Caracterización de la membrana NF-97 mediante disoluciones salinas. Aplicación del modelo de Spiegler-Kedem-Kachalsky

A.M. Hidalgo*, M. Gómez, M.D. Murcia, M. Serrano, J. Otón

Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Químicos, Bioquímicos y de Membrana, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia, Spain

> Characterization of NF-97 membrane using saline solutions. Application of Spiegler-Kedem-Kachalsky model

Caracterització de la membrana NF-97 mitjançant dissolucions salines. Aplicació del model de Spiegler-Kedem-Kachalsky

Recibido: 26 de julio de 2012; revisado: 14 de noviembre de 2012; aceptado: 26 de noviembre de 2012

RESUMEN

Los procesos físicos basados en las tecnologías de membrana se muestran como una clara alternativa en el campo de la desalinización y tratamiento de aguas. Un paso previo en el diseño de estos procesos consiste en la selección y caracterización de las membranas que van a ser utilizadas, siendo estos ensayos de gran utilidad para predecir el comportamiento de las mismas durante su posterior empleo. En este trabajo se ha caracterizado, mediante el uso de dos disoluciones salinas distintas, la membrana de nanofiltración de poliamida (NF-97), al objeto de obtener sus condiciones óptimas de funcionamiento. Los resultados obtenidos se han ajustado al modelo de transporte de flujo a través de la membrana de Spiegler-Kedem-Katchalsky, determinando, mediante resolución gráfica, las constantes del mismo. Se ha comprobado que el modelo es adecuado para describir el proceso de eliminación de las sales mediante nanofiltración, lo que permite predecir el comportamiento de la membrana en otras condiciones de operación.

Key words: membrana NF-97, flujo, rechazo, modelo S-K-K, nanofiltración.

SUMMARY

Physical-chemical processes based on membrane technology have been demonstrated to be viable alternatives for use in the fields of desalination and wastewater treatment. The first step in the design of such processes is to check and characterise the membranes to be used in order to predict their likely behaviour during the process. In this work, a nanofiltration polyamide membrane (NF-97) was characterized using two saline solutions in order ascertain the optimal operation conditions. The results of this research were treated with the graphic resolution of the Spiegler-Kedem-Katchalsky model, which accurately reflected the flux through the membrane, confirming that this model is suitable for describing the removal of salt by nanofiltration.

Key words: NF-97 membrane, flux, rejection, S-K-K model, nanofiltration.

RESUM

Els processos físics basats en les tecnologies de membrana es mostren com una clara alternativa en el camp de la dessalinització i tractament d'aigües. Un pas previ al disseny d'aquests processos consisteix en la selecció i caracterització de les membranes que seran utilitzades, sent aquests assajos de gran utilitat per predir el comportament de les mateixes durant la seva posterior utilització. En aquest treball s'ha caracteritzat, mitjançant l'ús de dues dissolucions salines diferents, la membrana de nanofiltració de poliamida (NF-97), per tal d'obtenir les seves condicions òptimes de funcionament. Els resultats obtinguts s'han ajustat al model de transport de flux a través de la membrana de Spiegler-Kedem-Katchalsky, determinant les constants del model, mitjançant resolució gràfica. S'ha comprovat que el model és adequat per descriure el procés d'eliminació de les sals mitjancant nanofiltració, la qual cosa permet predir el comportament de la membrana en altres condicions d'operació.

Key words: membrana NF-97, flux, rebuig, model SKK, nanofiltració.

*Corresponding author: <u>ahidalgo@um.es;</u> tel. +34868887355; Fax +34868884148;

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los procesos físicos basados en la tecnología de membranas han cobrado fuerza en el tratamiento de aguas residuales, siendo la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI) los métodos más adecuados para la eliminación de microcontaminantes orgánicos entre los que se encuentran los pesticidas, compuestos fenólicos y derivados halogenados, entre otros [1-4]. Antes de proceder al estudio de eliminación de estos compuestos es necesario realizar una caracterización completa de las membranas utilizadas, así es necesario en una etapa inicial estudiar el comportamiento de la membrana frente a diferentes disoluciones iónicas. Estos estudios pueden estar acompañados de la realización de un análisis morfológico de la estructura de la membrana [5] con el fin de poder predecir su comportamiento frente a los contaminantes que se deseen tratar.

