

بررسی جذب بیولوژیکی یون $Co(II)$ از محلول های آبی توسط جلبک گراسیلاریا

اکبر اسماعیلی^{۱*}
پری بیرامی^۲
عبدالحسین روستائیان^۳
اشرف بیرامی^۴

تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۰/۷

تاریخ دریافت: ۸۷/۷/۱۵

از جلبک قرمز دریایی *Gracilaria corticota* به عنوان جاذب بیولوژیکی برای حذف کاتیون Co^{2+} در سیستم پیوسته استفاده گردیده است. آزمایش ها طی چند مرحله و درون ستون شیشه ای پر شده به طول 35 cm با قطر داخلی 2 cm انجام شده است. اثر پارامترهایی مانند غلظت اولیه محلول، pH ، مقادیر مختلف جاذب ($2/5$ و $3/5$ گرم) در زمان ماندگاری 15 ، 30 و 45 دقیقه در دمای آزمایشگاه (حدود $23\text{ }^{\circ}\text{C}$) مورد بررسی قرار گرفت. محلول کبالت به کار رفته ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) با غلظت های اولیه 100 ، 150 ppm و 50 بوده است. بیشترین میزان جذب یون کبالت در $pH=7$ به ترتیب $69/01\%$ و $83/52\%$ و $92/53\%$ مشاهده گردید. با افزایش زمان از 15 دقیقه به 45 دقیقه میزان جذب افزایش می یابد، به طوری که بیشترین میزان جذب در 15 دقیقه اول صورت می گیرد. غلظت نهایی یون ها در هر نمونه توسط دستگاه جذب اتمی ($GBC-932$) مشاهده گردید گراسیلاریای غیرزنده طبق قانون جذب لانگموور عمل کرده است و بررسی های سینتیکی نیز نشان داد که جذب کبالت توسط جلبک، از مدل جذب سینتیکی درجه دوم پیروی می کند.

واژه های کلیدی: جذب بیولوژیکی، جلبک گراسیلاریا، مدل های لانگموور و فرندلیچ، فلز کبالت.

۱- استادیار شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال^گ (مسئول مکاتبات).

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی دریا دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۳- استاد شیمی دانشگاه آزاد اسلامی علوم و تحقیقات

۴- مربی بهداشت دانشگاه بندرعباس

مقدمه

یکی از مهم ترین و خطرناک ترین آلوده کننده های زیست محیطی، آلودگی های ناشی از یون های فلزات سنگین موجود در پساب های واحدهای صنعتی می باشد. در بسیاری از کشورهای جهان سوم و همچنین کشورهای در حال توسعه کنترل مناسبی بر سیستم های خروجی پساب که وارد محیط زیست می شود صورت نمی گیرد. همین امر به آلودگی های حاد و مزمن جمعیت های زیستی اعم از گیاهی، حیوانی و انسانی منجر می شود (۱). جذب اندک فلزاتی مانند جیوه، سرب، کادمیم، کبالت و... در بدن جانداران باعث بروز عوارض سوء بی شماری می گردد. به طور کلی فلزات سنگین در نتیجه فرسایش طبیعی خاک، فوران های آتشفشانی، بارش های اتمسفریک و تخلیه پساب حاصل از صنایع گوناگون از جمله ذوب فلزات، آبکاری فلزات، پلاستیک سازی، تولید و مصرف مواد حاوی فلزات، کاغذسازی، رنگرزی، فرآیندهای متالورژیکی و... به اکوسیستم آبی وارد می شوند.

