بکارگیری روش طراحی آزمایش تاگوچی جهت بهینه سازی شرایط رنگبری از پساب‌های نساجی با استفاده از جاذب طبیعی پوست پرتقال

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

خشایار بدیعی[۱*]، نرگس یوسفی لیمائی[۱]، علیرضا تهرانی‌بقاء[۱،۳]
سید ضیاء الدین شفائی تنکابنی[۱،۲]

۱. پژوهشکده صنایع رنگ ایران ـ گروه محیط زیست
۲. دانشگاه صنعتی شاهرود- دانشکده مهندسی معدن و ژئوفیزیک
۳. دانشگاه صنعتی امیرکبیر- دانشکده مهندسی نساجی

Badii@icrc.ac.ir

چکیده

پساب صنایع مختلف خصوصاً صنایع نساجی به دلیل حضور رنگینه‌ها و مواد تعاونی عموماً بسیار آلوده می‌باشند. روشهای مختلفی برای رنگبری پساب‌ها وجود دارند که از این میان بکارگیری مواد جاذب بدلیل فراوانی و ارزانی بسیار مورد توجه هستند. در این تحقیق تاثیرعوامل مختلف (pH، مقدار جاذب، دور همزدن، زمان و ...) بر رنگبری پسابهای حاوی رنگزای مستقیم C.I. Direct Red 80 و رنگزای راکتیو C.I. Reactive Red 198 با استفاده از پوست پرتقال به روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد مطالعه قرار گرفته و شرایط بهینه رنگبری تعیین شده است. نتایج نشان می‌دهد که رنگبری در محیط اسیدی (pH=2) و در دمای محیط با راندمان بسیار خوب قابل انجام است و روش طراحی آزمایش تاگوچی راهی سریع، مطمئن و کارآمد برای تعیین عوامل موثر و شرایط بهینه فرآیند می‌باشد.

کلمات کلیدی: پساب،جاذب پوست پرتقال، رنگبری، طراحی آزمایش تاگوچی

مقدمه

رنگزاها به طور وسیع در صنایعی همچون کاغذ، پلاستیک، مواد غذایی، مواد آرایشی، چرم، نساجی و ... به کار می‌روند. بنابراین ایجاد پسابهای رنگی در این صنایع غیر قابل اجتناب است که در این میان صنعت نساجی به دلیل حجم زیاد پساب‌های رنگی با طبیعت پیچیده و متغیر، جزء صنایع آلوده کننده طبقه‌بندی شده‌اند[۱-۳]. حضور رنگزاها در پساب‌ها باعث جلوگیری از انتقال و نفوذ نور شده و بنابراین بر فعالیت فتوسنتز گیاهان آبزی تاثیرمی‌گذارد و نیز باعث افزایش (COD)[۱] فاضلابها می‌گردند، که در نتیجه حتی در غلظت‌های کم، زندگی جانوران آبزی را به مخاطره انداخته و از این طریق وارد چرخه غذایی انسان‌ها می‌شوند. بنابراین حذف رنگزاها از انواع پساب لازم و ضروری است[۴]. همواره تلاش برای به‌کارگیری روشی موثر برای حذف آلاینده‌ها در پساب وجود داشته است. تکنولوژی جذب از تکنولوژیهای موثر و کارا در صنایع شیمیایی و صنایع آب و فاضلاب می‌باشد. نظر به گران بودن کربن فعال، مطالعه و بررسی برای یافتن جاذب‌های ارزان قیمت، دردسترس و با قابلیت جذب بالا همواره مورد توجه بوده است[۵-۱۰].

