



XII SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE

USO DO COAGULANTE NATURAL *Moringa oleifera* Lam COM O AUXILIAR DE COAGULAÇÃO POLICLORETO DE ALUMÍNIO NA MELHOR PERFORMANCE DO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA

Karina Cardoso Valverde¹; Marcela Fernandes Silva²; Marcelo Fernandes Vieira³; Angélica Marquetotti Salcedo Vieira⁴ & Rosângela Bergamasco⁵

RESUMO – Esse trabalho propõe avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação, sedimentação e filtração, utilizando associação dos coagulantes *Moringa oleifera* Lam (*M. oleifera*) em pó e policloreto de alumínio (PAC) no tratamento de água. A água bruta foi coletada na Sanepar, localizada na cidade de Maringá, PR, proveniente da bacia do Rio Pirapó. A caracterização foi realizada por meio de parâmetros físicos, químicos e bacteriológicos, além da análise de tamanho dos flocos e potencial zeta. Os ensaios de coagulação/floculação e sedimentação foram realizados em *Jar Test*. A etapa de filtração foi realizada por meio de um filtro rápido descendente de camada dupla (areia e antracito). A utilização da *M. oleifera* contribui para a redução da quantidade requerida do coagulante sintético PAC. O processo de tratamento proposto por meio da associação dos coagulantes com a utilização de 80%/20% ou 60%/40% de *M. oleifera*/PAC é adequado para a obtenção de água potável, sendo sem dúvida, um processo promissor.

ABSTRACT – This work aims to evaluate the coagulation/flocculation, sedimentation and filtration process efficiency, using the coagulant in powder *Moringa oleifera* Lam (*M. oleifera*) associated to aluminum polychloride (PAC) for water treatment. The raw water was collected by Sanepar, in Maringá city, PR, from Pirapó river basin. The characterization was realized by

1) Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, Bloco D-90, CEP: 87020-900, Maringá, Paraná, Fone: (44) 3011-4748, E-mail: ka.cc@bol.com.br

2) Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, E-mail: celafs@gmail.com

3) Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, E-mail: marcelofviera@hotmail.com

4) Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia de Alimentos, E-mail: angelicamsalcedo@hotmail.com

5) Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, E-mail: rosangela@deq.uem.br

physical, chemical and microbiological parameters, in addition to floc size and zeta potential measurements. The coagulation/flocculation tests were realized in *Jar test*. Filtration step was realized by a fast descendent filter composed by two layers (sand and anthracite). *M. oleifera* use contributes for the synthetic coagulant PAC amount reduction. The proposed treatment process using *M. oleifera* and PAC coagulants association, in 80%/20% or 60%/40% ratios, is an appropriate and promisor process for potable water effort.

Palavras-Chave – *Moringa oleifera* Lam, policloreto de alumínio, tratamento convencional de água.

1 – INTRODUÇÃO

Os métodos de tratamento de água são essenciais na redução de poluentes de forma a enquadrar a água obtida nos parâmetros exigidos por lei. No tratamento convencional de água, os coagulantes sintéticos apresentam capacidade coagulante já comprovada. Dentre estes, o policloreto de alumínio (PAC) se destaca por apresentar velocidade de agregação rápida, formar flocos pesados e requerer menor dosagem de coagulante (Yarahmadi *et al.*, 2009), substituindo com facilidade outros coagulantes, tais como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico.

A utilização de coagulantes naturais tem sido estudada como uma opção interessante ao tratamento de água, principalmente por apresentar disponibilidade abundante na natureza, baixo custo e comportamento multifuncional (Awad *et al.*, 2013). Contudo, a presença desses coagulantes naturais tende a aumentar o teor de matéria orgânica na água tratada, sendo considerada como precursor de subprodutos da desinfecção no tratamento de água potável (Dalen *et al.*, 2009).

