

Caracterização de minérios de terras raras utilizando diferentes métodos

Rare earth ores characterization using different methods

Lilian da Silva

Bolsista de Capacitação Institucional, Química, M.Sc.

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Dois métodos contendo misturas ácidas foram avaliados para a digestão de minérios de terras raras. Em um método, somente ácidos sulfúrico e fluorídrico foram utilizados enquanto que no outro método, ácido fosfórico também foi adicionado. Um total de 16 e 15 analitos (lantanídeos, Sc e Y) foram determinados nos materiais de referência certificados (MRC) NCS DC 86309 e AMIS 0355 por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), respectivamente, enquanto que os elementos majoritários (Ca, Mg, Al e Si) foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados revelaram que a adição de ácido fosfórico facilitou a liberação e dissolução de elementos terras raras. Recuperações satisfatórias de 10 e 11 analitos foram obtidas nos MRCs NCS DC 86309 e AMIS 0355, respectivamente, enquanto que nenhuma recuperação satisfatória foi encontrada quando o ácido fosfórico estava ausente.

Palavras chave: digestão de minérios, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, minérios de terras raras.

Abstract

Two methods containing acid mixtures were evaluated for the digestion of rare earth ores. In one method, only sulfuric and hydrofluoric acids were used whereas in the other method, phosphoric acid was also added. A total of 16 and 15 analytes (lanthanides, Sc and Y) were determined in the certified reference materials (CRM) NCS DC 86309 and AMIS 0355 by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), respectively, whereas the major elements (Ca, Mg, Al and Si) were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The results revealed that the addition of phosphoric acid facilitated the release and dissolution of rare earth elements. Satisfactory recoveries of 10 and 11 analytes were obtained in the CRMs NCS DC 86309 and AMIS 0355, respectively, while no satisfactory recovery was found when phosphoric acid was absent.

Keywords: ores digestion, phosphoric acid, sulphuric acid, hydrofluoric acid, rare earth ores

1. Introdução

Os elementos terras raras (ETR) compõem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos, acrescidos de ítrio (Y) e escândio (Sc), que apresentam comportamentos químicos similares (DE ANDRADE, 2013). As principais fontes de lantanídeos são materiais geológicos, e podem ser encontrados em mais de 250 minerais diferentes. Eles são utilizados em diversas aplicações tecnológicas, tais como: catalisadores, cristais geradores de *laser*, ímãs permanentes, determinação da impressão digital de amostras geoquímicas e de vinhos e como indicadores de fontes antropogênicas (JORDENS; CHENG e WATERS, 2013; PINTO; JUNIOR e SAINT-PIERRE, 2012; ZAWISZA *et al.*, 2011). Devido à sua importância para o avanço tecnológico, a determinação rápida e exata da concentração de ETR em amostras geológicas tem se tornado cada vez mais requisitada (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

A determinação de ETR em amostras geológicas tem se tornado um grande desafio para os químicos analíticos, principalmente devido à etapa de pré-tratamento da amostra sólida. Idealmente, o método de digestão deve garantir a transferência completa dos ETR da amostra sólida para a fase líquida. Entretanto, a digestão completa de amostras contendo ETR é complexa, já que os óxidos de lantanídeos são conhecidos como materiais refratários que exigem condições de dissolução agressivas para serem representativos do conteúdo mineral (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

Em uma recente revisão sobre a preparação de amostras para a determinação de ETR em materiais geológicos por ICP-MS, Pinto e colaboradores (2012) citaram que os procedimentos predominantemente empregados para a determinação das concentrações totais de ETR em amostras geológicas envolvem um consumo drástico de tempo e condições para assegurar a completa dissolução da matriz de silicato das amostras utilizando misturas de ácidos, principalmente HF e aquecimento. Embora o uso de HF seja essencial para a dissolução de silicatos, ETR bem como outros elementos, podem co-precipitar com Ca, Mg e Al também presentes nas amostras minerais, formando fluoretos complexos. De acordo com Abrão (1994) a adição de ácido fluorídrico ou de íons fluoreto às soluções contendo cátions trivalentes causa precipitação de fluoretos, mesmo em HNO_3 3 mol L⁻¹, o que constitui um dos testes característicos dos ETR. Entretanto, os fluoretos, especialmente dos lantanídeos pesados, são levemente solúveis em excesso de ácido fluorídrico devido à formação de complexos.

