



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 70611
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 24 09 1986

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 C 11/02

(21) Patenttihakemus — Patentansökning 812932
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 21.09.81
(23) Alkuperäisyyspäivä — Giltighetsdag 21.09.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 11.04.82
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 06.06.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuolkeus — Begärd prioritet 10.10.80

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3038241.3
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Mascheroderweg 1,
3300 Braunschweig, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Annegret Haars, Göttingen, Aloys Hüttermann, Göttingen, Saksan liitto-
tasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Heinänen Ab
- (54) Menetelmä ligniinisulfonaattien saostamiseksi sulfiittijäteliemestä -
Förfarande för utfällning av ligninsulfonater ur en sulfitavlut
- (57) Tiivistelmä

Menetelmässä ligniinisulfonaattien saostamiseksi sulfiitti-
jäteliemistä saadaan polykationilisäyksellä aikaan komplek-
sisakka. Jotta saostusaine voidaan regeneroida ja käyttää
uudelleen, käytetään polyimiinejä, joilla on pienempi polaa-
risuus kuin polyetylenei-imiinillä, sillä tällöin kompleksi-
sakka on alkaliliukoinen ja polyimiini voidaan ottaa talteen
orgaanisilla liuottimilla uutamalla. Samalla ligniinisul-
fonaatti saadaan talteen puhtaana konsentroituneena tuotte-
na.

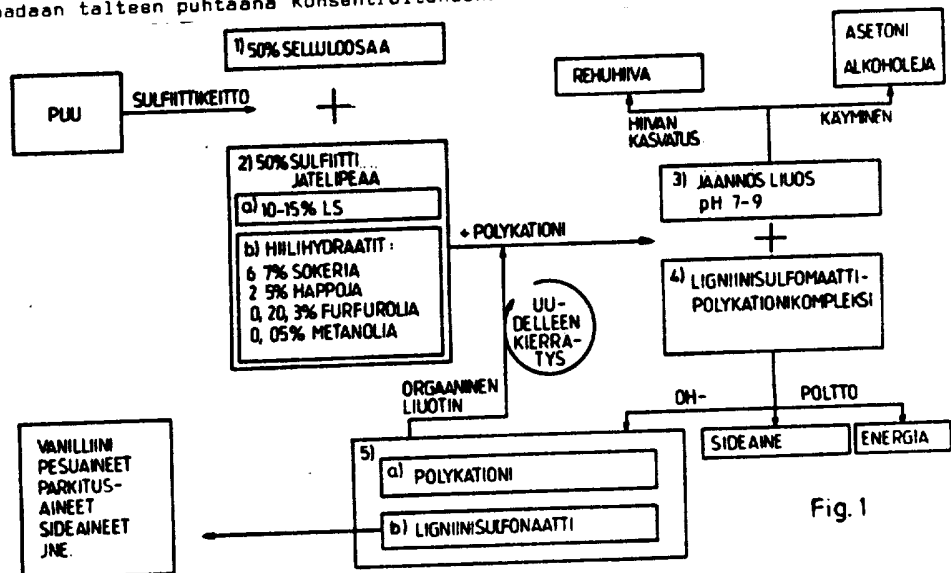


Fig. 1

(57) Sammandrag

Vid förfarandet för utfällning av ligninsulfonat från sulfitelutten uppstår en fällningskomplex genom tillsats av polykationer. För att kunna regenerera och återanvända utfällningsmedlet använder man som polykationer polyiminier, som har en mindre polaritet än polyetylenamin, för då är fällningskomplexen alkalilöslig och polyiminien kan tillvaratagas genom extrahering med organiska lösningsmedel. Samtidigt uppstår en ren, koncentrerad ligninsulfonatprodukt.

MENETELMÄ LIGNIINISULFONAATTIEN SAOSTAMISEKSI SULFIITTI-
JÄTELIEMESTÄ - FÖRFARANDE FÖR UTFÄLLNING AV LIGNINSULFO-
NATER UR EN SULFITAVLUT

Keksintö koskee menetelmää ligniinisulfonaattien saostami-
seksi sulfiittijäteliemestä, jossa menetelmässä jäteliemeen
lisätään polykationeja, jotka aikaansaavat kompleksisaostuman.