Dentre os coagulantes naturais que vem sendo atualmente extensamente pesquisados está a *Moringa oleifera* Lam (*M. oleifera*). É uma planta nativa do Norte da Índia, pertencente à família *Moringaceae* que é composta de apenas 1 gênero (*Moringa*) e 14 espécies (Jahn, 1989). Supõe-se que a ação coagulante deve-se à presença de uma proteína catiônica capaz de reduzir a turbidez da água tratada (Gidde *et al.*, 2012).

A fim de se obter uma melhor eficiência nos processos de coagulação/floculação com *M. oleifera*, diversos pesquisadores estudaram a associação desta e coagulantes sintéticos (Abaliwano *et al.*, 2008; Rodríguez-Núñez *et al.*, 2012; Awad *et al.*, 2013; Valverde *et al.*, 2013; Bongiovani *et al.*, 2014). Contudo, ainda há escassez de estudos abrangentes que comparem a eficiência da associação dos coagulantes (Vijayaraghavan *et al.*, 2011). Desse modo, esse trabalho propõe avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação, sedimentação e filtração, utilizando associação dos coagulantes *M. oleifera* e PAC no tratamento de água bruta.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

A água bruta foi coletada na Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar), localizada na cidade de Maringá, Paraná, proveniente da bacia do Rio Pirapó.

A caracterização da água foi realizada por meio dos parâmetros de qualidade: tamanho dos flocos e potencial zeta (Delsa NanoTM C Beckman Coulter), cor aparente e compostos com absorção em UV_{254nm} (Espectrofotômetro DR 5000 Hach), turbidez (Turbidímetro 2100P Hach), temperatura (Termômetro L-151/08 Incoterm), pH (Medidor Thermo Scientific Orion VSTAR92 Versastar), COD (Analisador de carbono orgânico total TOC-L CPH Shimadzu), trihalometanos totais (THMT) (método da adição do padrão interno), alcalinidade e acidez volátil, dureza total, sólidos dissolvidos totais (SDT) (APHA, 1995), coliformes totais e *E. coli* (Placa Petrifilm TM EC 3M Company).

2.1 – Preparação dos Coagulantes

Para a preparação do coagulante natural, 15 g de sementes de *M. oleifera* provenientes de Aracaju, SE, previamente descascadas foram trituradas em liquidificador doméstico (NL-41 Mondial) durante 3 min e retidas em estufa com circulação e renovação de ar (SX CR/42 Digital Timer) a 40°C até massa constante (Amagloh e Benang, 2009).

Para a preparação do coagulante sintético PAC, foi considerada uma concentração de 1% v/v.

2.2 – Processo de Coagulação/floculação e Sedimentação

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em *Jar Test* simples Nova Ética, Modelo 218/LDB06 de seis provas, utilizando 700 mL de água bruta.

As dosagens máximas foram adaptadas segundo valores citados na literatura (Makki *et al.*, 2010; Joshua e Vasu, 2013), sendo 50 mg.L⁻¹ para a *M. oleifera* e 12,5 mg.L⁻¹ para o PAC. Assim, as dosagens dos coagulantes utilizadas nos ensaios estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Dosagem dos coagulantes na associação

% Coagulante (<i>M. oleifera</i> /PAC)		100/ 0%	90/ 10%	80/ 20%	70/ 30%	60/ 40%	50/ 50%
Dosagem (mg.L ⁻¹)	<i>M. oleifera</i>	50	45	40	35	30	25
	PAC	0,00	1,25	2,50	3,75	5,00	6,25

As condições de operação ótimas foram determinadas experimentalmente para a associação dos coagulantes *M. oleifera* e PAC, sendo elas: 100 rpm durante 1 min para propiciar a mistura rápida; 45 rpm durante 15 min para propiciar a mistura lenta; e 15 min de sedimentação.

Após o processo de coagulação/floculação e sedimentação, a amostra de água tratada foi retirada de cada um dos recipientes, contando com o auxílio de uma pipeta graduada de 20 mL.