Ácido fosfórico, embora utilizado com pouca frequência, também pode dissolver silicatos seletivamente sem atacar o quartzo (DEAN, 1995). Entretanto, em análises por ICP-MS, a digestão de matrizes geológicas com H_3PO_4 deve ser utilizada com cautela, uma vez que pode causar erosão dos cones de níquel em concentrações maiores que 1% em solução (MESTER e STURGEON, 2003).

Ácido sulfúrico também pode ser utilizado com HF para decompor minerais resistentes, como zircão, cromita, monazita e halogenetos que ocorrem naturalmente. Esse ácido concentrado é desidratante, levemente oxidante e devido ao seu alto ponto de ebulição (338°C), ele é eficaz na remoção de flúor (MESTER e STURGEON, 2003).

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma das principais técnicas utilizadas para a determinação de ETR. Essa técnica é muito atrativa para análises de rotina porque apresenta muitas vantagens, quais sejam: capacidade de determinação multielementar, alta sensibilidade (ng L^{-1}), seletividade, precisão e rapidez (PINTO; JUNIOR e SAINTPIERRE, 2012). Entretanto, apresenta algumas desvantagens, quais sejam: susceptibilidade à contaminação e presença de interferências espectrais. No caso dos ETR, as interferências existem devido à sobreposição de picos de massas dos óxidos de lantanídeos que possuem massas mais baixas sobre aqueles que possuem massas mais altas, como por exemplo, as interferências de $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ na medida de massa de $^{159}\text{Tb}^+$ e de $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ na medida de massa de $^{165}\text{Ho}^+$. Essas interferências podem ser minimizadas utilizando uma célula de colisão ou de reação ou espectrometria de massa em tandem com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS) (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

2. Objetivo

Avaliar a adição de H_3PO_4 a uma mistura ácida contendo H_2SO_4 e HF para a digestão de minérios de terras raras em frascos de teflon semiabertos aquecidos com um bloco de grafite com temperatura programável.

3. Materiais e Métodos

Um material de referência certificado (MRC) de mineral de terras raras NCS DC 86309 e um de pegmatito AMIS 0355 contendo minerais de ETR foram utilizados para avaliar os métodos de digestão. Ácido fosfórico (H_3PO_4) P.A, pureza 85% da Alphatec, ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A, pureza 95 - 99% da Vetec e ácido fluorídrico (HF) P.A, pureza $\geq 40\%$ da Honeywell Fluka foram utilizados nos métodos de digestão. Água purificada em sistema Elix-5 e Milli-Q gradiente da Millipore foi utilizada em todo o trabalho. Soluções-padrão de Ca, Mg, Al, Si, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu de 1000 mg L^{-1} da SpecSol foram diluídas adequadamente para o preparo das soluções-padrão intermediárias das curvas de calibração.

Uma balança analítica da Sartorius, modelo Secura 124 1-S com resolução de $0,0001\text{ g}$ foi utilizada para as medidas de massa dos materiais de referência. Um bloco de grafite da ODLAB COMPANY, modelo ECOPRE-II com temperatura programável foi utilizado para promover a digestão dos MRCs contidos em frascos semi-abertos de teflon.

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da Agilent modelo 7700, com célula de colisão, foi utilizado para a determinação de ETR. Os gases utilizados foram: hélio (99,999%) da White Martins e argônio (99,95%) da Linde. As condições operacionais utilizadas foram: vazão do gás principal (Ar) = 15 L min^{-1} ; vazão do gás de diluição (Ar) = $0,3\text{ L min}^{-1}$; vazão do gás carreador (Ar) = $0,8\text{ L min}^{-1}$; potência de rádio-frequência = 1550 W ; vazão do gás da célula de colisão

(He) = 1 L min⁻¹; padrão interno = 5 µg L⁻¹ Ir e tempo de integração dos isótopos = 100 ms. Os isótopos monitorados foram: ⁴⁵Sc, ⁸⁹Y, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb e ¹⁷⁵Lu. A quantificação foi realizada utilizando calibração externa na faixa de 0,5 a 50 µg L⁻¹ para todos os analitos, e os valores dos coeficientes de determinação (R²) foram maiores que 0,999.

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2, foi utilizado para a determinação dos elementos majoritários: Ca, Mg, Al e Si. Argônio (99,95%) da Linde foi utilizado. As condições operacionais foram: vazão do gás principal (Ar) = 12 L min⁻¹; vazão do gás de auxiliar (Ar) = 0,2 L min⁻¹; vazão do gás nebulizador (Ar) = 2,5 L min⁻¹; potência de rádio-frequência = 1200 W e voltagem do detector = 990 V. Os comprimentos de onda (nm) utilizados foram: 422,673 (Ca), 285,213 (Mg), 308,212 (Al) e 212,415 (Si). A faixa de concentração da curva analítica foi de 0,5 a 50 mg L⁻¹ para todos os analitos, e os valores dos coeficientes de determinação (R²) foram maiores que 0,999.

