

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.01.010

PAC/PS预处理对水中镉的去除及UF膜污染控制

常新强^{1,2,3,4}, 林涛^{2,3}, 陈卫^{2,3}, 陶辉^{2,3}

(1. 华北水利水电大学 环境与市政工程学院, 河南 郑州 450011; 2. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 3. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 4. 西南林业大学 土木工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 采用粉末活性炭耦合过硫酸盐(PAC/PS)作为超滤的预处理工艺,考察其对原水中镉和天然有机物的去除效果,以及对超滤膜污染控制的影响。结果表明,对于镉超标6倍的原水水样,当PAC和PS投加量分别为30 mg/L和300 $\mu\text{mol/L}$ 、接触时间为60 min时,UV₂₅₄、DOC和镉的去除率分别可达到91.7%、68.2%和92.7%,镉浓度可降至《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的限值(5 $\mu\text{g/L}$)以下;与直接超滤相比,设置PAC/PS预处理工艺后超滤膜比通量提升了50.5%,XDLVO预测模型中胶体污染物-超滤膜相互作用的总界面能降低了75.38%,超滤膜污染减轻。

关键词: 粉末活性炭; 过硫酸盐; 镉; 天然有机物; 超滤; 膜污染

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)01-0064-06

PAC/PS Pretreatment Process for Removal of Cadmium from Water and Control of Ultrafiltration Membrane Fouling

CHANG Xin-qiang^{1,2,3,4}, LIN Tao^{2,3}, CHEN Wei^{2,3}, TAO Hui^{2,3}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450011, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 4. College of Civil Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: Powdered activated carbon coupled with persulfate (PAC/PS) was employed as the pretreatment process of ultrafiltration, and its effects on cadmium and natural organic matter removal in raw water and ultrafiltration membrane fouling control were investigated. For raw water samples in which cadmium exceeded 6 times of the standard value, the removal efficiencies of UV₂₅₄, DOC and cadmium were 91.7%, 68.2% and 92.7% respectively when the contact time was 60 min and the dosage of PAC and PS were 30 mg/L and 300 $\mu\text{mol/L}$, and the cadmium concentration could be reduced to the limitation of 5 $\mu\text{g/L}$ specified in *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006). Compared with direct ultrafiltration, after setting the PAC/PS pretreatment process, the specific flux recovery rate of ultrafiltration membrane was increased by 50.5%, and the total interface interaction energy between

基金项目: 云南省农业基础基金资助项目(2017FG001-086); 国家自然科学基金资助项目(51778208)

通信作者: 林涛 E-mail: hit_lintao@163.com

colloid pollutants and UF membrane predicted by XDLVO model was reduced by 75.38%, indicating that ultrafiltration membrane fouling was alleviated.

Key words: powdered activated carbon; persulfate; cadmium; natural organic matter; ultrafiltration; membrane fouling

超滤(UF)系统由于能够有效截留水体中的颗粒物、胶体、菌类等污染物而被广泛用于饮用水深度处理中^[1]。尽管超滤能够给人们提供优质的饮用水,但其对重金属离子的直接拦截是无效的。在我国,重金属污染饮用水原水的现象时有发生,因此对超滤工艺的改进是十分有必要的,尤其是在水处理设施匮乏的地区。此外,膜污染是缩短超滤膜使用寿命的主要原因。据文献报道,水中的天然有机物(NOM)是造成超滤膜污染的主要因素^[2]。因此,对原水中NOM及重金属离子的去除是提高超滤使用效率和保障饮用水安全的重要措施。

近年来,基于过硫酸盐(PS)的高级氧化技术成为饮用水处理研究的热点^[3]。PS是一种强氧化剂,在水体中易受到过渡金属、光、热、活性炭等介质活化而产生具有强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),该自由基可直接降解或矿化水体中的NOM^[4]。在近中性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 比羟基自由基($\cdot\text{OH}$)具有更高的氧化能力和更长的半衰期,因此在饮用水处理领域具有广阔的应用前景^[5]。粉末活性炭(PAC)是一种典型、高效的水处理剂,在制水过程中常被用于去除一些有机污染物和金属离子,但其对NOM的吸附去除效果有限。鉴于PAC和PS在水处理中的特点,笔者提出将PAC和PS两者联用作为超滤膜的预处理工艺,考察其对原水中NOM和重金属镉的去除效果,同时研究其对膜污染控制的影响和机理。