2.3 – Etapa de Filtração

Utilizou-se um filtro rápido descendente composto por uma coluna em acrílico de 6,4 cm de diâmetro interno e 35 cm de altura com camada dupla. A coluna de filtração, com altura total de 20 cm foi construída considerando uma camada de areia com espessura de 6 cm e granulometria entre 0,42 mm e 2,00 mm, e uma camada de antracito com espessura de 9 cm e granulometria entre 0,71 mm e 2,40 mm, tendo como suporte uma tela e 5 cm de seixos rolados entre 1/4” e 1/8”.

Adotou-se uma taxa de filtração de $240 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$, taxa mínima a ser utilizada para filtração rápida utilizando camada dupla, a qual foi estimada uma carga hidráulica total de 9,1 cm.

Realizou-se a alimentação do filtro em fluxo contínuo, por meio do auxílio de uma bomba peristáltica (Masterflex). A medição da vazão foi realizada na saída do filtro, com monitoramento a cada 3 min, e o início da coleta da amostra de água tratada se deu após 15 min decorridos, para um período total de filtração de 21 min (Centurione Filho e Di Bernardo, 2003).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a caracterização da água bruta.

Tabela 2 – Caracterização da água bruta

Parâmetros de qualidade / Valores	Cor aparente (uH)	Turbidez (NTU)	UV _{254nm} (cm ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH
	376	79,0	0,263	20	7,537
	COD (mg.L ⁻¹)	THMT (µg.L ⁻¹)	Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	Acidez volátil (mg.L ⁻¹)	
	4,160	20,8	26,0	42	
	Dureza total (mg.L ⁻¹)	SDT (mg.L ⁻¹)	Coliformes totais (UFC) ⁽¹⁾	<i>E. coli</i> (UFC) ⁽¹⁾	
	27,50	171,00	1200	200	

(1) UFC: Unidade formadoras de colônias em 100 mL.

A Figura 1 (A, B e C) apresentam as eficiências de remoção para os parâmetros de qualidade cor aparente, turbidez e compostos com absorção em UV_{254nm}, respectivamente, obtidas na associação dos coagulantes, considerando o PAC como auxiliar de coagulação.

