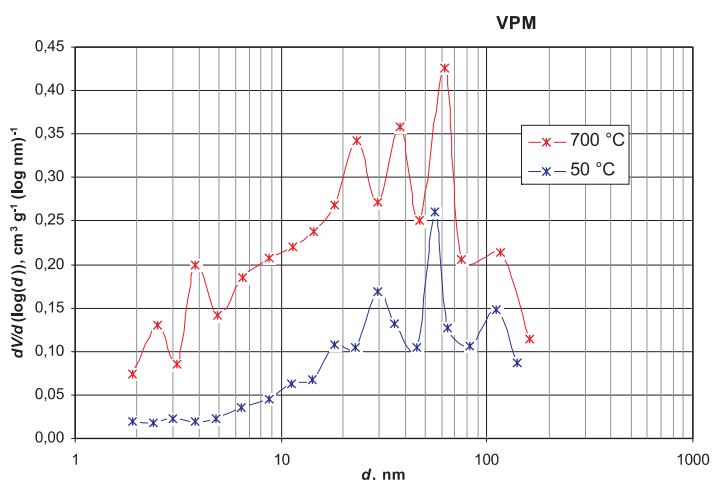
Analizom netretiranog visokopećnog mulja (VPM-50 °C) ustanovljena je njegova specifična površina,  $s_{BET} = 31,46$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, prosječni promjer pora,  $\bar{d} = 17,88$  nm, a ukupni obujam pora (promjera od 1,7 do 300 nm) iznosio je 0,157 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

Tablica 1 – Rezultati ispitivanja površinskih svojstava VPM-a  
Table 1 – Results of investigation of BFS surface properties

Uzorak Sample	Svojstva Properties		
	specifična površina, $s_{BET}$ specific surface area, $s_{BET}$ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	ukupni obujam pora (1,7–300 nm) total pore volume (1,7–300 nm), 10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	prosječni promjer pora average pore diameter $\bar{d}$ , nm
VPM (50 °C)	31,46 ± 0,09	157	17,88
VPM (700 °C)	121,93 ± 0,57	420	12,94
VPM+OK (50 °C)	35,55 ± 0,15	165	16,44
VPM+OK (700 °C)	101,01 ± 0,25	362	13,54

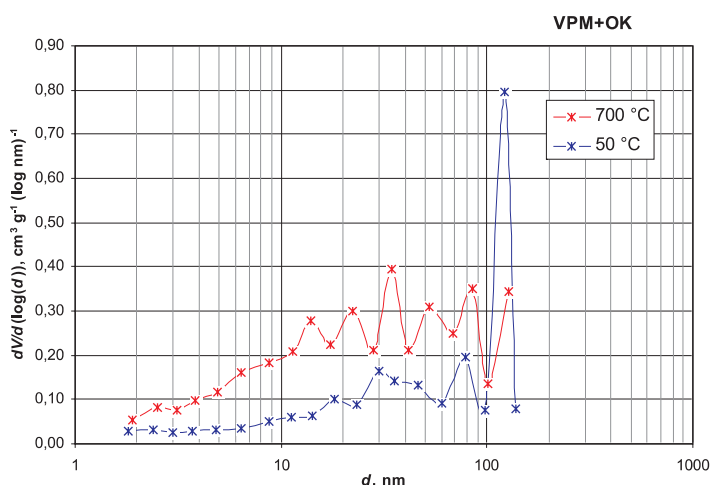
Nakon zagrijavanja istog uzorka na 700 °C (VPM-700 °C) dolazi do znatne promjene ispitanih svojstava. Povećao se udio manjih pora, što je rezultiralo gotovo četiri puta većom specifičnom površinom u odnosu na netretirani uzorak (121,93 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; tablica 1). Dobiveni rezultati pokazuju da se srednji promjer pora smanjio sa 17,88 nm na 12,94 nm. Ove rezultate nadopunjuju prikazi usporedbe raspodjele veličina pora uzorka VPM-a prije i nakon toplinske obrade pri 700 °C (slika 1) i podatak o gubitku mase (32–35 %), što ima za posljedicu promjenu porozne strukture uzorka.