رنگزاهای مستقیم و راکتیو دو طبقه از عمده ترین رنگینه‌هایی هستند که برای رنگرزی کالای سلولزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر دو گروه به دلیل داشتن گروههای سولفونات ($-SO_3^{-2}$) در ساختار خود محلول در آب بوده و جز رنگینه‌های آنیونیک به حساب می‌آیند. رنگزاهای مستقیم عموماً وزن مولکولی بالا و ساختار خطی دارند. تمایل این رنگینه‌ها به کالای سلولزی، که شارژ منفی دارند، عموماً بواسطه نیروهای واندوالسی و هیدروژنی می باشد که نیروهای ضعیفی هستند. ساختار خطی این رنگزاها امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی بیشتر را با گروههای هیدروکسیل الیاف سلولزی فراهم می‌آورد. رنگزاهای مستقیم در مقایسه با رنگزاهای راکتیو ثبات‌های شستشویی پایین تا متوسط دارند و ارزان‌تر هستند لذا برای رنگ کردن کاغذ مناسب می‌باشند. در مقابل رنگزاهای راکتیو بدلیل حضور یک عامل فعال ،که قابلیت برقراری پیوندهای شیمیایی کوالانسی با گروههای هیدروکسی، آمینو یا تیول روی پلیمر دارد ، ثبات‌های شستشویی بسیار بالایی دارند و علاوه بر الیاف سلولزی برای الیاف پروتئینی و پلی‌آمیدی نیز قابل استفاده می‌باشند.

با توجه به مطالعات انجام گرفته در حدود ۷۲٪ وزنی پرتقال را آب تشکیل می دهد و پوست خشک شده آن عمدتاً متشکل از کربوهیدارت‌ها شامل الیاف و قندها (در حدود ۸۲ ٪) و مقادیر بسیار کمی از پروتئین (در حدود ۱/۲ ٪) و چربی (در حدود ۰/۲ ٪) می‌باشند [۱۱-۱۳].

با توجه به اینکه محققین در صدد استفاده از روش‌هایی برای صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌های آزمایشگاهی می‌باشند، با استفاده از طراحی آزمایش (DoE) می‌توان حل مشکلات و بهینه‌سازی تولید یا فرآیند یک پروژه را بطور موفقیت‌آمیزی انجام داد . روش طراحی آزمایش یک روش سیستماتیک و کارآمد برای آنالیز و بهینه‌سازی می‌باشد که علاوه بر سهولت مراحل تولید، باعث ارتقاء سطح اطمینان و بهبود عملکرد سیستم می‌شود. این روش‌ها می‌توانند طراحی و توسعه محصول و فعالیت‌های مرتبط با حل مشکلات را به میزان قابل توجهی بهبود بخشند [۱۴-۱۶].

طراحی آزمایش به روش تاگوچی، به دلیل سهولت کاربرد برای بهینه‌سازی فرآیندهای مهندسی بکار گرفته

[۱] Chemical Oxygen Demand

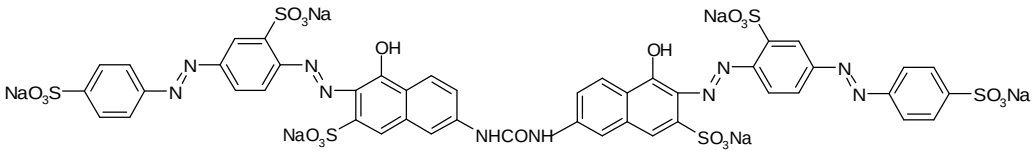
می‌شود[۱۲-۱۸]. در روش طراحی آزمایش، بطور آگاهانه در متغیرهای ورودی فرآیند تغییراتی داده می‌شود، تا از این طریق میزان تغییرات حاصل در پاسخ فرآیند مشاهده و شناسایی شود. به عبارت دیگر روش طراحی آزمایش‌ها، از روش‌های مفیدی است که به وسیله آن می‌توان متغیرهای کلیدی را که بر مشخصه کیفی مورد نظر فرآیند اثر می‌گذارند شناسایی نمود. با بکارگیری این روش می‌توان عامل‌های ورودی قابل کنترل را به طور سیستماتیک تغییر داد و اثرات آنها را بر روی پارامترهای خروجی ارزیابی نمود[۱۹]. هدف از بکارگیری روش تاگوچی در طراحی، تعیین پارامترهای موثر در طراحی و مطالعه تغییرات فرآیند نسبت به تغییرات این پارامترهاست. در واقع هدف از انجام آزمایش، تعیین سطوحی از عوامل قابل کنترل جهت دست‌یابی به بالاترین راندمان است[۲۰]. در این تحقیق رنگبری از پساب‌های حاوی دو رنگینه مختلف (مستقیم، راکتیو) با استفاده از جاذب طبیعی پوست پرتقال توسط روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