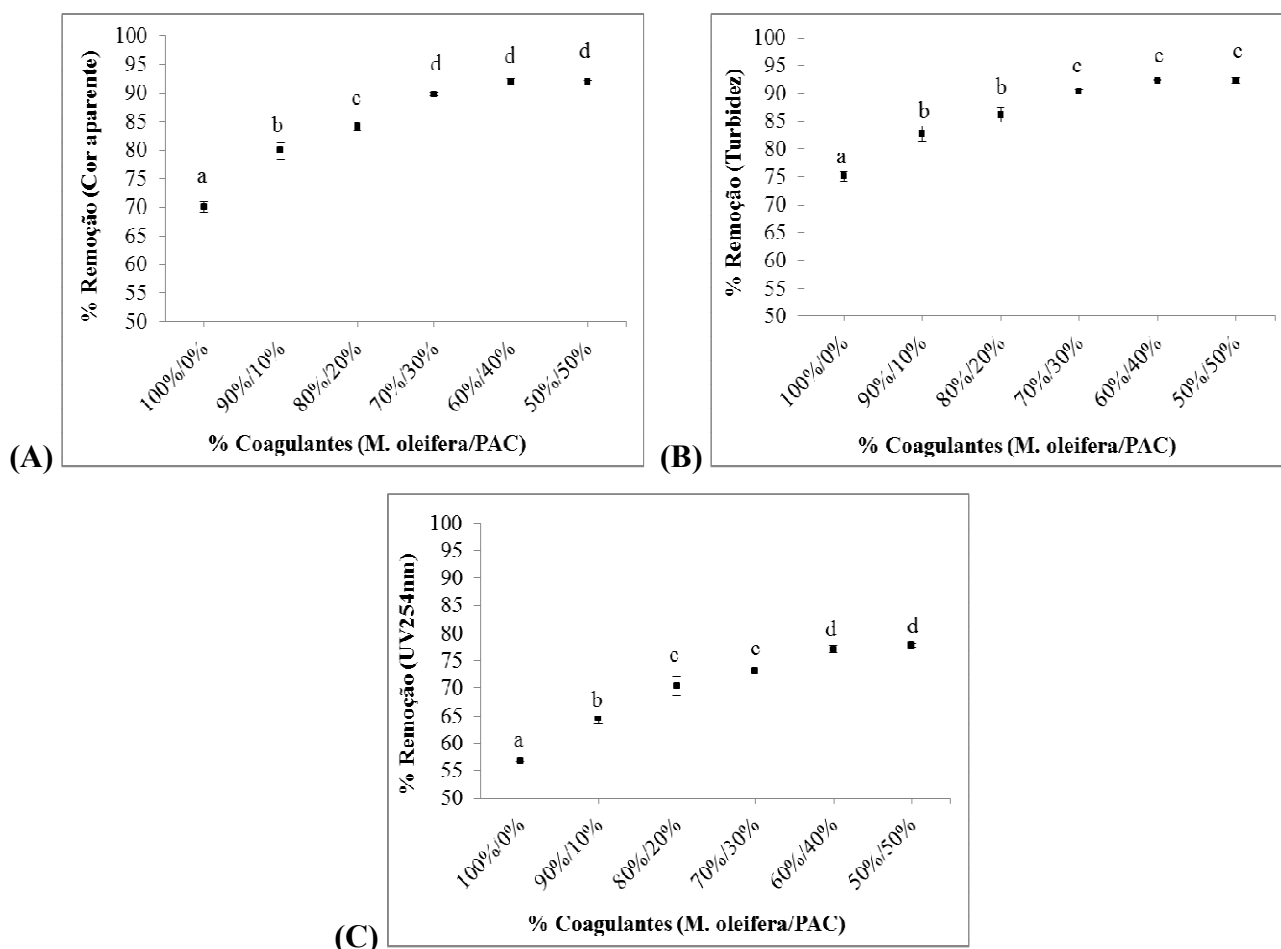


Figura 1 – (A) Eficiências de remoção para o parâmetro cor aparente; (B) Eficiências de remoção para o parâmetro turbidez; (C) Eficiências de remoção para o parâmetro compostos com absorção em UV_{254nm}

* As médias seguidas por mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey, para cada figura avaliada individualmente

A utilização da *M. oleifera* como coagulante primário no processo de coagulação/ floculação e sedimentação apresentou eficiências de remoção inferiores às demais avaliadas, sendo interessante utilizar um auxiliar de coagulação a fim de diminuir os residuais obtidos, o que está de acordo com Amagloh e Benang (2009), que sugerem a associação da *M. oleifera* com outro coagulante para que haja resultados mais promissores.

Eficiências de remoção em torno de 90% foram obtidas para os parâmetros de qualidade cor aparente e turbidez nas dosagens de 70%/30% até 50%/50% (*M. oleifera*/PAC), não havendo diferença estatisticamente significativa entre elas. Para compostos com absorção em UV_{254nm} as melhores eficiências de remoção estão próximas a 80% nas dosagens de 60%/40% e 50%/50% (*M. oleifera*/PAC).

Segundo Awad *et al.* (2013), a *M. oleifera* é um coagulante viável na substituição parcial dos coagulantes sintéticos. Contudo, a associação dos coagulantes utilizada no processo de coagulação/floculação e sedimentação ainda não é suficiente para produzir água potável. Sendo assim, é necessário acrescentar a etapa de filtração para melhorar a qualidade da água tratada. Considerando que as dosagens que apresentaram diferença significativa na eficiência de remoção dos parâmetros avaliados foram as de 80%/20% e de 60%/40% (*M. oleifera*/PAC), optou-se pelo estudo do processo convencional de tratamento de água com estas dosagens específicas.