Nakon kemijske obrade visokopećnog mulja octenom kiselinom (uzorak VPM+OK) promijenila su se ispitana površinska svojstva. Iz tablice 1 vidljivo je da se specifična površina,  $s_{BET}$ , neznatno povećala na 35,55 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (u odnosu na 31,46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), ukupni obujam pora se također povećao, a prosječni promjer pora se neznatno smanjio (16,44 nm), iz čega se očituje pomak prema manjim porama kod obra-



Slika 1 – Raspodjela veličina pora izvornog VPM-a otplinjavanog pri 50 °C i zagrijavanog pri 700 °C

Fig. 1 – Pore size distribution of BFS previously degassed at 50 °C and afterwards heated at 700 °C



Slika 2 – Raspodjela veličina pora VPM-a obrađenom octenom kiselinom te otplinjavanog pri 50 °C i zagrijavanog pri 700 °C

Fig. 2 – Pore size distribution of BFS treated with acetic acid, previously degassed at 50 °C and afterwards heated at 700 °C

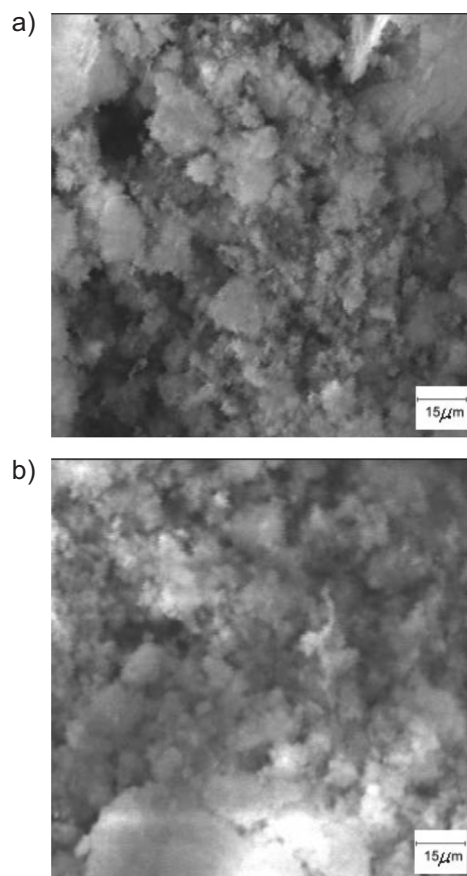
denog uzorka. Međutim, navedeno smanjenje veličine pora može ukazivati i na začepljenje većih pora zbog obrade octenom kiselinom te nastanak većeg broja manjih pora.

Specifična površina kemijski obrađenog uzorka (VPM+OK), koji je naknadno toplinski obrađen na 700 °C, iznosi 101,01 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, prosječni promjer pora se smanjio na  $d = 13,54$  nm, a ukupni obujam pora se povećao na  $\vartheta = 0,362$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> u odnosu na isti uzorak prije zagrijavanja (tablica 1). Promjena navedenih svojstava kemijski obrađenog VPM-a octenom kiselinom, a zatim toplinski obrađenog na 700 °C još je uočljivija na slici 2. Raspodjela veličina pora VPM-a obrađenog octenom kiselinom te otplinjavanog pri 50 °C i zagrijavanog pri 700 °C je promijenjena u odnosu na istu dobivenu za netretirani uzorak. Promjena raspodjele pora doprinosi povećanju specifične površine nakon toplinske obrade ispitivanog uzorka.

Kada se usporede rezultati prikazani u tablici 1, vidljivo je da su nakon toplinske obrade izvornog uzorka na 700 °C

dobiveni nešto bolji parametri površinskih svojstava nego nakon kemijske obrade octenom kiselinom i zagrijavanjem na istoj temperaturi. Razlog tomu je vjerojatno djelomična popunjenost pora prethodno adsorbiranim molekulama octene kiseline na površini VPM-a.<sup>16</sup> Bez obzira na to, tretirani uzorak mogao bi postati aktivniji za vezanje metalnih iona formiranjem kompleksa na kiselinom modificiranoj, površini VPM-a. Slična istraživanja provedena su ranije,<sup>18–21</sup> a odnose se na neke druge organske kiseline (limunska, fulvinska, huminska, salicilna). Prema literaturi, nakon obrade organskim kiselinama, kapacitet adsorpcije adsorbensa raste, što omogućuje upotrebu manje aktivnih adsorbensa. Octena kiselina je odabrana za kemijsku obradu VPM-a jer ima široku primjenu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, biorazgradiva je i bez štetnih utjecaja na okoliš.