مواد و وسایل

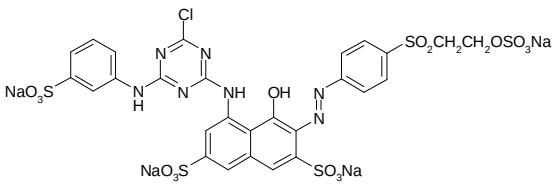
رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ (DR80)[۲] ، رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (RR198)[۳] با درجه خلوص تجاری از شرکت سیبا و هوخست تهیه شدند و ساختار آنها در شکل ۱ نشان داده شده است.

سایر مواد شیمیایی مورد مصرف (سود و اسید کلریدریک برای تنظیم pH) با درجه خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

دستگاههای مورد استفاده: دستگاه جارتست FC6S برای هم زدن نمونه‌ها، اسپکتروفوتومتر انتقالی CECIL 2021 برای تعیین میزان جذب پساب‌ها، دستگاه سانتریفیوژ Hettich EBA20 برای حذف کلوئیدهای موجود در نمونه‌های پساب، دستگاه Fritsch برای آسیاب کردن نمونه‌ها و دستگاه pHمتر.



C. I. Direct Red 80



C. I. Reactive Red 198

شکل ۱- ساختار رنگینه‌های مستقیم و راکتیو مورد استفاده

[۲] C.I. Direct Red 80

[۳] C.I. Reactive Red 198

روش انجام کار

برای انجام هر آزمایش ۲۵۰cc از رنگزاهای مستقیم، راکتیو بطور جداگانه با غلظت اولیه $50\ mg\ l^{-1}$ در نظر گرفته شد. برای تعیین راندمان حذف رنگزا از معادلهٔ (۱) استفاده می‌شود که در اینجا A_0 جذب محلول در زمان صفر (قبل از افزودن جاذب) و A_t جذب محلول پس از گذشت زمان t دقیقه را نشان می‌دهند[۲۲]. لازم به ذکر است که پساب‌های حاوی جاذب پوست پرتقال قبل از ارزیابی اسپکتروفوتومتری توسط دستگاه سانتریفوژ به مدت ۲۵ min عمل شدند تا ذرات کلوئیدی آنها گرفته شده و تاثیرات منفی آنها در اندازه‌گیری ظاهر نشود.