1 材料与方法

1.1 实验用水及材料

实验用原水取自长江(南京段),其pH值为8.32、浊度为22.8 NTU、 UV_{254} 为0.032 cm^{-1} 、DOC为3.11 mg/L、 SO_4^{2-} 为22.4 mg/L、 $\text{Cd}^{2+}<0.001$ mg/L。实验前,向原水中投加一定质量的硝酸镉配制镉超标6倍的水样($\text{Cd}^{2+}=30$ $\mu\text{g/L}$)。

实验采用直径为63.5 mm的聚醚砜(PES)平板超滤膜,截留分子质量为50 ku。超滤膜使用前经超纯水浸泡,以去除膜表面的污染物。实验用PAC为自制的桉树粉末状活性炭,其粒度为150~250目,比

表面积为465.12 m^2/g ,平均孔径为4.22 nm,碘吸附值为800~950 mg/g,亚甲基蓝吸附值为100~125 mg/g。过硫酸钠、硫代硫酸钠、硝酸镉等试剂均购自上海某公司。

1.2 预处理实验

依次称取不同质量的PAC或(和)PS投加到500 mL锥形瓶中,在避光条件下加入镉超标6倍的原水水样,然后放置在恒温摇床上进行振荡反应,反应完毕后,对水样进行固液分离并取样检测。其中在PAC/PS反应体系中,反应完毕后,迅速向水样内投加过量的硫代硫酸钠以淬灭自由基。

1.3 超滤实验

超滤实验采用死端过滤模式,实验装置主要由氮气瓶、超滤杯、电子天平、笔记本电脑组成。超滤实验在超滤杯内进行,由氮气瓶提供恒压氮气(0.05 MPa)作为驱动气源,电子天平自动记录过滤质量并保存在电脑内。超滤膜使用前用超纯水过滤多次,直至膜通量恒定,此时膜通量为纯水通量(J_0);采用超滤膜过滤实验水样,膜通量记作 J ,则膜比通量为 J/J_0 。超滤实验过程:先过滤220 mL实验水样,然后反冲洗,之后再过滤220 mL实验水样。反冲洗方法:翻转受污染的超滤膜,在0.12 MPa压力下过滤220 mL滤后水进行反洗。

1.4 检测项目与方法

DOC: Multi N/C-3100 总有机碳测定仪; UV_{254} : 紫外-可见分光光度计; 镉: 火焰型原子吸收分光光度计; 超滤膜和胶体污染物的接触角: DSA100 标准接触角测角仪; 超滤膜和胶体污染物的Zeta电位: Surpass TM3 固体表面Zeta电位测定仪。

2 结果与讨论

2.1 PAC吸附效果

2.1.1 PAC对NOM的去除效果

向镉超标6倍的原水中分别投加10、20、30、50 mg/L的PAC,振荡吸附120 min,考察PAC对 UV_{254} 和DOC的去除效果。结果表明,当PAC投加量由10 mg/L增至30 mg/L时,60 min后对 UV_{254} 的去除率由

14.9%升至23.1%,对DOC的去除率由13.6%升至20.2%。继续增加PAC投加量和振荡吸附时间,对 UV_{254} 和DOC去除率的提高幅度有限,原因是PAC对NOM的吸附已达到饱和。实验中对 UV_{254} 和DOC的去除过程有所不同,前20 min对 UV_{254} 的去除速率更快,这是因为水样中的有机物以腐殖质类物质为主^[3],而PAC优先吸附大分子腐殖质类有机物^[6],因此前期对 UV_{254} 的去除率明显高于DOC。综上,PAC吸附法对原水中NOM的去除作用十分有限。