Julkaisussa Chemical Abstracts 1976, Vol. 85, s. 287, no.
181960 mainitaan ligniinisulfonaatin saostaminen sulfiit-
tijätelipeästä lisäämällä siihen kvaternäärisiä ammonium-
suoloja, kuten poly(N-N-dimetyyliksyleeniammoniumklori-
dia). Näin syntyy veteenliukenematon sakka, jolle ei
mainita mitään käyttötarkoitusta. Myöskään ei kuvata
saostusaineen talteenottoa eikä puhtaan ligniinisulfonaat-
in erottamista. Menetelmän käyttö ei ole mielekästä kal-
liin saostusaineen vuoksi.

Sulfiittimenetelmässä toimivissa sellutehtaissa saadaan
vain noin puolet käytetystä puusta talteen selluloosan
muodossa ja loppu siirtyy vesipitoiseen keittohappoon
(jota virheellisesti nimitetään sulfiittijätelipeäksi).
Saksan Liittotasavallassa liuotetaan puunkeitossa vuo-
sittain noin 400 000 t ligniiniä. Yhtä absoluuttisen
kuivaa selluloosatonna kohti lasketaan keskimäärin noin
 10 m^3 sulfiittijätelipeää (väkevöity lipeä ja huuhtelu-
lipeät). Suurin osa näistä jätelipeistä virtaa vesistöi-
hin käyttämättöminä aiheuttaen huomattavaa jätevesikuor-
mitusta. Keittolipeän sisältämä ligniinisulfonaatti muo-
dostaa lähes koko KHK-kuorman, joka on $410 \text{ kg O}_2/\text{t}$ abso-
luuttisen kuivaa selluloosaa. Keittolipeän BHK₅-arvo,
joka tähän asti on ollut vesimaksulain mukaisena maksu-
perusteena, on sitä vastoin $76 \text{ kg O}_2/\text{t}$ eli matalampi,
mutta kuitenkin tarvitaan kallis fysikaalisen, kemialli-
sen ja biologisen jätevedenkäsittelyn yhdistelmä, jotta

saavutetaan teollisuusjätevesille määritetty lainmukainen maksimaalinen BHK₅-arvo, joka on 30-50 mg O₂/l vuorokaudessa. Kunhan vesitalouslain 4. uudistus on käsitelty loppuun, astuu voimaan vaatimus, joka vaikeuttaa sulfiittiselluloosatehtaiden jätevesitilannetta entisestään, sillä tällöin laskentaperusteeksi tulee KHK eikä BHK, joka tähän asti on ollut perusteena.

Näistä syistä poltettiin jo vuonna 1966 kaikkiaan 294 585 tonnista absoluuttisen kuivaa sulfiittijäteliipeä 257 631 t (n. 87 %, Jahresbericht der Zellstoff- und Papierindustrie, 1966). Tuolloisella tekniikalla on mahdollista katkaista noin 98 % sulfiittiselluloosalaitoksen kokonaiskuormasta ja johtaa se haihdutuslaitokseen. Tällä menetelmällä väkevöidään 10-15-prosenttinen liuos syöpymättömissä haihduttimissa 50-60-prosenttiseksi liuokseksi. Tällöin kuitenkin höyrystyy mukana haihtuvia aineita. Näin ollen on tiivistynyt höyry epäpuhdasta ja aiheuttaa kuormitusta tähän jätevesiosaan. Tämä palautuskuormitus on hyvissä käyttöolosuhteissa noin 8-18 % alkuperäisestä keittoliuoskuormituksesta. Vaikka palautuskuormituksen aiheuttamaa puhdistusasteen huononemista ei otettaisikaan huomioon, jää polttoprosessin energiatase epäsuotuisaksi, koska siitä energiasta, joka saadaan kiinteään sulfiittijäteliipeen poltosta talteen, joudutaan 20-50 % käyttämään haihdutusprosessissa.