Para Bongiovani *et al.* (2014) o tamanho dos flocos é um parâmetro crucial em processos de tratamento de água. Sendo assim, os resultados obtidos após a realização do processo de coagulação, floculação e sedimentação da água bruta são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Tamanho dos flocos

Amostras	% Coagulantes	Tamanho dos flocos (nm)
Água bruta	-	3589,5
<i>M. oleifera</i> /PAC	80%/20%	31924,6
	60%/40%	47803,1

O tamanho dos flocos aumenta significativamente com a adição dos coagulantes no tratamento de água. Observou-se que quanto menor a dosagem de *M. oleifera*, e conseqüentemente maior a dosagem do coagulante sintético utilizada, maior o tamanho dos flocos obtidos, o que corrobora com o estudo de Dalen *et al.* (2009). Rodríguez-Nuñez *et al.* (2012) garantem que os flocos formados com extrato de *M. oleifera* são frágeis e a etapa de sedimentação é mais lenta.

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios do potencial zeta.

Tabela 4 – Avaliação do potencial zeta obtidos após o processo de coagulação/floculação e sedimentação

Amostras	% Coagulantes	Potencial zeta (mV) ⁽¹⁾
Água bruta	-	-21,00 ± 0,38
<i>M. oleifera</i> /PAC	80%/20%	-11,56 ± 0,57
	60%/40%	-12,80 ± 0,44

(1) Resultados expressos em valores médios ± desvio padrão.

O potencial zeta da água bruta foi de -21,00 mV. Após o processo de coagulação/floculação e sedimentação, os resultados obtidos estão na faixa de -12,00 mV. Desse modo, a adição de produtos

químicos a uma dispersão coloidal provoca a desestabilização dos flocos por meio da redução do potencial zeta.

A Tabela 5 apresenta a caracterização da água tratada por meio da associação dos coagulantes *M. oleifera* e PAC após o processo de coagulação/floculação, sedimentação e filtração.

Tabela 5 – Caracterização da água tratada pelo tratamento convencional

Parâmetros de qualidade (unidade)	Valores residuais			Valores permitidos ⁽²⁾
	Controle ⁽¹⁾	% Coagulantes (<i>M. oleifera</i> /PAC)		
		80%/20%	60%/40%	
Cor aparente (uH)	19	1	1	15
Turbidez (NTU)	6,0	2,6	2,0	5
UV _{254nm} (cm ⁻¹)	0,049	0,020	0,025	-
Temperatura (°C)	25	28	27	-
pH	7,562	7,322	7,466	6,0 – 9,5
COD (mg.L ⁻¹)	2,742	5,975	4,565	-
THMT (µg.L ⁻¹)	13,5	33,8	32,2	100
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	27,0	26,0	30,0	-
Acidez volátil (mg.L ⁻¹)	24	30	18	-
Dureza total (mg.L ⁻¹)	25,75	25,00	23,50	500
SDT (mg.L ⁻¹)	115,00	50,00	43,00	1000
Coliformes totais (UFC) ⁽³⁾	500	Ausência	100	Ausência
<i>E. coli</i> (UFC) ⁽³⁾	200	Ausência	Ausência	Ausência

(1) Processo de coagulação/floculação, sedimentação e filtração realizado sem a adição do coagulante.

(2) Portaria nº. 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

(3) UFC: Unidade formadoras de colônias em 100 mL.

Observou-se pelos resultados obtidos que, apesar de haver uma redução nos valores residuais para o controle na maioria dos parâmetros de qualidade, nota-se que a cor aparente, a turbidez, os coliformes totais e a *E. coli* ficaram acima dos valores máximos permitidos pela legislação. Assim, é de fundamental importância a utilização de coagulantes no tratamento de água proposto, por meio das etapas de coagulação/floculação, sedimentação e filtração, a fim de obter uma água com o devido padrão de potabilidade.

Em relação aos parâmetros físico-químicos de qualidade avaliados após a realização do processo, todos os valores residuais enquadram-se nos previstos pela legislação (BRASIL, 2011).