2.1.2 PAC对镉的去除效果

分别向镉超标6倍的原水中投加10、20、30、50 mg/L的PAC,振荡吸附120 min后,PAC对水中镉的去除效果见图1。可知,当PAC投加量由10 mg/L增至30 mg/L时,60 min后对镉的去除率由42.4%提高至76.2%;继续增加PAC投加量,镉去除率的提升有限,这是因为PAC对镉的吸附容量有限,因此从经济角度考虑,PAC投加量宜为30 mg/L。另外,吸附时间对镉的去除也有直接影响,PAC吸附分为两个阶段:快速吸附和缓慢吸附阶段。当投加30 mg/L的PAC时,在前20 min镉去除率由0迅速增至67.4%;在20~60 min期间镉去除率缓慢增至76.2%,继续延长吸附时间,镉去除率基本保持稳定。因此PAC对镉的吸附去除时间宜为60 min。

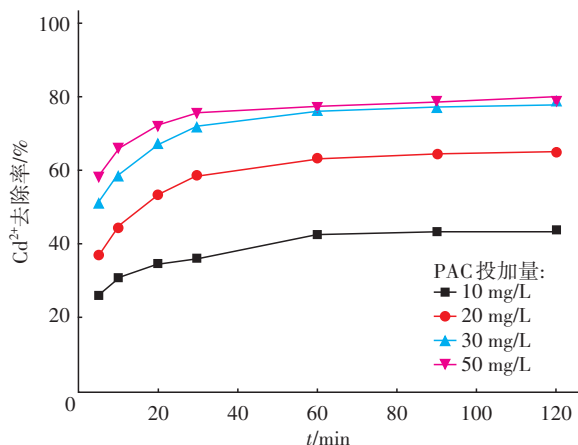


图1 PAC在不同投加量下对镉的去除效果

Fig.1 Removal effect of Cd^{2+} by PAC with different dosages

2.2 PAC/PS预处理效果

2.2.1 PAC投加量对NOM去除的影响

对于镉超标6倍的原水水样,在PS投加量为 $300 \mu\text{mol/L}$ 的条件下,控制PAC投加量分别为0、10、20、30、50 mg/L,考察PAC/PS预处理工艺对 UV_{254}

和DOC的去除效果,结果见图2。

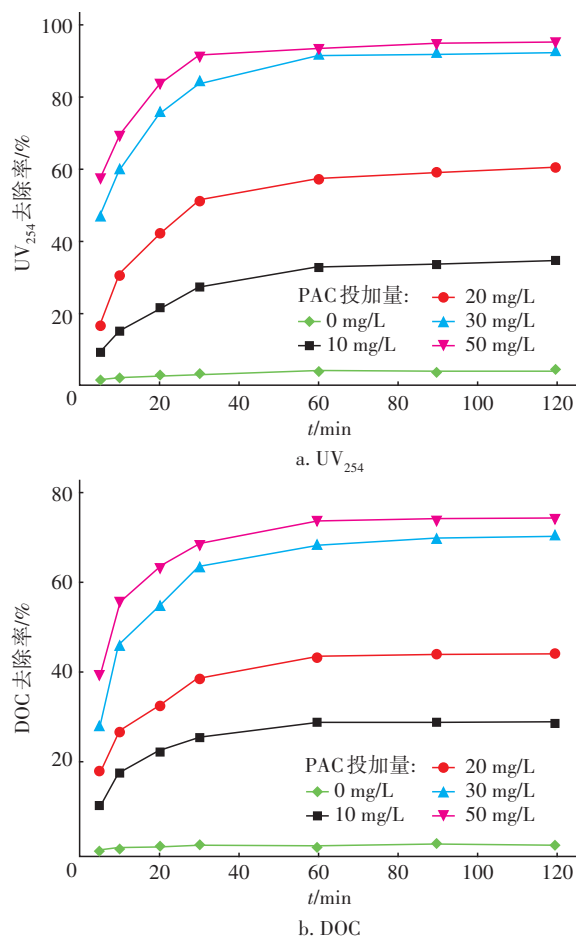


图2 不同PAC投加量下PAC/PS预处理工艺对 UV_{254} 和DOC的去除效果

Fig.2 Removal effects of UV_{254} and DOC in PAC/PS pretreatment process under different PAC dosages