Saksan Liittotasavallassa pääasiassa kysyttyä tulevassa Ca-sulfiittimenetelmässä ei jäteliipeen poltto johda liipeän regenerointiin, sillä koko rikkimäärä siirtyy tuhkaan eli muuttuu kalsiumsulfaatiksi (kipsiksi). Uudenaikaisessa Mg-sulfiittimenetelmässä on liipeän regenerointitilanne se, että 80 % magnesiumista ja 70 % rikistä voidaan ottaa talteen. Kaikki muut sulfiittijäteliipeiden hävittämistä tai hyödyntämismenetelmät, kuten

- a) jätelipeän sisältämän sokerin (heksoosit) käyttäminen etyylialkoholiksi,
- b) pentoosien ja heksoosien käyttäminen valkuaisainepitoisiksi ravinto- ja rehuhiivoiksi,
- c) butanolin ja asetonin käyttäminen butylogeenisillä bakteereilla,
- d) furfurolin valmistus hydrolysoimalla pentosaanit korkeammassa lämpötiloissa,
- e) jätelipeiden sisältämien ligniinisulfonaattien hapetus vanilliiniksi,
- f) väkevöidyn sulfiittijätelipeän puhdistus (ks. tuonnempana) ja ligniinisulfonaatin käyttö lisäaineena pesuaineissa, parkitusaineena tai lastulevyteollisuudessa,
- g) sulfiittijätelipeän saostaminen poltetulla kalkilla kolmivaiheisella menetelmällä niin, että lopuksi saadaan pH-arvoksi 12 (Marathon-Verfahren, C.G. Howard).

ovat joko epätaloudellisia (a-g), eivät vielä suurteknisesti sovellettavissa (c + g) tai kuluttavat vain vähäpätöisen osuuden saostuvasta sulfiittijätelipeästä (e).

Puhtaan ligniinisulfonaatin valmistamiseksi, jota tarvitaan esim. menetelmässä f, on tähän mennessä ollut käytettävissä vain kalliita ja monimutkaisia menetelmiä, jotka eivät osittain vielä ole suurteknisesti käyttökelpoisia, kuten

- a) ultrasuodatus,
- b) dialyysi,
- c) elektroforeesi,
- d) ionien erotus,
- e) ligniinisulfonaattisuolojen saostus alkoholiin,
- f) suurimolekyylisen ligniinisulfonaatin saostus amiineilla, kuten 4,4'-bis(p-dimetyyliaminodifenyyli)metaanilla,
- g) ligniinisulfonihappojen uutto pitkäketjuisilla alifaattisilla amiineilla amyylialkoholissa tai trioktyyli-

- amiinilla kloroformissa,
- h) saostus erilaisilla pitkäketjuisilla, substituoiduilla kvaternäärillä ammoniumsuoloilla tai
 - i) ligniinisulfonaattien adsorptio taskuravuista saatuun kitiiniin (U.S.A.:n patentti no. 3 297 676).

Tämän keksinnön tarkoituksena on ollut kehittää edellä kuvatun kaltaista menetelmää siten, että saostusaine voidaan regeneroida ja näin ollen ottaa uudelleen käyttöön. Täten keksinnön tarkoituksena on myös saada ligniinisulfonaatti talteen puhtaana konsentroituneena tuotteena.