Verificou-se que o parâmetro COD aumentou em relação à água bruta de maneira proporcional à dosagem do coagulante natural *M. oleifera* adicionada ao processo, o que corrobora com o estudo de Fatombi *et al.* (2012) e Awad *et al.* (2013), sendo essa uma das desvantagens da utilização do coagulante natural. No controle, observou-se uma eficiência de remoção de 34% do COD, já que a amostra se refere ao processo realizado sem a adição do coagulante *M. oleifera*.

Em termos de análise de THMT, observou-se o valor de 20,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para a água bruta. Após o processo de coagulação/floculação, sedimentação e filtração realizado com a associação dos coagulantes verificou-se um aumento do residual obtido superior a 55%. Segundo Ghebremichael *et al.* (2005), há uma preocupação em relação ao extrato de *M. oleifera*, pois sendo rico em matéria orgânica, nutrientes e vitaminas, pode interferir com os desinfetantes utilizados nas Estações de Tratamento de Água e conduzir à formação de THM (Ndabigengesere e Narasiah *et al.*, 1998). Assim, sugere-se que a associação dos coagulantes estudada seja precursora da formação de THM, contudo, os valores observados ainda permanecem dentro da faixa permitida pela legislação.

Em relação aos parâmetros bacteriológicos verificou-se a ausência de coliformes totais para a dosagem de 80% do coagulante *M. oleifera* juntamente com 20% de coagulante sintético. Apesar de ter ocorrido uma diminuição significativa da carga microbiológica, percebe-se ainda a presença de coliformes totais para a dosagem de 60% do coagulante natural juntamente com 40% de PAC. Segundo Nwaiwu e Lingmu (2011) os efeitos antimicrobianos das sementes de *M. oleifera* são atribuídos à floculação e à ação bactericida. Desse modo, constata-se que a dosagem do coagulante natural interfere na remoção de coliformes totais, sendo imprescindível adicionar a etapa de desinfecção ao processo, a fim de inativar os microrganismos e garantir a produção de água potável.

Foi identificada ausência de *E. coli* em todas as amostras de água tratada analisadas, fato já observado por Fatombi *et al.* (2012) em estudos com extrato aquoso de *M. oleifera*. Abaliwano *et al.* (2008) sugerem que isso pode ser uma indicação da atividade bactericida da *M. oleifera*, embora mais estudos sejam necessários a fim de verificar o mecanismo de ação.

Dessa forma, nas condições de operação estudadas com a associação dos coagulantes, os resultados encontrados na caracterização físico, química e microbiológica da água foram bastante expressivos e estão, na maioria dos casos, de acordo com o limite requerido pela legislação.

4 – CONCLUSÃO

A utilização da *M. oleifera* pode desempenhar um papel-chave na redução da quantidade requerida do coagulante sintético PAC. O processo de tratamento proposto por meio da associação dos coagulantes com a utilização de 80%/20% e/ou 60%/40% de *M. oleifera*/ PAC é adequado para

a obtenção de água potável, nas condições de operação estudadas, sendo sem dúvida, um processo promissor sob o ponto de vista ambiental. Porém, é importante realizar a etapa de desinfecção, a fim de garantir a potabilidade da água.

5 – BIBLIOGRAFIA

ABALIWANO, J. K.; GHEBREMICHAEL, K. A.; AMY, G. L. (2008). “*Application of the purified Moringa oleifera coagulant for surface water treatment*”. WaterMill Working Paper Series (5), pp. 1-19.

AMAGLOH, F. K.; BENANG, A. (2009). “*Effectiveness of Moringa oleifera seed as coagulant for water purification*”. African Journal of Agricultural Research 4(1), pp. 119-123.

APHA. American Public Health Association. (1995). *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater*. 19th ed. Washington.

AWAD, M.; WANG, H.; LI, F. 2013. “*Preliminary study on combined use of Moringa seeds extract and PAC for water treatment*”. Research Journal of Recent Sciences 2(8), pp. 52-55.