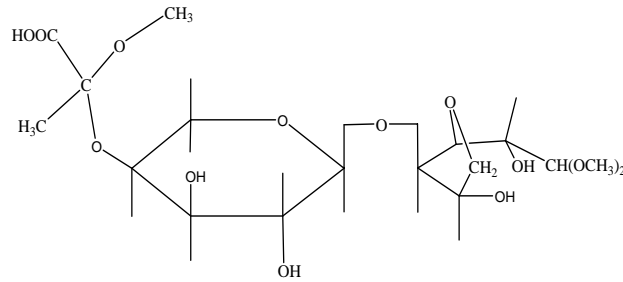
سال هاست که روش های متعددی از جمله رسوب دادن شیمیایی، تعویض یونی، تقطیر، استخراج با حلال، جذب سطحی آهک زنی، کاربرد صافی های شنی و کربنی و... جهت تصفیه آب به کار برده می شوند. تصفیه بیولوژیکی یکی از روش های استاندارد و قابل قبول در سطح جهان است که در جهت استفاده مجدد و بازیافت پساب های صنعتی از آن استفاده می شود. روش های ذکر شده در بالا در مقایسه با روش های تصفیه بیولوژیکی بسیار گران هستند. عمل تصفیه بیولوژیکی فاضلاب ها توسط باکتری ها، قارچ ها، تک سلولی ها، جلبک ها و پروتوزوآها انجام می گیرد تا تغییرات تبدیل فاضلاب به حالتی بی ضرر مورد بررسی قرار گیرد اما اخیراً جلبک ها به علت توانایی در تصفیه فاضلاب ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند (۲).

جلبک ها به دلیل داشتن مواد مغذی در تغذیه دام و ماکیان و نیز به عنوان کود در زمین های کشاورزی حاشیه سواحل به کار می روند. جلبک ها دارای ترکیب های ضد میکروبی، غنی از پتاسیم و ازت و حاوی برخی از مواد تنظیم کننده رشد نظیر جیبریلین و سیتوکینی به عنوان تحریک کننده رشد می باشند (۳).

با استفاده از جلبک های دریایی در استخرهایی که به عنوان تصفیه استفاده می کنند. علاوه بر تسویه پساب ها می توان مقدار اکسیژن لازم برای رشد باکتری ها را فراهم کرد باکتری ها قادرند پساب های آلی را تجزیه کنند (۴).

اما در فرآیند بیومس های گیاهی (گیاه خشک شده) یون های فلزی را از محلول های آبی با ساز و کارهای فیزیکی - شیمیایی جداسازی می کنند. گروه های عاملی باردار موجود در بیوپلیمرهای دیواره سلولی این بیومس ها مانند گروه های کربوکسیل، هیدروکسیل و ... مسئول این جداسازی می باشند در ترکیبات دیواره سلولی جلبک ها غیر از سلولز مواد دیگری از جمله آلژینات و فوکویدان وجود دارد (شکل ۱) که نقش کلیدی در جذب بیولوژیکی کاتیون های فلزی ایفا می کنند (۴ و ۵). گروه های کربوکسیلیک فراوان ترین گروه عاملی در فوکویدان بوده و ظرفیت جذب مستقیماً وابسته به حضور این گروه ها می باشد. جذب کاتیون های فلزی آزاد توسط این گروه ها وابستگی زیادی به pH محلول دارد. (۶)

هدف از این تحقیق بررسی کارایی گیاهان دریایی در جذب فلزات سنگین و تاثیر پارامترهای مختلف در مقدار جذب می باشد نهایتاً مدل های جذبی و سنتتیک مورد بررسی قرار گرفت که می تواند مقیاس مناسبی برای فرآیند جذب باشد.



ترکیب موجود در یک واحد آگاروپکتین

شکل ۱- ترکیب موجود در واحد آگاروپکتین که نقش اساسی در جذب بیولوژیکی کاتیون های فلزی دارد.

مواد و روش کار

۱- محل برداشت و آماده سازی جلبک

جلبک های گراسیلاریا در ساحل بندر بستانه با مختصات جغرافیایی ۲۶ و ۳۱ دقیقه عرض شمالی و ۵۴ درجه و ۵۰ دقیقه طول شمالی، در برکه های کشندی ساحل صخره ای به صورت پراکنده و در حاشیه صخره ها رویش دارند. پس از جمع آوری جلبک ها از سواحل خلیج فارس و شستشوی آن ها با آب دریا و مجدداً با آب شیرین دو بار تقطیر شده شتسو داده شد تا ذرات شن و نمک از آن جدا شود. بعد به مدت ۵ روز توسط نور خورشید خشک گردیده و به قطعات ۱۵-۱۰ میلی متر خرد شد.