3.1. Métodos de digestão

Dois métodos (A e B) foram testados para a digestão dos MRCs NCS DC 86309 e AMIS 0355. Uma alíquota de aproximadamente 100 mg de cada MRC foi medida no vaso de reação. Em seguida, foram adicionados: 4 mL de H₂SO₄ + 2 mL de HF + 8 mL de água (método A) e 4 mL de H₂SO₄ + 2 mL de HF + 4 mL de H₃PO₄ + 4 mL de água (método B). A digestão foi realizada mediante aquecimento em bloco de grafite com rampa de aquecimento de 30 min para alcançar a temperatura de 180°C, e mantida a essa temperatura durante 3 h. Após arrefecimento a temperatura ambiente, os MRCs foram transferidos quantitativamente para frascos de polipropileno e os volumes foram completados até 50 mL com água. Após a decantação de um precipitado gelatinoso obtido em cada um dos digeridos, alíquotas dos sobrenadantes foram diluídas adequadamente com uma solução de HNO₃ 2% v/v para a determinação analítica dos ETR por ICP-MS e de elementos majoritários por ICP-OES. As concentrações de H₃PO₄ nas soluções analisadas por ICP-MS foram ≤ 0,7% v/v.

4. Resultados e Discussão

4.1. Determinação dos ETR e dos elementos majoritários

A Tabela 1 apresenta as concentrações e as recuperações de 16 e 15 ETR determinados nos MRCs NCS DC 86309 e AMIS 0355, respectivamente. Recuperações dos analitos entre 85 e 115% foram consideradas satisfatórias. Cabe ressaltar que precipitados gelatinosos foram obtidos nos digeridos dos dois métodos de digestão (A e B). Esse fato indica que a digestão foi incompleta, e que provavelmente ocorreu precipitação de fluoretos de ETR (Abrão, 1994) e/ou co-precipitação de ETR com os elementos majoritários (Pinto *et al.*, 2012).

Recuperações não satisfatórias de todos os analitos foram obtidas em ambos MRCs, quando o método de digestão A ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$) foi utilizado. Os analitos apresentaram baixas recuperações ($\leq 24\%$ no NCS DC 86309 e $\leq 50\%$ no AMIS 0355), exceto Sc, que apresentou altas recuperações (301% no DC 86309 e 551% no AMIS 0355), provavelmente devido à interferência espectral causada pela espécie poliatômica $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$.

A adição de ácido fosfórico (método de digestão B) facilitou a liberação e dissolução dos analitos resultando em recuperações satisfatórias de 10 e 11 analitos nos MRCs DC 86309 e AMIS 0355, respectivamente. Apesar das diferenças de concentrações de Gd ($1,05$ e 27 mg kg^{-1}), Tb ($0,26$ e $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Dy ($0,83$ e 24 mg kg^{-1}), Er ($0,2$ e 16 mg kg^{-1}) e Yb ($0,22$ e $12,4 \text{ mg kg}^{-1}$) nos MRCs AMIS 0355 e NCS DC 86309, respectivamente, esses analitos apresentaram recuperações satisfatórias. As razões entre as concentrações desses analitos nos dois MRCs variaram de 18 (Tb) a 80 (Er). Também, recuperações satisfatórias de Eu, Ho, Tm, Lu e Sc foram obtidas no MRC NCS DC 86309 e de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y no MRC AMIS 0355.

Tabela 1. Concentrações e recuperações de ETR obtidas nos métodos de digestão A e B (n = 3).