由图2可以看出,当PAC投加量为0时, UV_{254} 和DOC的最大去除率分别为3.9%和1.3%,说明虽然PS具有较强的氧化性,但其直接氧化和矿化NOM的能力很弱,需要通过其激发产物($SO_4^{\cdot-}$)才能发挥有效的氧化作用^[3]。当PAC投加量由10 mg/L增至30 mg/L时,反应60 min后对 UV_{254} 的去除率由32.5%升至91.7%,对DOC的去除率由28.7%升至68.2%。显然,PAC投加量越大,其活化PS的点位就越多,则产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 就越多,对有机物的去除率就越高。与2.1.1节PAC吸附法对NOM的去除效果相比,PAC/PS体系对 UV_{254} 的去除率提高了2.97倍,对DOC的去除率提高了2.38倍,这表明在PAC/PS体系中对有机物的降解主要依靠 $SO_4^{\cdot-}$ 的氧化作用。继续增加PAC投加量时,对 UV_{254} 和DOC的去

除率提高不大,这是因为PS已经几乎被完全消耗,且PAC对有机物的吸附容量有限,故对有机物的去除率增加缓慢。另外,随着PAC投加量的增加,UV₂₅₄去除率的提高幅度大于DOC去除率,这表明SO₄²⁻优先去除不饱和有机物,其次是难降解的有机物^[3]。从图2还可以看出,PAC/PS对NOM的吸附同步氧化去除主要发生在前60 min,60 min后去除率基本稳定,因此处理时间以60 min为宜。

2.2.2 PS投加量对NOM去除的影响

对于镉超标6倍的原水水样,在PAC投加量为30 mg/L的条件下,控制PS投加量分别为100、200、300、400 μmol/L,考察PAC/PS预处理工艺对UV₂₅₄和DOC的去除效果,结果见图3。

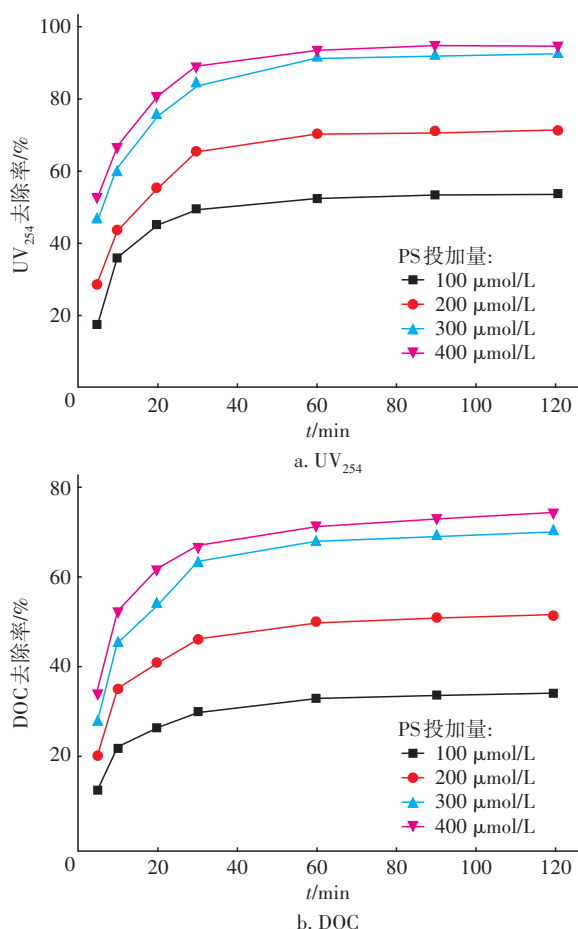


图3 不同PS投加量下PAC/PS预处理工艺对UV₂₅₄和DOC的去除效果

Fig.3 Removal effects of UV₂₅₄ and DOC in PAC/PS pretreatment process under different PS dosages

由图3可知,当PS投加量在100~300 μmol/L范围内增加时,PAC/PS预处理对UV₂₅₄和DOC的去除率增加幅度较大;而当PS投加量>300 μmol/L后,