۲- ستون شیشه ای

در این روش که بر اساس سیستم پیوسته بوده است از یک ستون شیشه ای به قطر داخلی ۲ cm و طول ۳۵ cm استفاده و در انتهای ستون یک تکه پنبه به ضخامت ۱۰ mm قرار داده شده است.

۳- محلول کبالت

ابتدا محلول غلیظ ۵۰۰ ppm تهیه شد برای این کار می توان ۱/۲۳۵ گرم $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در آب دیونیزه حل و سپس به حجم ۵۰۰ ml رساند، از این محلول، غلظت های مختلف (۵۰-۱۷۰) تهیه شد. برای تنظیم pH محلول در دمای آزمایشگاه (۲۳ ± ۲ °C) از محلول ۱ مولار HCl و NaOH استفاده شد.

۴- دستگاه جذب اتمی

برای سنجش غلظت کبالت موجود در محلول عبور داده شده از ستون از دستگاه جذب اتمی مدل (GBC-932) که سوخت شعله آن مخلوط استیلن و هوا است، استفاده گردید و برای کنترل دستگاه از یک کامپیوتر IBM در آزمایشگاه تحقیقاتی واحد تهران شمال استفاده شد. طول موج به کار برده شده توسط هالوکاتد دستگاه بر روی تنظیم و استاندارد سازی گردید.

۵- روش کار

محلول کبالت با غلظت اولیه ۵۰۰ ppm تهیه و آزمایش ها در طی چند مرحله درون ستون شیشه ای پر شده انجام یافت و اثر پارامترهایی مانند غلظت اولیه محلول (۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۰ میلی گرم بر لیتر)، مقادیر مختلف جاذب (۲/۵ و ۳/۵ گرم) در زمان های ماندگاری ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه و تاثیر pH های محدوده ۳-۸ در دمای آزمایشگاه (۲۳ ± ۲ °C) اندازه گیری شد و غلظت نهایی مس توسط دستگاه جذب اتمی (GBC-932) مورد بررسی قرار گرفت.

۶- تئوری های جذب تعادلی

که مقادیر Q_{max} و b را می‌توان به ترتیب از شیب و عرض از مبدا آن به دست آورد.

ایزوترم جذب فرندلیچ (۷)

برای جذب روی یک سطح ناهمگون معتبر است و معادله‌اش به فرم زیر است:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (۴)$$

که در آن q_e و C_e مشابه موارد مطرح شده در رابطه لانگمور هستند. K_f و n ، ثابت‌های مدل فرندلیچ بوده که به ترتیب معرف ظرفیت جذب و شدت جذب هستند که از شیب و عرض از مبدا فرم خطی شده معادله به دست می‌آید یعنی:

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (۵)$$

بررسی مدل های سینتیکی

برای بررسی ساز و کار جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل های سینتیکی کاربرد دارد. این مدل‌ها شامل معادلات درجه اول و دوم می‌باشد که به صورت زیر است.

سینتیک درجه اول

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad (۶)$$

که در آن K_1 ثابت سرعت جذب بیولوژیکی (min^{-1}) و q_t ، مقدار یون جذب شده بر وزن جاذب در زمان t ، (mg/g) است. با لگاریتم گیری از رابطه فوق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ad}t}{2.303} \quad (۷)$$

از رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ به t می‌توان K_1 را به دست آورد.

سینتیک درجه دوم

مدل‌های جذب فیزیکی «لانگمور» و «فرندلیچ» دو مبنای متداول در حذف آلاینده‌ها به کمک بیوماس‌های غیرزنده محسوب می‌شوند.

ایزوترم جذب لانگمور (۶)

یکی از قوانین معتبر جذب فیزیکی به وسیله بیومس‌های غیرزنده است که در بسیاری از موارد صادق می‌باشد. برای جذب تک لایه‌ای روی سطوح با تعداد محدودی از موقعیت‌های جذب یکسان، به کار می‌رود. رابطه‌اش به صورت زیر است:

$$q_e = Q_{max} K_L C_e / (1 + b C_e) \quad (۱)$$

که در آن q_e مقدار آلاینده جذب شده بر حسب (mg/g) در هر لحظه، Q_{max} حداکثر ظرفیت جذب به وسیله بیوماس (mg/g)، K_L یا b ثابت جذب تعادلی که به میزان تمایل جذب شونده به بیوماس بستگی دارد (Lmg^{-1}) و C_e غلظت تعادلی آلاینده یا جذب نشده (mgL^{-1}) است. نمودار q_e بر حسب C_e به صورت یک تابع هموگرافیک است که مقدار آن در هر رابطه (۱) به دست می‌آید.