Los modelos matemáticos basados en los fenómenos de transporte sirven para predecir el comportamiento de los sistemas de membrana (tanto en procesos de ósmosis inversa como de nanofiltración) y son importantes desde el punto de vista de la optimización de los procesos y del diseño de los equipos [6].

En una primera etapa de la caracterización a escala molecular o microscópica, se suelen examinar parámetros tales como el tamaño de poro de la membrana o la composición química de su superficie mediante microscopía electrónica de barrido o de fuerza atómica [5], mientras que en etapas siguientes se suelen acompañar estos estudios con la obtención de resultados experimentales a escala de laboratorio de valores de permeabilidad o flujos que presenta dicha membrana y sus rendimientos en la eliminación de ciertos compuestos, habitualmente sales, expresando estos valores mediante el cálculo de variables como el flujo de permeado (Jp) o el porcentaje de rechazo (R).

En la realización de este trabajo, la caracterización de la membrana NF-97 se ha llevado a cabo mediante el estudio del comportamiento de la membrana frente a dos disoluciones salinas, de cloruro de sodio y de cloruro de magnesio hexahidratado, estudiando la influencia de las variables tales como la presión de operación y la concentración de sales de la alimentación sobre los parámetros característicos del sistema, flujo de permeado (Jp) y coeficiente de rechazo (R). Posteriormente, se ha estudiado la aplicación de la resolución gráfica del modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky (SKK) para predecir los coeficientes de rechazo obtenidos de forma experimental.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente trabajo se ha utilizado la membrana NF-97, suministrada por Alfa-Laval. En la tabla 1 se indican las principales características de dicha membrana.

El módulo de membranas utilizado fue el Triple System Model F1, de la casa comercial MMS. Dicho equipo permite realizar ensayos a escala de laboratorio con membranas planas y bajo un flujo transversal.

En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo del equipo. La alimentación contenida en el tanque es impulsada mediante una bomba al módulo, donde se albergan las membranas de poliamida NF-97. En este punto, la corriente se divide en dos:

- una corriente de permeado, que es recogida para su posterior análisis,
- una corriente de rechazo, que es devuelta al depósito de alimentación mediante una válvula de tres vías.

Firma suministradora	Alfa Laval				
Fabricante	Dow Chemical				
Denominación	NF-97				
Тіро	Compuesta de capa fina en poliéster				
Composición	Poliamida				
Área superficial (cm ²)	139.7				
Máxima presión tolerada (bar)	55				
Rechazo al MgSO ₄ (%)	≥ 97				
Rango de pH tolerado	3-10				
Temperatura máxima tolerada (°C)	50				

Tabla 1. Características de la membrana NF-97

La presión de operación se consigue mediante la introducción de nitrógeno al sistema, dicha presión es regulada mediante una válvula de todo o nada y tres válvulas de aguja, estando una de ellas provista de un manómetro. Además, el equipo consta de la válvula de venteo. Con el fin de controlar la temperatura del sistema y evitar una elevación de la temperatura que pueda dañar las membranas, se hace circular agua termostatada a través del encamisado del depósito de alimentación.



Figura 1. Diagrama de la unidad experimental.

Esta unidad experimental no trabaja en régimen continuo ni permite retornar el permeado al tanque de alimentación. Sin embargo, devuelve al depósito de alimentación la corriente de rechazo, por lo que la concentración de la disolución que llega al módulo de membranas se incrementa paulatinamente conforme transcurre el tiempo de operación.

La caracterización de la membrana se ha realizado con disoluciones de cloruro sódico y de cloruro de magnesio hexahidratado, determinando dos parámetros que definen la eficacia del proceso de nanofiltración (flujo de permeado y coeficiente de rechazo), en distintas condiciones de presión y concentración de alimentación.