$$R\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

نتایج و بحث

در قدم اول باید عوامل مختلف موثر بر فرآیند رنگبری مشخص شوند. مطالعات و بررسیهای انجام گرفته نشان می‌دهد که عواملی چون (pH پساب، مقدار جاذب، دور همزدن، زمان رنگبری، دما و سطح موثر جاذب) می‌توانند بر فرآیند رنگبری تاثیر بگذارند. در گام بعدی، بر اساس تجربیات قبلی و تئوری فرآیند جذب عوامل تاثیرگذار در عملیات رنگبری و دامنه تغییرات آنها با تعیین سطوح مختلف مشخص شدند. با توجه به نیاز بررسی ۵ عامل در ۴ سطح از آرایه متعامد استاندارد L_{16} تاگوچی استفاده شد (جدول۱). مطابق جدول ۱ چهار فاکتور pH، مقدار جاذب، دور همزدن، زمان عملیات در چهار سطح مورد ارزیابی قرار گرفت و جهت فراهم نمودن درجه آزادی برای محاسبه خطا فاکتور پنجم به این امر اختصاص داده شد. لازم به ذکر است چنانچه یافتن شرایط بهینه بدون استفاده از روش طراحی آزمایش انجام می‌گرفت نیاز به $۴^۴$=۲۵۶ آزمایش بود که با این روش تعداد آزمایش‌ها به ۱۶ کاهش یافت و جهت اطمینان یافتن از جواب صحیح و حذف خطاهای تصادفی، می توان کل آزمایشها را به تعداد دفعات بیشتری انجام داد. با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) می‌توان عوامل مهم را تعیین کرد. عواملی که با توجه به تحلیل واریانس مهم تشخیص داده می‌شوند، به عنوان عوامل کنترلی در نظر گرفته می‌شوند، که این عوامل را می‌توان با انجام تحلیل واریانس بدست آورد[۲۱]. لازم به ذکر است که آنالیز واریانس برای داده‌های جدول ۱ توسط نرم افزار Qualitek 4 انجام گرفتند که در جداول ۲ و ۳ ملاحظه می‌شوند. در این جداول f درجه آزادی، S مجموع مربعات، V واریانس،F نسبت واریانس هر عامل به واریانس خطا، 'S جمع خالص مربعات و P درصد سهم هر عامل را در فرایند رنگبری نشان می‌دهند. برای تعیین شرایط بهینه رنگبری، فاکتورهای موثر pH، مقدار جاذب، زمان، دور همزدن در چهار سطح مطابق جدول ۱ برای هر دو رنگزای RR198, DR80 مورد بررسی قرار گرفتند. همانطور که از جدول ۱ برمی‌آید بهترین راندمان رنگبری برای هر دو رنگزا مربوط به شرایط آزمایش شماره ۳ یعنی (pH=2 ، مقدار جاذب g= ۲، دور همزدن rpm ۹۰ و زمان ۶۰ دقیقه) بود. جداول آنالیز واریانس برای رنگزاها (جداول ۲و۳) نشان می‌دهند که مقدار جاذب و pH محیط رنگبری، مهمترین عوامل تاثیر گذار بوده و بالاترین سهم را در فرآیند رنگبری دارند. و در مقابل عوامل دور همزدن و زمان تاثیر کمی بر این فرآیند دارند. لازم به ذکر است که عامل pH به تنهایی هیچ اثری بر منحنی‌های جذب محلول‌های رنگزا RR198, DR80 نداشت. رنگینه مستقیم DR80 ساختاری خطی و طویل با تعداد زیادی گروه سولفونات دارد و در

مقابل رنگزای راکتیو RR198 دوعامل فعال و سه گروه سولفونات دارد که ایـن تفـاوت سـاختاری (شـکل ۱) می‌تواند بر سرعت و راندمان فرآیند رنگبری تاثیر داشته باشد (جدول ۱).

نتیجه‌گیری

تاثیرعوامل مختلف (pH ، مقدار جاذب ، دور همزدن ، زمان) بر میـزان رنگبـری پـساب حـاوی رنگینـه‌هـای DR80، RR198 در غلظت $mg\ l^{-1}$ ۵۰ بر اساس روش طراحی آزمایش تـاگوچی (آرایـه متعامـد L_{16}) مـورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه رنگبری برای دو رنگزای آنیونیک DR80و RR198 بصورت (pH=2 ، مقـدار جاذب g= ۲، دور همزدن ۹۰rpm و زمان ۶۰ دقیقه) می‌باشد و دو عامل مقدار جاذب و pH بالاترین سهم را در فرآیند رنگبری داشته و عوامل دیگر چون دور همزدن و زمان عملیات تاثیر خیلی زیادی ندارند.

باتوجه به ساختار کربو هیدراتی جاذب پوست پرتقال و ساختار آنیونیک رنگزاها می‌توان نتیجه گیری کرد که احتمالاً نیروهای واندروالسی و هیدروژنی مهمترین عواملی هستند کـه باعـث فرآینـد جـذب رنگزاهـا توسـط پوست پرتقال می‌شوند. نتایج فوق توافق بسیار خوبی با تحقیقات پیشین داشته [۲۳و ۲۴] و نشان می‌دهنـد که روش طراحی آزمایش تاگوچی راهی سریع، مطمئن و کارآمد برای تعیین شرایط بهینه فرآیند می‌باشد.