مقدار q_e به ازای هر C_e به صورت تجربی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$q_e = (C_e - C_0) / X_0 \quad (۲)$$

که C_0 و C_e به ترتیب غلظت گونه I در جریان‌های ورودی و خروجی و X_0 ، دوز مصرفی بیوماس است که عبارت است از: مقدار جرم بیوماس در واحد حجم محلول آبی (g/lit).

معادله لانگمور به صورت زیر به شکل خطی در می‌آید:

$$C_e/q_e = C_e/Q_{max} + 1/(Q_{max} \cdot K_L) \quad (۳)$$

گرفته و حداکثر جذب اندازه گیری شده در $\text{pH} = 7$ مشاهده شد و با افزایش pH میزان جذب کاهش پیدا می کند (نمودار ۱). در pH های پایین به علت رقابت بین یون های H^+ و کاتیون فلزی، یون H^+ بر روی سایت های جذب، غلبه کرده و دسترسی کاتیون ها به این سایت ها در نتیجه نیروی دافعه محدود و سبب کاهش در صد جذب می شود. اما در pH های بالاتر، لیگاندهای موجود در جاذب مانند COO^- ، دانسیته بار منفی را روی سطح لیگاندها افزایش داده، در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی یون های فلزی با بار مثبت روی سطح لیگاندها افزایش یافته و در صد جذب بیشتر خواهد شد. با افزایش pH در نتیجه تراکم یون های OH^- رسوب یون های فلزی به صورت هیدروکسید مشاهده و سبب کاهش در صد جذب می شود (۹ و ۱۰).

$$dq_t / d_t = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

که K_2 ثابت سرعت جذب بیولوژیکی $(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ و q_e و q_t مشابه موارد مطرح شده در معادله درجه اول هستند. رابطه (۹) را می توان به صورت زیر نوشت:

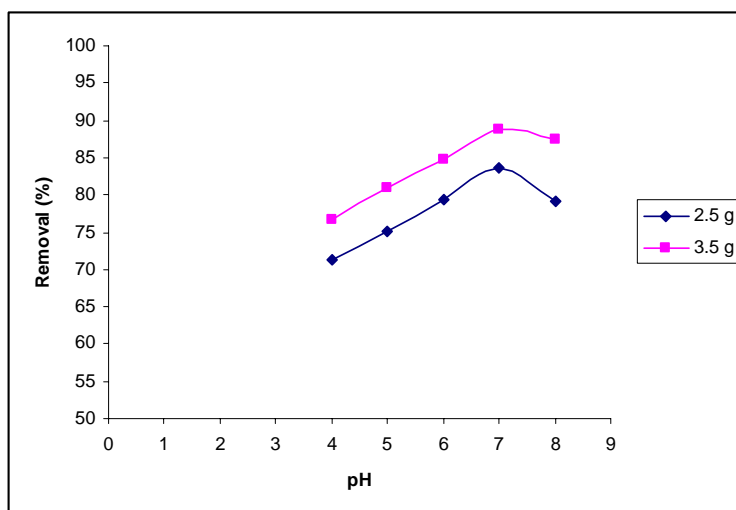
$$t/q_t = 1/k_{2ad} \cdot q_e^2 + (1/q_e)t \quad (9)$$

که مقدار K_2 از محاسبه عرض از مبدا نمودار به دست می آید. (۸).