El flujo de permeado se define como el caudal que atraviesa la membrana por unidad de superficie (m/s). El coeficiente de rechazo (R) es la relación existente, expresada en tanto por ciento, entre la concentración de alimentación menos la del permeado y la concentración de alimentación:

$$R(\%) = \frac{C_a - C_p}{C_a} \cdot 100$$
 (1)

C_a: concentración de soluto en la alimentación (g/L) C_n: concentración de soluto en el permeado (g/L)

Las concentraciones de NaCl y de MgCl₂·6H₂O se determinaron mediante medida de la conductividad empleando un conductivímetro EC-Meter GLP 31. Inicialmente se realizó una recta de calibrado preparando los patrones a concentraciones conocidas y midiendo la conductividad de las disoluciones. Se correlacionaron los valores de conductividad de las diferentes concentraciones de las disoluciones patrón, obteniendo las siguientes rectas de calibrado:

NaCl:
$$\Lambda = 0,1648 \cdot C_{NaCl}$$
 ($r^2 = 0,9972$)
MgCl₂·6H₂O: $\Lambda = 0,0871 \cdot C_{MoCl_2.6H_{2O}}$ ($r^2 = 0,9978$)

En el estudió de la influencia de la presión de trabajo, se realizaron ensayos a 5.10^5 , 10^6 , $1,2.10^6$ y $1,4.10^6$ Pa, manteniendo constante la concentración inicial de alimentación en 1 g/L, y determinando para cada uno de ellos, la concentración de permeado a distintos intervalos de tiempo. En el estudio de la influencia de la concentracion de sal en la alimentación, se realizaron ensayos introduciendo en el tanque de alimentación disoluciones de diferentes concentraciones de sal (0,5; 1; 5; 10 y 20 g/L), trabajando a presión constante de 10^6 Pa y determinando igualmente, para cada uno de ellos, la concentración de permeado a distintos intervalos de tiempo.

Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de 20 \pm 0.5 °C. Cada ensayo tenía una duración total de 180 minutos, y durante el mismo se recogían muestras de permeado cada 15 minutos. A la temperatura y rango de concentraciones de sales empelado, la densidad de las disoluciones de ambas sales se consideró similar a la del agua [6].

3. MODELO DE SPIEGLER-KEDEM-KATCHALSKY

El modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky calcula los parámetros del sistema teniendo en cuenta que el transporte a través de la membrana es consecuencia de la combinación entre un flujo difusivo y un flujo convectivo [7].

El modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky fue desarrollado en principio para procesos de ósmosis inversa, aunque diversos autores han comprobado que también es aplicable a determinados procesos de nanofiltración [8]. Este modelo asume que los coeficientes de transporte son independientes de la concentración de soluto; sin embargo, para disoluciones iónicas en membranas de nanofiltración, estos coeficientes sí que dependen de dicha concentración. Por este motivo, varios autores han introducido modificaciones para tener en cuenta este hecho [9].

Este modelo [10, 11] propone una relación entre el flujo de disolvente (J_v) y el flujo de soluto (J_s) a través de la membrana según las siguientes ecuaciones:

 $J_{s} = P_{s} \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \Pi) \quad (2)$ $J_{s} = P_{s} \cdot (C_{m} - C_{p}) + (1 - \sigma) \cdot J_{v} \cdot C_{s} \quad (3)$

 C_m es la concentración de soluto en la superficie de la membrana (mol/m³),

 C_p es la concentración de soluto en el permeado (mol/m³), C_s es la concentración de soluto dentro de la membrana (mol/m³), calculada como la media aritmética entre C_m y C_p ,

 A_v^r es el coeficiente de permeabilidad del disolvente (m².s/kg),

 $\rm P_{s}$ es el coeficiente de permeabilidad del soluto (m/s),

 ΔP es la presión de operación (Pa),

∆∏ es la presión osmótica (Pa),

 σ es el coeficiente de reflexión, J $_{\rm s}$ es la densidad de flujo de soluto (mol/m².s)

$$J_{S} = \frac{Q_{p}C_{p}}{A_{sup}} \quad (4)$$

J, es la densidad de flujo de disolvente (m3/m2.s)

$$J_v = \frac{Q_p}{A_{sup}}$$
 (5)

Se ha de tener en cuenta que, para la aplicación de las fórmulas anteriores, se han realizado cambios de unidades, siendo Q_p el caudal de permeado en m³/s, C_p la concentración del permeado en mol/m³ y A_{sup} la suma de las áreas de las tres membranas que componen el módulo (m²).