UV₂₅₄和DOC的去除率增加幅度有限。这是因为PS投加量越高,其被活化所产生的SO₄²⁻量就越多,则越有利于NOM的降解和矿化,但过量的PS会消耗SO₄²⁻。在前20 min,UV₂₅₄和DOC的去除率增加较快,反应60 min后,两者的去除率基本稳定。

2.2.3 PAC投加量对镉去除的影响

为了研究PAC/PS体系的除镉效能,针对镉超标6倍的原水水样,在PS投加量为300 μmol/L的条件下,分别投加0、10、20、30、50 mg/L的PAC,反应120 min后,剩余镉浓度分别为30、13.4、5.6、2.2、1.6 μg/L,对镉的去除率分别为0、55.2%、81.4%、92.7%、94.8%。可知,PAC投加量越高,PAC/PS体系对镉的去除率就越高。当仅投加PS时,对镉没有去除作用;当PAC投加量由10 mg/L增至30 mg/L时,对镉的去除率提高了37.5%,这表明镉主要依靠PAC的吸附来去除,此时剩余镉浓度为2.2 μg/L,低于国家《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的限值;继续增加PAC投加量,对镉的去除率增加不明显。从经济角度考虑,PAC/PS体系去除镉的最佳PAC投加量为30 mg/L。结合我国镉污染实际情况,在突发性镉污染条件下,采用PAC吸附去除低浓度的镉是有效的,因此PAC/PS预处理工艺可作为净化镉超标水源水的应急措施。

2.2.4 PS投加量对镉去除的影响

为了研究PS对PAC/PS体系除镉的提升效能,针对镉超标6倍的原水水样,在PAC投加量为30 mg/L的条件下,分别投加100、200、300、400 μmol/L的PS,反应60 min后,剩余镉浓度分别为6.5、5.1、2.2、2.0 μg/L,对镉的去除率分别为78.5%、83.1%、92.7%、93.2%。可知,镉去除率随着PS投加量的增加而增大,这是因为,PS投加量越大,产生的SO₄²⁻越多,则氧化分解或矿化PAC表面所吸附的NOM就越多,从而疏通了PAC内部的孔隙和通道,提高了对镉和有机物-镉络合物的吸附^[7];此外,PAC受到强氧化剂氧化时,其表面含氧官能团会增加,从而可提高PAC的催化活性和吸附性能^[7]。

2.3 超滤效果

分别采用PAC和PAC/PS预处理镉超标6倍的原水水样,并对预处理前后的水样进行超滤处理,在确保超滤膜没有破损的前提下计算膜比通量,结果如图4所示。对于预处理后的水样,超滤时膜比通量下降速率明显减缓,其中PAC/PS预处理体系的

膜比通量下降速率最缓慢,与直接过滤含镉原水相比,其最终的膜比通量提高了50.5%。这是因为经过预处理后水样中的NOM被有效去除,超滤膜表面的滤饼层变得疏松,增加了其透水性能,从而增大了膜通量。值得注意的是,经过反冲洗后,PAC/PS预处理体系的初始膜比通量是未经预处理的1.15倍,这表明经过有效的预处理,不仅可以缓解膜表面的可逆污染,也可以有效缓解不可逆污染。

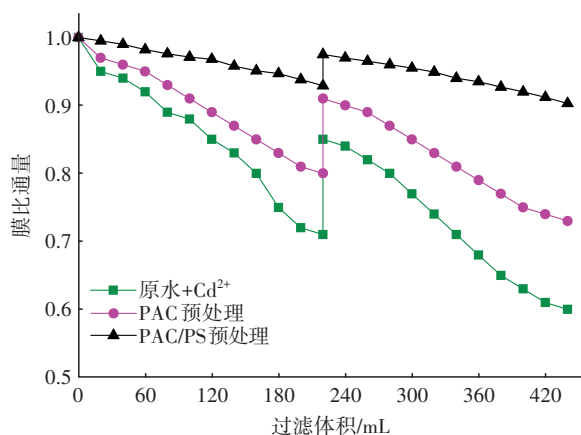


图4 超滤膜比通量的变化

Fig. 4 Change of UF membrane specific flux

2.4 超滤膜污染预测

2.4.1 超滤膜和胶体污染物的表面特性

洁净 PES 超滤膜和不同水样中胶体污染物的 Zeta 电位及接触角测定结果见表 1, 其中, 污染物 1 是镉超标 6 倍水样中的胶体污染物, 污染物 2 是镉超标 6 倍水样经 PAC 预处理后水样中的胶体污染物, 污染物 3 是镉超标 6 倍水样经 PAC/PS 预处理后水样中的胶体污染物。