نتایج

۱- اثر pH

مطالعات قبلی نشان داده که pH یکی از عوامل مهم در جذب عناصر سنگین است (۹) این تحقیق بر روی جلبک گراسیلاریا در جذب Co (II) در محدوده pH بین ۳-۸ انجام



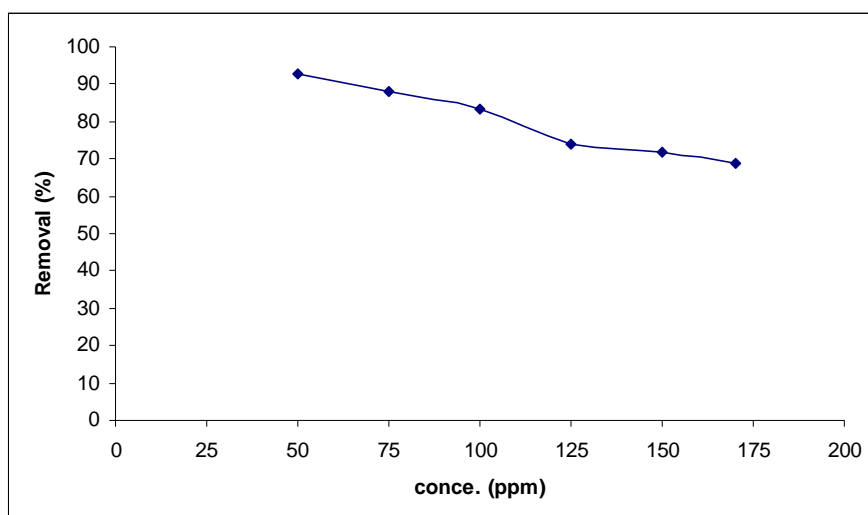
نمودار ۱- اثر pH بر روی حذف کبالت توسط جلبک گراسیلاریا

۳- اثر غلظت محلول Co (II)

یکی دیگر از عوامل موثر بر روی درصد جذب یون های فلزی، غلظت اولیه یون ها در محلول مورد آزمایش است (۱۱). آزمایش با غلظت های متفاوتی از Co^{+2} انجام یافت و همان طور که از نمودار ۲ مشخص است با افزایش غلظت محلول میزان جذب کاهش می یابد.

۲- اثر جرم جاذب

مقدار جلبک با میزان جذب ارتباط مستقیمی دارد به طوری که با افزایش میزان جاذب از ۲/۵ به ۳/۵ گرم میزان جذب افزایش یافت، این نشان می دهد که سایت های بیشتری جهت اتصال به یون های فلزی ایجاد می شود.

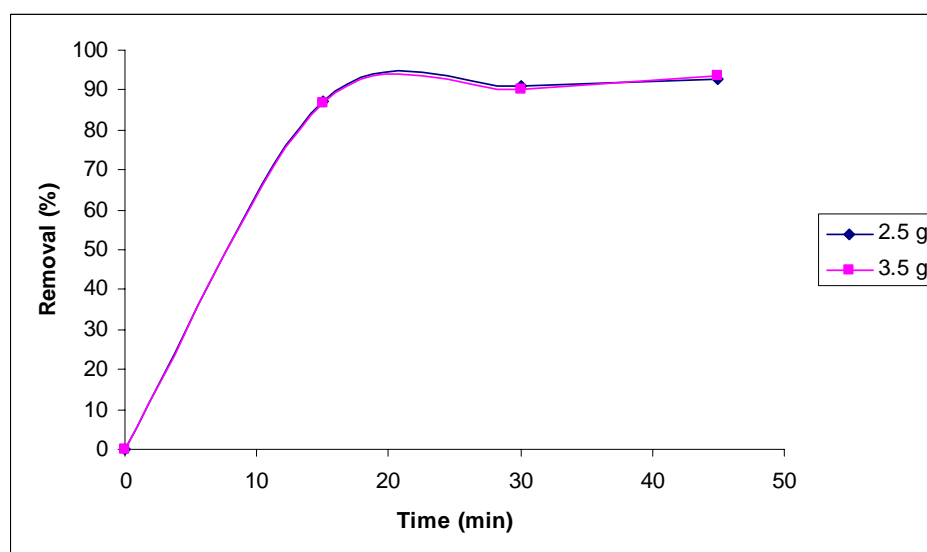


نمودار ۲- اثر غلظت بر روی حذف کبالت توسط جلبک گراسیلاریا در زمان ۴۵ دقیقه و $\text{pH}=7$

۴- اثر زمان

ماندگاری ۱۵ دقیقه تقریباً بیشترین جذب بیولوژیکی صورت گرفته است و بعد از آن جذب به آهستگی صورت می‌گیرد.