NCS DC 86309					
Elemento	Valor certificado ± SD (mg kg ⁻¹)	Método A		Método B	
		Concentração ± SD (mg kg ⁻¹)	Recuperação ± SD (%)	Concentração ± SD (mg kg ⁻¹)	Recuperação ± SD (%)
La	266 ± 17	26 ± 11	10 ± 4	105 ± 12	40 ± 5
Ce	74 ± 9	10 ± 4	14 ± 5	37 ± 4	50 ± 5
Pr	40 ± 3	7 ± 3	18 ± 8	24 ± 2	60 ± 5
Nd	146 ± 17	25 ± 10	17 ± 7	91 ± 7	62 ± 5
Sm	29 ± 2	5 ± 2	17 ± 7	21 ± 1	72 ± 3
Eu	7,0 ± 0,3	1,5 ± 0,8	21 ± 11	6,0 ± 0,3	86 ± 4
Gd	27 ± 2	5 ± 2	19 ± 7	23 ± 1	85 ± 4
Tb	4,6 ± 0,3	0,59 ± 0,53	13 ± 12	3,8 ± 0,1	83 ± 2
Dy	24 ± 2	5 ± 2	21 ± 8	21,5 ± 0,4	90 ± 2
Y	141*	7 ± 3	5 ± 2	90 ± 6	64 ± 4
Ho	4,98 ± 0,17	1,1 ± 0,6	22 ± 12	4,9 ± 0,1	98 ± 2
Er	16 ± 1*	3 ± 2	19 ± 13	13,9 ± 0,3	87 ± 2
Tm	2,1 ± 0,3	0,38 ± 0,23	18 ± 11	1,92 ± 0,03	91 ± 1
Yb	12,4 ± 0,8	3 ± 1	24 ± 8	12,6 ± 0,2	102 ± 2
Lu	1,8 ± 0,2	0,3 ± 0,2	17 ± 11	1,80 ± 0,03	100 ± 2
Sc	7,3 ± 0,5	22 ± 1	301 ± 14	7,1 ± 0,8	97 ± 11
AMIS 0355					
La	2,66 ± 0,95*	0,11 ± 0,02	4 ± 1	2,53 ± 0,064	95 ± 2
Ce	4,98 ± 1,83*	0,07 ± 0,003	1,4 ± 0,1	5,25 ± 0,045	105 ± 1
Pr	0,6 ± 0,1*	0,02 ± 0,008	3 ± 1	0,59 ± 0,011	98 ± 2
Nd	2,12 ± 0,46*	0,065 ± 0,023	3 ± 1	2,05 ± 0,04	97 ± 2
Sm	1,16 ± 0,24*	0,036 ± 0,008	3 ± 1	1,19 ± 0,053	103 ± 5
Eu	0,06 ± 0,03*	0,02 ± 0,001	33 ± 2	0,08 ± 0,005	133 ± 8
Gd	1,05 ± 0,11*	0,04 ± 0,01	4 ± 1	1,19 ± 0,04	113 ± 4
Tb	0,26 ± 0,04*	0,02 ± 0,007	8 ± 3	0,268 ± 0,010	103 ± 4
Dy	0,83 ± 0,16*	0,08 ± 0,02	10 ± 2	0,94 ± 0,028	113 ± 3
Y	4,07 ± 0,66*	0,20 ± 0,10	5 ± 2	4,359 ± 0,031	107 ± 0,8
Ho	0,06 ± 0,04*	0,014 ± 0,006	23 ± 10	0,09 ± 0,001	150 ± 2
Er	0,2 ± 0,02*	0,032 ± 0,010	16 ± 5	0,22 ± 0,01	110 ± 5
Tm	---	n.d	n.d	n.d	n.d
Yb	0,22 ± 0,04*	0,039 ± 0,012	18 ± 5	0,215 ± 0,012	98 ± 5
Lu	0,02 ± 0,03*	0,01 ± 0,005	50 ± 25	0,03 ± 0,002	150 ± 10
Sc	1,99 ± 0,002*	10,97 ± 0,23	551 ± 12	11,282 ± 0,016	567 ± 1

* Valor informativo; n.d. não determinado.

Tabela 2. Concentração dos elementos majoritários presentes nos digeridos obtidos nos métodos A e B

NCS DC 86309					
Elemento	Valor certificado (%)	Método A		Método B	
		Concentração ± SD (%)	Recuperação ± SD (%)	Concentração ± SD (%)	Recuperação ± SD (%)
Ca	0,02	< L.D	n.c.	0,008 ± 0,006	40 ± 30
Mg	0,14 ± 0,01	0,09 ± 0,02	64 ± 14	0,09 ± 0,02	64 ± 14
Al	10,08 ± 0,08	9 ± 1	89 ± 10	7 ± 1	69 ± 10
Si	31,45 ± 0,07	26 ± 4	83 ± 13	24 ± 3	76 ± 10
AMIS 0355					
Ca	0,48 ± 0,01	0,34 ± 0,01	71 ± 2	0,35 ± 0,01	73 ± 2
Mg	0,90 ± 0,02	0,027 ± 0,0005	3 ± 0,06	0,74 ± 0,01	82 ± 1
Al	8,2 ± 0,1	3,52 ± 0,07	43 ± 1	6,18 ± 0,07	75 ± 1
Si	33,5 ± 0,4	26,4 ± 0,6	79 ± 2	24,2 ± 0,5	72 ± 1