Tämä saavutetaan keksimön mukaisesti sillä, että ligniinisulfonaattien saostus suoritetaan käyttäen polykationeina alhaisen polaarisuuden omaavia polyimiinejä, joilla on pienempi polaarisuus kuin polyetyleni-imiinillä, sellaisessa määrin, että tuloksena on oleellisesti täydellinen saostuminen, että saostuma erotetaan, että erotettu saostuma liuotetaan alkaliin ja että polyimiini otetaan talteen saadusta alkaliliuoksesta orgaanisella liuottimella uutamalla. Keksintö lähtee siis ajatuksesta, että ligniinisulfonaatti saostetaan sulfiittijätelipeästä tietyllä kationilla, nimittäin polyimiinillä, spesifisesti ja kvantitatiivisesti. Näin saatu suolaomainen kompleksisakka laskeutuu lyhyen ajan kuluessa tiiviiksi kerrokseksi, joka voidaan dekantoida eroon pinnalle kertyneestä nesteestä, ja josta jäännösvesi voidaan poistaa puristamalla tai sentrifugoimalla. Keksinnön mukainen menetelmä sisältää useita etuja. Niinpä sulfiittijätelipeä voidaan käyttää edelleen sellaisenaan keitosta tullessa ilman jatkokäsittelyä, kuten sakeutusta. Saostus on ligniinisulfonaatille spesifinen, ja näin ollen ligniinisulfonaatti saostuu puhtaana tuotteena, kun polyimiini poistetaan uudelleen käytettäväksi. Ligniinisulfonaatin saostuminen tapahtuu useimmista sulfiittijätelipeistä kvantitatiivisesti, ja näin jäännöksen KHK-arvo on huomattavasti pienempi kuin lähtöliuoksen. Saostusainetta ei tarvitse käyttää ylimäärin, kuten muuten yleensä on laita, ja tästä syystä sakan yläpuolelle jäävän liuoksen pH on noin 8 ja siis biologisen jatkokäsittelyn kannalta sopiva. Lisäksi menetelmä on käyttökelpoinen usei-

den sulfiittijätelipeätyyppien käsittelyssä, sillä saostus on riippumaton käytetyn puun laadusta (pyökki tai kuusi) sekä keittomenetelmästä (esim. Ca- tai Mg-bisulfiittimenetelmä). Menetelmä on edullinen, koska polyimiini saadaan talteen kvantitatiivisesti. Ligniinisulfonaatti saostuu lopuksi niin konsentroituneessa muodossa, että se voidaan sellaisenaan käyttää polttomenetelmässä tai muihin tarkoituksiin. Koko saostus suoritetaan ilman energiantuontia.

Polyimiineinä voidaan käyttää esim. polypropyleeni-imiiniä ja/tai korkeampia polyimiinihomologeja. Tärkeätä on se, että käytetään sellaisia polyimiinejä, joiden polaarisuus on pieni. Polaarisuuden pitää olla pienempi kuin polyetylenei-imiinin polaarisuus. Koska polyimiiniä ei käytetä ylimäärin, ei sitä myöskään ole läsnä jäännöksessä, ja tämä on edullista. Näin ollen jäännöstä voidaan jatkokäsitellä järkevästi.

Sakka voidaan liuottaa alkalisiin vesiliuoksiin, kuten natriumhydroksidiin tai kaliumhydroksidiin. Tämän jälkeen alkalinen liuos uutetaan orgaanisella liuottimella neste-nesteuuton periaatteella. Tällöin polyimiini siirtyy orgaaniseen faasiin ja ligniinisulfonaatti vesifaasiin.

Polyimiinin talteenottomahdollisuuksia on olemassa useita. On esim. mahdollista ottaa orgaaniseen liuottimeen liuenut polyimiini talteen haihduttamalla liuotin pois. On myös mahdollista ottaa talteen orgaaniseen liuottimeen liuotettu polyimiini uuttamalla happamalla vesiliuoksella neste-nesteuuton periaatteella. Sitten polyimiini voidaan käyttää vesiliuoksessa välittömästi saostukseen.

Kompleksisakan yläpuolelle jäävää jäännösliuosta voidaan käyttää hiivanvalmistuksessa, käymistarkoituksiin tai yksisoluproteiinien valmistukseen.

Voidaan havaita, että kompleksisakka soveltuu moniin käyttötarkoituksiin, kuten kaaviosta 1 näkyy:

- a) kompleksisakka liuotetaan alkaliin ja polykationi otetaan talteen orgaaniseen liuottimeen uuttamalla. Näin puhtaassa muodossa saatu alkaliligniinisulfonaatti voidaan käyttää edellä kuvatuilla tavoilla tai sitä voidaan käyttää lastulevyjen entsyymaattisessa liimauksessa.
- b) Kompleksisakkaa ei liuoteta, vaan se käytetään sellaisenaan esim. lastulevynvalmistuksessa.
- c) Kompleksisakka voidaan polttaa, jos saostuneen ligniinisulfonaatin määrä ylittää taloudellisten käyttömahdollisuuksien summan.