همان‌گونه که در نمودار ۳ معلوم است با افزایش زمان از ۱۵ به ۴۵ دقیقه میزان جذب افزایش می‌یابد ولی در زمان



نمودار ۳- بررسی اثر زمان بر درصد جذب در $\text{pH}=7$ در دمای آزمایشگاه

۵- ایزوترم‌های تعادلی جذب

معادله لانگمور است و مقادیر Q_{max} و b در دمای آزمایشگاه با افزایش جاذب افزایش می‌یابد.

مقادیر ثابت لانگمور و فرندلیچ در جدول ۱ آمده است و می‌توان مشاهده کرد که عمل حذف یون کبالت بیشتر تابع

جدول ۱ - پارامترهای ایزوترمی به دست آمده برای جذب کبالت توسط

مقادیر متفاوت جلبک گراسیلاریا

g ^۳ /۵	g ^۲ /۵	ایزوترم های تعادلی
		Langmuir
۱/۴۸۹	۱/۱۷۳	Q _m (mg g ⁻¹)
۰/۱۱۴	۰/۱۷۳	b (L mg ⁻¹)
۰/۹۸۲	۰/۹۹۵	R ²
		Freundlich
۰/۵۷۳	۰/۳۵۱	1/n
۰/۲۰۲	۰/۲۸۹	K _F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}
۰/۹۸۷	۰/۹۹۰	R ²

۶- نتایج سینتیک

است. در واقع $q_{e(exp)}$ مقدار ثابت و حداکثر جذب شده بر حسب زمان می باشد.

جدول ۲ مقادیر K_1 ، K_2 ، q_e و $q_{e(exp)}$ را برای انجام جذب بر الگوی هر دو مدل سینتیک نشان می دهد. مقادیر به دست آمده از مدل درجه دوم، بسیار نزدیک به مقدار تجربی

جدول ۲- مقایسه ثابت های سرعت جذب برای معادلات سینتیک درجه اول و دوم و همچنین مقایسه q_e تجربی با q_e

محاسبه شده در مقادیر متفاوت جلبک گراسیلاریا

مدل درجه دوم سینتیک			مدل درجه اول سینتیک			پارامترها		
R ²	q _e (محاسباتی)	K ₂ (×10 ⁻³)	R ²	q _e (محاسباتی)	K ₂ (×10 ⁻³)	q _e (تجربی)	غلظت های محلول کبالت (mg L ⁻¹)	جرم جلبک
۰/۹۹۹	۰/۹۸	۱/۷۰	۰/۹۹۹	۰/۰۳۸	۱/۸۴	۰/۳۷	۵۰	گرم ۲/۵
۰/۹۹۷	۰/۹۰	۲/۷۴	۰/۸۵۶	۰/۰۱۴	۸/۹۸	۰/۸۳	۱۰۰	
۰/۹۹۹	۰/۹۴	۱۰/۰۱	۰/۹۵۹	۰/۰۰۷	۲۰۷	۱۳۰	۱۵۰	
۱/۰۰۰	۰/۹۵	۱۵/۵۸	۰/۹۶۴	۰/۰۳۴	۱/۶۱	۰/۴۴	۵۰	گرم ۳/۵
۰/۹۹۹	۰/۹۲	۶/۶۰	۰/۹۴۲	۰/۰۱۰	۱/۱۱	۰/۷۶	۱۰۰	
۰/۹۹۹	۰/۹۳	۲/۵۰	۰/۹۷۶	۰/۰۰۷	۱/۶۱	۱۰۱	۱۵۰	

بحث

عوامل مختلف مورد بررسی قرار گرفت. یکی از عوامل مهم در مقدار جذب pH بوده است و در این بررسی pH=۷ بهینه تشخیص داده شد. نتایج حاصل از تحقیق نشان داد که میزان جذب به مقادیر مختلف جاذب بستگی ندارد اما به طور کلی میزان ۳/۵ و ۴/۵ گرم جاذب مقدار بازده جذب بهتری را نشان