n.c. – recuperação não calculada. L.D_(Ca) = 0,006 mg L⁻¹

Também, quando o método de digestão B foi utilizado, recuperações $\geq 133\%$ de Eu, Ho, Lu e Sc foram obtidas no MRC AMIS 0355 enquanto que recuperações satisfatórias (entre 86 e 100%) desses elementos foram encontradas no NCS 86309. Como as razões entre as concentrações interferente/analito (Sm/Ho = 19 e Tb/Lu = 13) no AMIS 0355 são maiores do que aquelas presentes no NCS DC 86309 (Sm/Ho = 6 e Tb/Lu = 2,6), interferências espectrais de $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ e $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$ provavelmente ocorreram nas medidas de massa de Ho e Lu no digerido do MRC AMIS 0355, respectivamente. Baixas recuperações ($\leq 72\%$) foram obtidas para La, Ce, Pr, Nd e Sm somente no MRC NCS DC 86309.

Determinação quantitativa de Ca, Mg, Al e Si foi realizada nos digeridos obtidos nos dois métodos A (sem H₃PO₄) e B (com H₃PO₄) (Tabela 2) para investigar se ocorreu co-precipitação. A recuperação de Ca presente no digerido do MRC NCS DC 86309 não foi calculada, devido à sua baixa concentração não detectada pelo ICP-OES. As recuperações de Mg, Al e Si presentes nos digeridos obtidos nos métodos A e B da amostra de NCS DC 86309 foram semelhantes. A semelhança dessas recuperações não apresenta relação com as recuperações não satisfatórias de todos os ETR obtidas no método A e recuperações satisfatórias de 10 analitos no método B. Possível precipitação de fluoreto com La, Ce, Pr, Nd e Sm pode ter ocorrido no método B, devido à maior concentração desses elementos no MRC NCS DC 86309. Por outro lado, no digerido do MRC AMIS 0355 obtido no método A, as recuperações de Mg e Al foram menores (cerca de 27 e 2 vezes, respectivamente) que aquelas encontradas no método B. Portanto, co-precipitação de ETR com fluoretos complexos da matriz e/ou precipitação de fluoretos provavelmente ocorreu na digestão da amostra AMIS 0355 pelo método A. Os resultados mostraram que a digestão ácida de ETR envolve mecanismos complexos de reação que ainda não são totalmente compreendidos.

5. Conclusão

Ácido fosfórico facilitou a liberação e dissolução de ETR. Recuperações satisfatórias de 10 e 11 analitos (total de 16 e 15 analitos) foram obtidas nos MRCs NCS DC 86309 e AMIS 0355, respectivamente, enquanto que nenhuma recuperação satisfatória foi encontrada quando o ácido fosfórico estava ausente.

Escândio apresentou altas recuperações (301% para o DC 86309 e 551% para o AMIS 0355) no método A, provavelmente devido à interferência espectral causada pela espécie poliatômica $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$. Interferências espectrais de $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ e $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$ provavelmente ocorreram nas medidas de massas de Ho e Lu no digerido do MRC AMIS 0355 obtido no método B.

Co-precipitação de ETR com fluoretos complexos da matriz e/ou precipitação de fluoretos provavelmente ocorreu na digestão do MRC AMIS 0355 pelo método A.

Os resultados mostraram que a digestão ácida de ETR envolve mecanismos complexos de reação que ainda não são totalmente compreendidos. Os testes com outras misturas ácidas assim como a investigação de mecanismos de reação com H_3PO_4 continuam.

6. Agradecimentos

À Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) pela oportunidade, ao Dr. Manuel Castro Carneiro pela orientação, ao Andrey Linhares pela colaboração técnica e científica, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pelas valiosas sugestões e correções do texto, aos meus colegas de laboratório e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994. 212p.
- DEAN, J. **Analytical Chemistry Handbook**, McGraw-Hill, New York, 1995.
- DE ANDRADE, H. P. **Terras raras**. Departamento Mineral de Produção Mineral. Sumário Mineral, 2014.
- JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97–114, 2013.
- PINTO, F. G.; JUNIOR, R. E.; SAINT'PIERRE, T. D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by icp-ms: a critical review. **Analytical Letters**, v. 45, p. 1537-1556, 2012.
- WHITTY-LÉVEILLÉ, L.; TURGEON, K.; BAZIN, C.; LARIVIÈRE, D. A comparative study of sample dissolution techniques and plasma based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices. **Analytica Chimica Acta**, v. 961, p. 33-41, 2017.
- ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2373–2390, 2011.