表1 超滤膜和胶体污染物的接触角及 Zeta 电位

Tab.1 Contact angle and Zeta potential of UF membrane and colloid pollutants

项 目	Zeta 电位/ mV	接触角/(°)		
		超纯水	甘油	二碘甲烷
超滤膜	-29.6	76.4	58.5	40.8
污染物 1	-12.7	74.8	60.2	57.5
污染物 2	-10.3	69.6	64.5	60.7
污染物 3	-13.5	53.4	75.2	63.1

由表 1 可知, PES 超滤膜属于疏水性膜, 容易吸附疏水性有机污染物。污染物 2 的纯水接触角比污染物 1 的要小, 经 PAC 预处理后, 水样中的胶体污染物疏水性减弱, 说明 PAC 优先吸附疏水性物质。经

PAC/PS 预处理后, 水样中胶体污染物的 Zeta 电位绝对值增大, 这是因为水样中的有机物被 SO_4^{2-} 氧化分解, 导致带负电的官能团增多。污染物 3 的纯水接触角比污染物 1 降低了 21.4° , 表明经 PAC/PS 预处理后, 水样中的亲水性物质增多, 疏水性物质被降解和吸附, 从而降低了有机物黏聚在膜表面的几率。

2.4.2 超滤膜和胶体污染物的表面自由能

基于 XDLVO 理论模型^[8], 超滤膜和胶体污染物的表面自由能 (ΔG) 由非极性作用 (LW)、极性作用 (AB) 和静电作用 (EL) 三部分组成, 计算结果见表 2。因 EL 值太小, 在表面自由能计算中常忽略不计^[9]。由表 2 可知, 污染物 1 的负向总表面自由能 ($\Delta G_{y_0}^{\text{TOT}}$) 最大, 这表明其更容易黏附于膜表面; 经过预处理后, LW 的表面张力 γ^{LW} 和 AB 的酸性表面张力 (γ^+) 降低, 而碱性表面张力 (γ^-) 增加, 这表明电子供体大幅度增大, 使得污染物变得更具有亲水性^[9]。与污染物 2 相比, 经 PAC/PS 预处理后的总表面自由能降低幅度最大, 则其黏附性能最低。

表2 超滤膜和胶体污染物的理化性能和界面自由能

Tab.2 Physicochemical properties and surface free energies of UF membrane and colloid pollutants

项目	mJ·m ⁻²							
	γ^{LW}	γ^-	γ^+	γ^{AB}	γ^{TOT}	$\Delta G_{y_0}^{\text{LW}}$	$\Delta G_{y_0}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{y_0}^{\text{TOT}}$
超滤膜	39.21	4.17	1.15	4.38	43.58	-5.07	-47.86	-52.93
污染物 1	30.01	6.84	2.01	7.41	37.43	-1.31	-35.37	-36.68
污染物 2	28.17	15.00	0.88	7.28	35.46	-0.82	-19.34	-20.16
污染物 3	26.79	53.49	0.35	8.68	35.48	-0.51	40.36	39.85

2.4.3 超滤膜和胶体污染物界面相互作用能

为了更好地理解预处理前后水样中的胶体污染物与超滤膜之间作用能的变化关系, 将实测的超滤膜与胶体污染物相关表面能参数代入界面能计算框架内, 可得到水样内胶体污染物-超滤膜之间的界面相互作用能, 计算结果见表 3。可知, 胶体污染物-超滤膜之间的相互作用能为负值, 表明胶体污染物能够吸附在膜表面上。极性作用能 $\Delta G_{\text{mic}}^{\text{AB}}$ 所占比最大, 说明对膜污染的贡献主要以极性作用为主, 非极性作用次之。未经预处理的水样中胶体污染物与膜的总界面相互作用能 $\Delta G_{\text{mic}}^{\text{TOT}}$ 最高, 则该