Rezultate dobivene metodom BET nadopunjuju ispitivanja morfologije površine uzorka visokopećnog mulja. SEM mikrografije površine uzorka VPM-a, prije i nakon obrade octenom kiselinom, prikazane su na slici 3. Visokopećni mulj heterogen je materijal u kojem dominiraju čestice različitog oblika i veličine (slika 3a). Nakon kemijske obrade octenom kiselinom koncentracije 0,05 mol l<sup>-1</sup> u trajanju od 24 sata, na površini visokopećnog mulja vidljivi su depoziti zbog čega postaje ravnija, a pore manje izražene.



Slika 3 – SEM mikrografije površine VPM-a: a – prije obrade octenom kiselinom; b – nakon obrade octenom kiselinom:  $m_{VPM} = 1$  g;  $c(OK) = 0,05$  mol l<sup>-1</sup>;  $V(OK) = 100$  ml, vrijeme kontakta,  $t = 24$  h

Fig. 3 – SEM micrographs of BFS surface: a – before treatment with acetic acid; b – after treatment with acetic acid:  $m_{VPM} = 1$  g;  $c(OK) = 0,05$  mol l<sup>-1</sup>;  $V(OK) = 100$  ml, contact time,  $t = 24$  hours

Literaturni podaci ukazuju na to da su adsorpcijska svojstva povezana s kemijskim i mineraloškim sastavom adsorbensa.<sup>22,23</sup> Prema rezultatima ispitivanja kemijskog sastava, ispitani VPM ima najviše kisika (42,23 %) i ugljika (31,74 %), a zatim silicija (6 %), aluminijska (3 %) i željeza (2,9 %). Fazna analiza je pokazala dominantan udjel amorfnosti (76 %) u visokopećnom mulju, a zatim slijede oksidi, karbonati i aluminosilikati željeza, kalcija, aluminijska i drugih metala.<sup>14</sup> Veliki udjel amorfne tvari povoljno utječe na razvoj i raspodjelu pora i specifičnu površinu.<sup>24,25</sup>

Znatan gubitak mase (32 do 35 %) nakon toplinske obrade je posljedica izdvajanja i djelomičnog raspada nekih tvari prisutnih u VPM-u kao što su fizikalna vlaga, karbonati i sulfati. Navedene pojave uz djelomično izgaranje ugljika uzrokovale su i promjenu boje uzorka. Početna siva boja mulja, povezana s česticama koksne prašine i nekih oksida, nakon toplinske obrade mijenja se u crvenkasto-smeđu, koja je boja oksida željeza. Opisane promjene uzrokovane toplinskom obradom također doprinose promjeni porozne strukture uzorka.

## Zaključak

Obrada visokopećnog mulja octenom kiselinom i zagrijavanjem na 700 °C utjecala je na poboljšanje ispitanih površinskih svojstava. Provedena obrada predstavlja kemijsku aktivaciju koja je rezultirala povećanjem specifične površine i smanjenjem prosječnog promjera pora. Raspodjela veličina pora nejednolika je kod oba uzorka (izvornog i obrađenog octenom kiselinom) te je u vrlo širokom rasponu veličina. S obzirom na veličinu pora, visokopećni mulj predstavlja mezoporozan materijal. Prema dobivenoj raspodjeli veličina pora i specifičnoj površini uočeno je da toplinska obrada uzorka daje nešto bolje rezultate od same kemijske obrade uzorka octenom kiselinom.

Aktivacijom na opisani način, VPM kao sekundarni proizvod i metalurški otpad, postaje potencijalno bolji adsorbens, čija bi se adsorpcijska svojstva mogla iskoristiti za učinkovitiju primjenu u postupcima uklanjanja štetnih tvari iz vodenih otopina.

Ovaj rad, izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524, financiran je sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

## Literatura:

### References:

1. T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. Lo, S. Babel, *Sci. Total. Environ.* **366** (2006) 409.
2. S. E. Bailey, T. J. Olin, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian, *Wat. Res.* **33** (1999) 2469.
3. S. Muhamedagić, *Metalurgija gvožđa*, Fakultet za materijale i metalurgiju, knjiga 2, Zenica, 2005.
4. T. Rennert, T. Mansfeldt, *Wat. Res.* **36** (2002) 4877.
5. T. Mansfeldt, R. Dohrmann, *J. Environ. Qual.* **30** (2001) 1927.
6. F. A. Lopez, M. I. Martin, C. Perez, A. Lopez-Delgado, F. J. Alguacil, *Wat. Res.* **37** (2003) 3883.
7. F. A. Lopez, C. Perez, E. Sainz, M. Alonso, *J. Technol. and Biotechnol.* **62** (1995) 200.