بر اساس مطالعات انجام یافته در باره جذب بیولوژیکی کار انجام شده، ولی درباره جذب بیولوژیکی بر روی جلبکها کار تحقیقاتی صورت نگرفته است. بررسی ها نشان می دهد که جلبکها نسبت به سایر بیومسها جاذب مناسب تری می باشد. اثر جاذب گراسیلاریا در جذب کاتیون کبالت با توجه به اثر

۳- ابو، محمد، جلبک‌های دریایی و اهمیت اقتصادی آن‌ها، مرکز تحقیقات شیلاتی استان مازندران صفحه ۴۱.

۴- رضایی، محمد باقر، جایمند، اکبر، ۱۳۷۶، آگار، موسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع صفحه ۳۸.

5- Alongi, DM, 1997, Coastal ecosystem processes, CRC, Pub., pp 419-420.

6- Langmuir, I, 1916, the constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal American Chemical Society* 38, 2221 - 2295.

7- Freundlich HMF, 1906, *über die adsorption in lösungen*, *Zeitschrift für physiklische Chemie.*, 57, 385 - 470.

8- Volesky, B, Holan, ZR, 1995, Biosorption of heavy metals, *Process Biochemistry*, 11, 235-250.

9- Ag, Y, Aktay, Y, 2002, Kinetics studies of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, *Chitosan and Rhizopus Arrhizus*, 12, 143-153.

10- Matheickal, JT, Lyengar, L, Venkobachar, C, 1991, Sorption and desorption of Cu (II) by *Ganoderma lucidum*, *Water Pollution Research Journal Canadaian*, 26, 187-200.

11- Christ, HR, Oberholser, K, Shank, N, Nguyen, M, 2003, Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls, *Environmental Science Technology*, 15, 1212-1217.

12- Esmaeili, A, Soufi, S, Rustaiyan, A, Safaiyan, S, Mirian, S, Fallaha, G, Moazami, N, 2007, Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine brown alga *Sargassum* sp. in fixed - bed column, *Pakistan Journal of Biological Sciences* 10(21), 3919-3922.

دادند. سرعت جذب با افزایش زمان از ۱۵ به ۴۵ دقیقه افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت میزان جذب کاهش می‌یابد و این به علت پر شدن سایت‌های جذب توسط کاتیون‌ها بوده و جذب قدرت جذب بیشتر کاتیون‌ها را ندارد. نتایج حاصل از این جذب پیروی از مدل سینتیکی درجه دوم را به خوبی نشان می‌دهد و داده‌های تعادلی هم از مدل‌های جذبی لانگمور و فرن‌دلیچ به خوبی پیروی می‌کند. اما نتایج موید این نکته است که تابعیت از مدل لانگمور بیشتر از فرن‌دلیچ می‌باشد.

و در نهایت از جلبک دریایی گراسیلاریا می‌توان نتایج زیر را برشمرد:

۱- اگر به عنوان جاذب استفاده شود جاذب مناسبی برای حذف انتخابی یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی خواهد بود.

۲- نسبت به جلبک‌های سارگاسم با عنایت به کارهای قبلی که توسط نویسندگان مقاله انجام یافته است (۱۲)، نتایج نشان می‌دهد جلبک دریایی گراسیلاریا جاذب خوبی بوده است.

۳- اجرای این طرح در مناطق صنعتی که میزان فلزات سنگین در پساب‌های آن‌ها بالا است، به عنوان روشی مکمل و اطمینان بخش با نتایج کاملاً مفید حایز اهمیت فراوان می‌باشد.

منابع

۱- رخشائی، روحان، ۱۳۸۴، بررسی و بهینه سازی شرایط حذف فلزات سنگین Pb, Cd, Ni, Zn از پساب‌ها به وسیله سرخس آبی آزولا، پایان نامه دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، صفحه ۲.

۲- طیبی، بهار، ۱۳۸۵، بررسی توانایی جلبک‌های آب شیرین در جذب فلزات سنگین مس و روی و امکان استفاده از آن در محیط‌های آبی حاوی پساب، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ۱۳۸۵، صفحه‌های ۲۷-۲۳.