BONGIOVANI, M. C.; CAMACHO, F. P.; NISHI, L.; COLDEBELLA, P. F.; VALVERDE, K. C.; VIEIRA, A. M. S.; BERGAMASCO, R. (2014). “*Improvement of the coagulation/flocculation process using a combination of Moringa oleifera Lam with anionic polymer in water treatment*”. Environmental Technology 35(17), pp. 2227-2236.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n°. 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial, Brasília, DF, 14 dez. 2011. pp. 39.

CENTURIONE FILHO, P. L.; DI BERNARDO, L. (2003). “*Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada*”. Engenharia Sanitária e Ambiental 8(1/2), pp. 39-44.

DALEN, M. B.; PAM, J. S.; IZANG, A.; EKELE, R. (2009). “*Synergy between Moringa oleifera seed powder and alum in the purification of domestic water*”. Science World Journal 4(4), pp. 6-11.

FATOMBI, K. J.; AHOYO, T. A.; NONFODJI, O.; AMINOU, T. (2012). “*Physico-chemical and bacterial characteristics of groundwater and surface water quality in the lagbe town: Treatment essays with Moringa oleifera seeds*”. Journal of Water Resource and Protection 4(12), pp. 1001-1008.

GHEBREMICHAEL, K. A.; GUNARATNA, K. R.; HENRIKSSON, H.; BRUMER, H.; DALHAMMAR, G. “*A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa oleifera seed*”. Water Research 39(11), pp. 2338-2344.

- GIDDE, M. R.; BHALERAO, A. R.; MALUSARE, C. N. (2012). “Comparative study of different forms of *Moringa oleifera* extracts for turbidity removal”. International Journal of Engineering Research and Development 2(1), pp. 14-21.
- JAHN, S. A. A. (1989). “Monitored water coagulation with *Moringa* seeds in village households”. GTZ: Gate 1(89), pp. 40-41.
- JOSHUA, R.; VASU, V. (2013). “Characteristics of stored rain water and its treatment technology using *Moringa* seeds”. International Journal of Life Sciences Biotechnology and Pharma Research 2(1), pp. 154-175.
- MAKKI, H. F.; AL-ALAWY, A. F.; ADBUL-RAZAQ, N. N.; MOHAMMED, M. A. (2010). “Using aluminum refuse as a coagulant in the coagulation and flocculation processes”. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering 11(3), pp. 15-22.
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S. (1998). “Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds”. Water Research 32(3), pp. 781-791.
- NWAIWU, N. E.; LINGMU, B. (2011). “Studies on the effect of settling time on coliform reduction using *Moringa oleifera* seed powder”. Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation 6(3), pp. 279-286.
- RODRÍGUEZ-NÚÑEZ, J. R.; SÁNCHEZ-MACHADO, D. I.; LÓPEZ-CERVANTES, J.; NÚÑEZ-GASTÉLUM, J. A.; SÁNCHEZ-DUARTE, R. G.; CORREA-MURRIETA, M. A. (2012). “*Moringa oleifera* seed extract in the clarification of surface waters”. International Journal of Environmental Protection 2(11), pp. 17-21.
- VALVERDE, K. C.; MORAES, L. C. K.; BONGIOVANI, M. C.; CAMACHO, F. P.; BERGAMASCO, R. (2013). “Coagulation diagram using the *Moringa oleifera* Lam and the aluminium sulphate, aiming the removal of color and turbidity of water”. Acta Scientiarum Technology 5(3), pp. 485-489.
- VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, T.; VIMAL KUMAR, A. (2011). “Application of plant based coagulants for waste water treatment”. International Journal of Advanced Engineering Research and Studies 1(1), pp. 88-92.
- YARAHMADI, M.; HOSSIENI, M.; BINA, B.; MAHMOUDIAN, M. H., NAIMABADIE, A.; SHAHSAVANI, A. (2009). “Application of *Moringa oleifera* seed extract and polyaluminum chloride in water treatment”. World Applied Sciences Journal 7(8), pp. 962-967.