De este modo, los parámetros a determinar del modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky son dos:

- El coeficiente de reflexión (σ), que indica la capacidad que tiene una membrana para ser atravesada por el soluto. Un valor de cero para dicho parámetro indica que la membrana es totalmente permeable al soluto, mientras que un valor de σ igual a uno indica que el soluto no puede atravesar la membrana, ya que es totalmente impermeable a él (reflexión total).
- El coeficiente de permeabilidad de la membrana al soluto (P_s), que se define como la velocidad a la cual el soluto atraviesa la membrana y es diferente para cada compuesto y para cada membrana.

El flujo de soluto a través de la membrana es consecuencia de la suma de dos tipos de flujo: uno convectivo, debido a la aplicación de un gradiente de presión a través de la membrana, y otro difusivo, debido a la diferencia de concentración a ambos lados de la misma. El coeficiente de reflexión es también indicativo del tipo de flujo, puesto que cuanto más próximo sea a uno, con más dificultad se dará el transporte por convección [12]. En membranas ideales de ósmosis inversa, σ será próximo a uno, ya que éstas tienen una estructura densa y no presentan poros que hagan posible el transporte por convección.

Además, el rechazo observado, en tanto por uno, está relacionado con el coeficiente de reflexión:

$$R_{obs} = \frac{\sigma \cdot (1-F)}{1-\sigma \cdot F} \quad (6)$$

siendo F un parámetro que depende del flujo de disolvente, del coeficiente de reflexión y del coeficiente de permeabilidad del soluto:

$$F = e^{\left(-\frac{1-\sigma}{P_s} \cdot J_v\right)}$$
(7)

Una de las ventajas del modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky, es la posibilidad de utilizar un método gráfico con el fin de determinar de manera rápida y sencilla el valor los parámetros σ y P_s. Para ello, se ha supuesto que la concentración de soluto en la alimentación (C_a) es semejante a la de la superficie de la membrana (C_m), por lo que sustituyendo este valor en la ecuación (3) y dividiendo sus

donde:

dos miembros entre (C_a - C_p), se obtiene la ecuación del tipo Y = P_s + X . (1 - $\sigma) \,$ donde

$$X = \frac{J_v \cdot C_s}{\left(C_a - C_p\right)} \quad \mathbf{e} \qquad Y = \frac{J_s}{\left(C_a - C_p\right)} \quad .$$

De la representación de Y frente a X se obtiene una recta cuya pendiente será igual a $(1 - \sigma)$ y cuya ordenada en el origen será P_s.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de la membrana con diferentes disoluciones salinas

Para llevar a cabo la caracterización de la membrana se estudió, como se ha indicado, la influencia de la presión de operación y de la concentración de la alimentación sobre el caudal (flujo de permeado) y sobre el coeficiente de rechazo.

En las figuras 2 y 3 se muestran los resultados de la influencia de la concentración inicial de sal sobre el flujo de permeado y el coeficiente de rechazo, para las dos sales estudiadas, NaCl y MgCl₂.6H₂O.



Figura 3. Variación del coeficiente de rechazo con la concentración inicial de sal: (\bullet) NaCl y (\bullet) MgCl₂.6 H₂O.

En la figura 2 se observa que al aumentar la concentración inicial de la disolución de NaCl que se introduce en el tanque a modo de alimentación decrece el valor del flujo de permeado. Esto se debe a que los aumentos en la concentración de sal provocan una mayor presión osmótica a vencer, para una misma presión de operación. Para la sal MgCl₂.6H₂O se han obtenido resultados análogos ya que se produce una disminución del flujo de permeado conforme aumenta la concentración inicial en sal de la disolución de alimentación.