جدول۱- آرایه متعامد L-16 (پنج فاکتور در چهار سطح) برای رنگزاهای DR80و RR198

شماره	فاکتور ۱: pH	فاکتور ۲: مقدار جاذب (g)	فاکتور ۳: دورهمزدن RPM	فاکتور ۴: زمان (min)	فاکتور ۵: خطا	درصد حذف رنگزا DR80 دوبار تکرار		درصد حذف رنگزاRR198 یکبار تکرار
۱	۲	۰/۵	۱۰	۵	۱	۲۷/۵۴	۲۲/۰۱	۱۹/۲۲
۲	۲	۱	۴۵	۱۵	۲	۷۹/۱۹	۷۰/۰۹	۴۸/۶۹
۳	۲	۲	۹۰	۶۰	۳	۸۵/۱۷	۸۲/۵۳	۸۰/۱۴
۴	۲	۷/۵	۲۰۰	۳۶۰	۴	۵۴/۳۱	۵۵/۸۴	۷۶/۵۱
۵	۴	۰/۵	۴۵	۶۰	۴	۱۲/۲۱	۱۵/۶۴	۵/۷۹
۶	۴	۱	۱۰	۳۶۰	۳	۲۷/۷۶	۳۹/۸۴	۱۳/۹۹
۷	۴	۲	۲۰۰	۵	۲	۲۴/۳۲	۲۶/۹۲	۱۴/۸۳
۸	۴	۷/۵	۹۰	۱۵	۱	۷۳/۷۹	۷۱/۷۷	۲۵/۰۰
۹	۶/۵	۰/۵	۹۰	۳۶۰	۲	۷/۴۳	۹/۸۵	۳/۵۶
۱۰	۶/۵	۱	۲۰۰	۶۰	۱	۱۲/۴۷	۱۶/۷۰	۹/۵۷
۱۱	۶/۵	۲	۱۰	۱۵	۴	۲۴/۱۹	۲۴/۶۹	۱۴/۵۹
۱۲	۶/۵	۷/۵	۴۵	۵	۳	۶۱/۸۹	۷۳/۰۶	۲۰/۶۵
۱۳	۱۰	۰/۵	۲۰۰	۱۵	۳	۱/۱۰	۲/۷۳	۶/۱۴
۱۴	۱۰	۱	۹۰	۵	۴	۴/۰۰	۷/۷۰	۱/۰۵
۱۵	۱۰	۲	۴۵	۳۶۰	۱	۵۵/۹۱	۵۹/۲۶	۱۹/۳۵
۱۶	۱۰	۷/۵	۱۰	۶۰	۲	۷۶/۰۵	۷۷/۵	۲۶/۱۴

جدول۲- آنالیز واریانس (ANOVA) برای رنگزای DR80 ($F_{0.25,3,19}$=1.49)

		درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت F	جمع خالص	درصد (٪)
۱	pH	۳	۴۳۳۰/۱۶۷	۱۴۴۳/۳۸۹	۹/۷۲۵	۳۸۸۴/۹۴۲	۱۵/۴۱۲
۲	مقدار جاذب	۳	۱۳۳۹۵/۸۳۸	۴۴۶۵/۲۷۹	۳۰/۰۸۷	۱۲۹۵/۶۱۳	۵۱/۳۷۸
۳	دور همزدن	۳	۳۴۷۱/۵۶۵	۱۱۵۷/۱۸۸	۷/۷۹۷	۳۰۲۶/۳۴۰	۱۲/۰۰۶
۴	زمان	۳	۱۱۸۸/۸۱۰	۳۹۶/۲۷۰	۲/۶۷۰	۷۴۳/۵۸۵	۲/۹۵۰
۵	خطا	(۳)	(۲۵۸۴/۹۸۴)				(۰/۰۰۰)
	خطا یا عوامل دیگر	۳+۱۶	۲۸۱۹/۷۵۶	۱۴۸/۴۰۸			۱۸/۲۵۴
جمع:		۳۱	۲۵۲۰۶/۱۳۹				٪ ۱۰۰

جدول۳- آنالیز واریانس (ANOVA) برای رنگزای RR198 ($F_{0.25,3,3}$=2.36)

		درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت F	جمع خالص	درصد (٪)
۱	pH	۳	۵۴۹۹/۱۹۳	۱۸۳/۰۶۴	۱۹/۰۴۹	۵۲۱/۵۱۶	۶۰/۱۹۶
۲	مقدار جاذب	۳	۲۰۲۲/۴۳۵	۶۷۴/۱۴۵	۷/۰۰۵	۱۷۳/۷۵۹	۲۰/۰۲۹
۳	دور همزدن	۳	۱۹۹/۹۳۶	۶۶/۶۴۵	۰/۶۹۲	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
۴	زمان	۳	۶۴۵/۶۷۵	۲۱۵/۲۲۵	۲/۲۳۶	۳۵۶/۹۹۹	۴/۱۲۴
۵	خطا	(۳)	(۲۸۸/۶۷۶)				(۰/۰۰۰)
	خطا یا عوامل دیگر	۳	۲۸۸/۶۷۵	۹۶/۲۲۵			۱۵/۶۵۱
جمع:		۱۵	۸۶۵۵/۹۱۷				٪ ۱۰۰

منابع و مراجع

1. Lo S.T., William R.R and Michael A.C., Removal of dissolved textile dyes from waste water by a compost sorbent Color.Technol. Vol.119, 14-17,2003.
2. Robinson T., Chandran B. and Nigam P., Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. Water Research J. Vol.36, 2824-2830, 2002.
3. Kurbus T., Slokar Y.M., Marechal A.M.L., Voncina D.B., The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H_2O_2/UV treatment of model textile waste water. Dyes and Pigments Vol.58,171-178,2003.
4. Malik P.K.,Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid yellow 36. Dyes and Pigments.Vol. 56,239-249,2003.
5. Sanghi R., Bhattacharya B., Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. Color.Technol. Vol.118, 256-269, 2002.
6. Dakiky M., Khamis M., Manassra A. and Mer'eb M., Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Advances in Environmental Research.Vol. 6,533-540, 2002.
7. Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents. Water Sci Technol. Vol.36, 189-196, 1997.
8. Nigam P., Armour G., Banat I.M., Singh D., Marchant R., Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Bioresour. Technol.Vol.72, 219-226, 2000.
9. Nassar M.M., El-Geundi M.S., Comparetive cost of color removal from textile effluents using natural adsorbents. J. Chem. Technol. Biotechnol. Vol.50, 257-264, 1991.
10. Annadurai G., Juang R.Sh., Lee D.J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. J. Hazarad. Mater. Vol.92, 263-274, 2002.
11. www.drinksmixer.com/desc97.html
12. www.gracelandfruit.com/specs/2orange.htm
13. www.gastronomique.org/nutrition/food/09216.html
14. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wily - VCH, Vol.10, 2003.
15. Koy R.A., A Primer on the Taguchi Method, Van Nostrand Reinhold, 1990.
16. Taguchi G., System of Experimental Desing, Kraus International Publication, Vol.1, 1987.
17. Taguchi G., Chowdhury S. and Taguchi S., Robust Engineering, Mc Graw- Hill, 2000.
18. Roy R.K., Design of Experments using the TAGUCHI Approach, John Wiley & Sons. Inc., 2001.

19. Dias A. G., Philips D. T., Principles of Experimental Design and Analysis, 1986.

20. Nam-Ng Y., Black D. and Luu Kh., Taguchi methods, Curtin University Handout Notes for Computer Aided Engineering, 1995.

21. Dufour M., Bazin C. and Labonte G., Application of Taguchi's Technique to Flotation, Total Quality Research and Development, Quebec, Aug. 20-sept.2, CIM, 1993.

22. Gokmen V. and Serpen A., Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. Journal of Food Engineering, Vol.53, 221-227, 2002.

۲۳. پرتقال، مختار آرامی، نرگس یوسفی لیمائی، نوشین سلمان تبریزی، نیازمحمد محمودی، رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۲۳ و قرمز ۸۰ از پسابهای نساجی توسط جاذب طبیعی پوست، هشتمین کنگره ملی مهندسی شیمی، ۲۸ مهرتا ۱ آبان ماه ۱۳۸۲.

۲۴. خشایار بدیعی، سید ضیاء الدین شفائی تنکابنی، علیرضا تهرانی‌بقاء، نرگس یوسفی لیمائی، بهینه سازی شرایط رنگبری از پساب رنگزاهای مستقیم با استفاده از پوست پرتقال به روش طراحی آزمایش تاگوچی، اولین سمینار تخصصی محیط زیست و رنگ، ۲۹ و ۳۰ بهمن ماه ۱۳۸۲، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، صفحه ۱۴.