污染物更易吸附于膜表面。经PAC和PAC/PS预处理后,胶体污染物与膜的总界面相互作用能均有降低,证明预处理可缓解膜污染。与未经预处理的水样相比,经PAC/PS预处理后水样中胶体污染物与膜的 $\Delta G_{\text{mlc}}^{\text{TOT}}$ 降低了75.38%,此降低幅度是PAC预处理的4.46倍,这表明在降解NOM方面高级氧化起主导作用,而PAC预处理对缓解膜污染能力有限,从而验证了PAC/PS耦合体系更有利于缓解膜污染。

表3 水样中胶体污染物-超滤膜之间的界面相互作用能

Tab.3 Interface interaction energy between colloid pollutants and UF membrane in water samples

$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

项 目	$\Delta G_{\text{mlc}}^{\text{LW}}$	$\Delta G_{\text{mlc}}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{\text{mlc}}^{\text{EL}}$	$\Delta G_{\text{mlc}}^{\text{TOT}}$
污染物1与膜	-2.58	-41.22	-0.59	-44.39
污染物2与膜	-2.03	-34.08	-0.78	-36.89
污染物3与膜	-1.61	-8.79	-0.53	-10.93

注: m、l、c分别代表膜、水溶液、胶体污染物。

3 结论

① 在PAC预处理体系中,当PAC投加量为30 mg/L、预处理时间为60 min时,对镉、 UV_{254} 和DOC的去除率分别为76.2%、23.1%和20.2%。而在PAC/PS预处理体系中,当PS和PAC投加量分别为300 $\mu\text{mol/L}$ 和30 mg/L时,对镉的去除率增至92.7%,残留镉浓度为2.2 $\mu\text{g/L}$,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)要求;此外PS的加入也大幅度提高了对NOM的去除效果,对 UV_{254} 和DOC的去除率分别提高了2.97和2.38倍。

② PAC/PS预处理体系的膜比通量显著高于PAC预处理体系和直接超滤体系,相比直接超滤膜超标6倍的原水,设置PAC/PS预处理可使膜比通量提升50.5%,提高了超滤膜的运行稳定性。

③ 经XDLVO理论模型预测,PAC/PS预处理体系是通过增加胶体污染物亲水性,降低胶体污染物-超滤膜界面相互作用能来减缓膜污染,其胶体污染物接触角由74.8°降到53.4°,胶体污染物-超滤膜相互作用的总界面能降低了75.38%。

参考文献:

[1] ALVAREZ-ARROYO R, ROJAS-SERRANO F, GARRALON G, *et al.* Evaluation of drinking water quality produced by ultrafiltration membranes in

distribution systems [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 56(13): 3447-3455.

- [2] ZHANG R, LIU Y, HE M, *et al.* Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(21):5888-5924.
- [3] CHANG X, LIN T, CHEN W, *et al.* A new perspective of membrane fouling control by ultraviolet synergic ferrous iron catalytic persulfate [UV/Fe(II)/PS] as pretreatment prior to ultrafiltration[J]. Science of the Total Environment, 2020, 737: 139711.
- [4] OH W D, DONG Z, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 169-201.
- [5] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 224: 10-16.
- [6] SCHMIT K H, WELLS M J M. Preferential adsorption of fluorescing fulvic and humic acid components on activated carbon using flow field-flow fractionation analysis [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4(1): 75-84.
- [7] RANGEL-MENDEZ J R, STREAT M. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH [J]. Water Research, 2002, 36(5): 1244-1252.
- [8] BRANT J A, CHILDRESS A E. Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetics [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 203 (1/2): 257-273.
- [9] SUBHI N, VERLIEFDE A R D, CHEN V, *et al.* Assessment of physicochemical interactions in hollow fibre ultrafiltration membrane by contact angle analysis [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 403/404: 32-40.

作者简介:常新强(1984—),男,河南商丘人,博士,讲师,研究方向为水处理理论与技术。

E-mail:cxq2020@hotmail.com

收稿日期:2020-09-08

修回日期:2020-10-22

(编辑:刘贵春)