En cuanto al porcentaje de rechazo (fig. 3), se observa que para el MgCl₂.6H₂O dicho porcentaje es ligeramente superior que para el NaCl. Además, se observa que la variación de la concentración no afecta al rechazo obtenido para ninguna de las dos sales.

En las figuras 4 y 5 se muestran los resultados de la influencia de la presión de operación sobre el flujo de permeado y el coeficiente de rechazo para las dos sales estudiadas.



Figura 4. Influencia de la presión de operación en el flujo de permeado: (♦) NaCl y (●) MgCl₂.6 H₂O.



Figura 5. Influencia de la presión de operación en el porcentaje de rechazo: (♦) NaCl y (●) MgCl₂,6 H₂O.

En la figura 4 se observa que tanto para el NaCl como para el MgCl₂.6H₂O el flujo de permeado aumenta conforme se incrementa la presión utilizada, lo que se debe a que al aumentar dicha variable, se vence más fácilmente la presión osmótica y se incrementa la fuerza impulsora del sistema, esto es, el gradiente de presión.

Por otra parte, los aumentos de presión en el sistema provocan un ligero aumento del porcentaje de rechazo para la disolución de NaCl (fig. 5), mientras que, en lo que respecta al MgCl₂.6H₂O, no se observa dependencia alguna de este parámetro con la presión de operación.

		Variable	Concentración inicial (g/L)				Presión (bar)				
			0,5	1	5	10	20	5	10	12	14
NaCl	σ = 0,9544	R _{exp} (%)	87,5	93,6	92,0	86,6	89,7	86,9	92,7	93,0	94,0
	P _s (m/s) = 2E-07	R _{calc} (%)	92,7	92,6	90,4	84,0	65,6	88,1	92,8	93,6	93,6
MgCl ₂ .6H ₂ O	σ = 0,9949	R _{exp} (%)	95,6	98,1	98,3	98,3	97,4	98,4	99,3	99,4	99,3
	P _s (m/s) = 5E-08	R _{calc} (%)	99,0	98,7	98,6	98,4	97,1	97,8	98,7	98,8	98,9

 Tabla 2. Valores del coeficiente de reflexión y del coeficiente de permeabilidad de la membrana NF-97 para el NaCl y MgCl₂.6H₂O y rechazo calculado a partir de estos.

4.2. Ajuste de los datos para disoluciones de NaCl y MgCl₂.6H₂O al modelo SKK Representando gráficamente $\frac{J_s}{(C_a - C_p)}$ frente a $\frac{J_v \cdot C_s}{(C_a - C_p)}$

Representando graficamente (C_a, C_p) frente a (C_a, C_p) como ya se ha indicado anteriormente, se obtiene la ecuación de una recta cuya pendiente se iguala a $(1 - \sigma)$ y de cuya ordenada en el origen se obtiene P_s. Asimismo, utilizando las ecuaciones (6) y (7) se obtienen los valores del coeficiente de rechazo observado a partir de su relación con el coeficiente de reflexión, y del parámetro F relacionado con el flujo de disolvente.

Para comprobar la validez de los valores de los coeficientes P_s y σ obtenidos y su aplicabilidad a otras condiciones de operación con la membrana NF-97 y NaCl o MgCl₂.6H₂O, se ha calculado, para los ensayos a diversas presiones y concentraciones iniciales de ambas sales, el valor del rechazo mediante este método. En la tabla 2 se compara dicho parámetro con el obtenido experimentalmente, observándose que los valores calculados se ajustan con bastante exactitud a los experimentales, especialmente en el caso del MgCl₂.6H₂O.

No se han encontrado en la bibliografía datos, relativos a la membrana NF-97, con los que poder comparar los resultados obtenidos en este trabajo. Sí aparecen, en cambio, datos referentes a la membrana NF-200, que al poseer unas características bastante similares a la NF-97, serán los que utilizaremos de referencia. Aunque Kelewou y colaboradores [13] obtuvieron un valor de 0,35 para σ en su estudio de la nanofiltración de disoluciones de cloruro sódico 0,01 M (aproximadamente 0,584 g/L) a 25 °C, utilizando una membrana compuesta de capa fina NF-200 suministrada por Dow/Filmtec (USA), Koter [14] obtuvo, en otro estudio similar, que utilizaba disoluciones de cloruro sódico 0,1 M (aproximadamente 5,84 g/L), igualmente a 25 °C y con la misma membrana NF-200, un valor de 0,81 para σ y de 9,03.10⁻⁶ m/s para P_s, valores éstos bastante similares a los que hemos obtenido en el presente trabajo.