8. M. I. Martin, F. A. Lopez, C. Perez, A. Lopez-Delgado, F. J. Alguacil, *J. Technol. and Biotechnol.* **80** (2005) 1223.
9. A. K. Jain, V. K. Gupta, A. Bhatnagar Suhas, *J. Hazard. Mater. B* **101** (2003) 31.
10. K. Mahanty, D. Das, M. N. Biswas, *Chem. Eng. Journal* **115** (2005) 121.
11. E. Daquerre, A. Guillot, F. Stoeckli, *Carbon* **39** (2001) 1279.
12. S. H. Lee, C. S. Choi, *Fuel Process. Technol.* **64** (2000) 141.
13. J. L. Figueiredo, M. F. P. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao, *Carbon* **37** (1999) 1379.
14. A. Rađenović, J. Malina, G. Matijašić, *Proc. of 12 Int. Conf. MATRIB 07*, Grilec, K. (ur.), Vela Luka, 2007, 180–184.
15. R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
16. A. Rađenović, J. Malina, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, rad prihvaćen za objavljivanje
17. E. P. Barrett, L. S. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
18. Lj. Radović, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Inc. New York, 2001, 227–290.
19. T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikanskaite, *Appl. Clay Sci.* **18** (2001) 183.
20. W. E. Marshall, D. E. Akin, L. H. Wartelle, P. A. Annis, *Ind. Crops Prod.* **26** (2007) 8.
21. J. D. Kubicki, M. J. Schroeter, M. Itoh, B. N. Nguyen, S. E. Apitz, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (1999) 2709.
22. A. Dabrowski, *Adv. Colloid. Interface. Sci.* **93** (2001) 135.
23. A. Lopez-Delgado, C. Perez, F. A. Lopez, *Carbon* **34** (1996) 423.
24. A. Lopez-Delgado, C. Perez, F. A. Lopez, *Wat. Res.* **32** (1998) 989.
25. T. Mansfeldt, R. Dohrmann, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 5977.

## Popis kratica i simbola

### List of abbreviations and symbols

- BET – Brunauer-Emmett-Teller  
 BJH – Barrett-Joyner-Halenda  
 c(OK) – koncentracija octene kiseline, mol l<sup>-1</sup>  
 – concentration of acetic acid, mol l<sup>-1</sup>  
 $\bar{d}$  – prosječni promjer pora, nm  
 – average pore diameter, nm  
 m – masa, g  
 – mass, g  
 OK – octena kiselina  
 – acetic acid  
 $S_{\text{BET}}$  – specifična površina, m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>  
 – specific surface area, m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>  
 SEI – slika sekundarnih elektrona  
 – secondary electron image  
 SEM – pretražna elektronska mikroskopija  
 – scanning electron microscopy  
 $\vartheta$  – ukupni obujam pora, cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>  
 – total pore volume, cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>  
 V(OK) – volumen octene kiseline, l  
 – volume of acetic acid, l  
 VPM – visokopećni mulj  
 – blast furnace sludge

### SUMMARY

#### The Change in Surface Area Properties of Blast Furnace Sludge Treated by Acetic Acid

*A. Rađenović,<sup>a</sup> J. Malina,<sup>a</sup> and G. Matijašić<sup>b</sup>*

Blast furnace sludge-BFS is a by-product and waste material of the iron and steel industry. Recently, the adsorption capabilities of blast furnace sludge have been attracting great interest. It is known that materials with modified surface properties can be obtained by different chemical and thermal treatments.

The aim of this work was to investigate the influence of chemical treatment by acetic acid and thermal treatment by heating at 700 °C, on the surface properties of blast furnace sludge. Chemical treatment was performed by acetic acid adsorption on BFS.

Microscopic observation was conducted using scanning electron microscopy (SEM method). Changes in examined surface area properties were analyzed by Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods.

Increasing of specific surface area, decreasing of pore size and better pore size distribution in BFS samples were registered after the applied experimental procedure. The obtained results revealed that the performed chemical and heat treatment presented the activation of blast furnace sludge.

<sup>a</sup> *University of Zagreb, Faculty of Metallurgy,  
Aleja narodnih heroja 3, 44 103 Sisak, Croatia*

<sup>b</sup> *University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering  
and Technology, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Received April 21, 2008  
Accepted March 3, 2009*