5. CONCLUSIONES

Durante la caracterización de la membrana NF-97 se ha comprobado que se consigue una buena eliminación del NaCl y una excelente separación del MgCl₂.6H₂O en disoluciones acuosas. Para ambas sales, se produce una disminución del flujo másico de permeado con los aumentos de la concentración inicial de la alimentación, siendo el valor del porcentaje de rechazo independiente de dicha variable. Asimismo, se ha constatado que a medida que aumenta la presión de operación, aumenta el flujo másico de permeado. Ésta, parece ejercer cierta influencia en el rechazo de NaCl, observándose un incremento del valor de este coeficiente al trabajar a mayores presiones. Sin

embargo, en los ensayos con disoluciones de $MgCl_2.6H_2O$ no se observó una dependencia clara de dicho parámetro con la presión.

La aplicación de la resolución gráfica del modelo SKK ha demostrado que es adecuada para describir el proceso de eliminación de NaCl y MgCl₂.6H₂O por nanofiltración, siendo los distintos parámetros obtenidos aplicables a diversas condiciones de operación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Tanninen, J.; Nyström, M. (2002). Separation of ions in acidic conditions using NF. Desalination, 147, 295-299.
- Bódalo, A., Gómez, J.L., Gómez, E., Máximo, M.F., Hidalgo, A.M. (2003). Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. Desalination, 155, 101-108.
- Gómez, J.L., Leon, G., Hidalgo, A.M., Gómez, M., Murcia, M.D., Griñán, G. (2009). Application of reverse osmosis to remove aniline from wastewater. Desalination, 245, 687-693.
- López Muñoz, M. J.; Sotto, A.; Arsuaga, J. M.; Van der Bruggen, B. (2009). Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. Sep. Purif. Technol., 66, 194-201.
- Lind, M. L.; Suk, D. E.; Hoek, E. M. V. (2010). Tailoring the Structure of Thin Film Nanocomposite Membranes to Achieve Seawater RO Membrane Performance. Environ. Sci. Technol., 44, 8230–8235.
- Nora'aini, A.; Abdul Wahab, M. (2004). The development of predictive modeling of nanofiltration membrane properties: A review. Kolej Universiti Sains & Teknologi and Universiti Kebangsaan (Malaysia). 1-15.
- Pontié, M.; Dach, H.; Leparc, J.; Hafsi, M.; Lhassani, A. (2008). Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification. Desalination, 221, 174-191.
- Ben-David, A.; Bason, S.; Jopp, J.; Oren, Y.; Freger, V. (2006). Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation of rejection. J. Membr. Sci., 281, 480-490.
- Yaroshchuk, A. E. (2002). Rejection of singles salts versus transmembrane volume flow in RO/NF: Thermodynamic properties, model of constant coefficients, and its modification. J. Membr. Sci., 198 (2), 285-297.

- Kedem, O.; Katchalsky, A. (1962). Thermodynamics of flow processes in biological systems. Biophys. J., 2, 53-78.
- 11. Spiegler, K. S.; Kedem, O. (1966). Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. Desalination, 1, 311-326.
- Pontié, M.; Buisson, H.; Diawara, C. K.; Essis-Tome, H. (2003). Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration application to selective defluorination of brackish drinking water. Desalination, 157, 127-134.
- Kelewou, H.; Lhassani, A.; Merzouki, M.; Drogui, P.; Sellamuthu, B. (2011). Salts retention by nanofiltration membranes: Physicochemical and hydrodynamic approaches and modelling. Desalination, 277, 106-112.
- Koter, S. (2006). Determination of the parameters of the Spiegler–Kedem–Katchalsky model for nanofiltration of single electrolyte solutions. Desalination, 198, 335-345.