Keksinnön mukaista menetelmää ja sillä saavutettuja etuja valaistaan seuraavilla esimerkeillä, joissa ligniinisulfonaatti saostetaan erilaisista sulfiittijäteliemistä.

1. Erilaisten ligniinisulfonaattien saostus polypropyleeni-imiinillä (PPI)

Erilaiset teknisten ligniinisulfonaattien 5 % vesiliuokset (polyanionit), joiden pH oli säädetty suolahapolla arvoon 3,0, saostettiin huoneen lämpötilassa polypropyleeni-imiinin (polykationi) 3,6 % vesiliuoksen kanssa ravistelemalla. Kun sakkoja (=sympleksit) laskeutumisen jälkeen sentrifugoitiin 60 minuuttia nopeudella $200 \times g$, oli niiden vesipitoisuus 60 % (määritetty kuivaamalla CaCl_2 :lla, kunnes saavutettiin vakiopaino). Sakkojen yläpuolelle jääneet jäännösluokset dekantoiitiin erilleen, niiden pH-arvot mitattiin, ne laimennettiin tislattulla vedellä suhteessa 1:1000 ja mitattiin optiset tiheydet aallonpituudella 280 nm. Ligniinisulfonaateilla on karakteristinen absorptiomaksimi kohdassa 280 nm, ja tästä syystä käytetään tätä aallonpituutta liuosten ligniinipitoisuusmäärittämisessä.

Mittaustulokset Na.LS:n ja Ca.LS:n (5 %) saostuksesta polypropyleeni-imiinillä (3,6 %) on esitetty kuvassa 2. Ylemmässä käyrässä on esitetty mitatut pH-arvot. Alemmassa laskevassa käyrässä on ilmoitettu se ainemäärä prosentteina (280 nm), jonka jäännösluos (Ü) sisältää.

Katkoviiva helpottaa jäännösliuoksen pH-arvon lukemista siinä kohdassa, jossa saostuminen on tapahtunut maksimaalisesti (=käyrän alin piste). Siitä ilmenee, että 1 paino-osa polypropyleeni-imiiniä (PPI) saostaa 8 paino-osaa natriumligniinisulfonaattia, kun jäännösliuoksen pH on 8,3. Aallonpituudella 280 nm absorboivasta aineesta (ligniinisulfonaatti) saostui 85 %. Kalsiumligniinisulfonaatin saostuksessa saatiin yhtä edullinen saostussuhde: jäännösliuoksen pH:n ollessa 8,9 saostui 81 % ligniinisulfonaatista. Painosuhte PPI:Ca-LS oli 1:8.

Kuten kuvasta 2 voidaan havaita, ei polykationia pitäisi käyttää ylimäärin, koska ylimäärä liuottaa sakkaa (jäännösliuoksen hapenkulutusarvo nousee).

Ligniinisulfonihapon (LS, 5 %) saostuminen polypropyleeni-imiinillä (PPI, 3,6 %) eri lämpötiloissa ilmenee seuraavassa taulukossa. Luvut ilmaisevat, kuinka monta prosenttia aallonpituudella 280 absorboivasta aineesta saostuu tietyllä painosuhteella PPI/LS.

T °C	PPI : LS = 1 : x			
	x=28	x=14	x=9	x=7
25	27	37	89	85
37	27	58	83	79
60	38	66	84	85
80	55	78	89	86

Taulukosta ilmenee, ettei lämpötilan kohoaminen 80°C :een vaikuta saostumiseen epäedullisesti: Mitä korkeampi saostuslämpötila on, sitä vähemmän PPI:tä tarvitaan sympleksinmuodostuksessa.

2. Saostusaineen talteenotto sakasta (PPI-LS-sympleksi)

1 osa PPI-LS-sympleksiä liuotettiin 1 osaan 1N natriumhydroksiliuosta huoneen lämpötilassa ravistellen. (Sakan liukenevuus natriumhydroksidiliuokseen absoluuttisen kuivan sympleksin mukaan on seuraava: absoluuttisen kuiva sympleksi : 1N NaOH = 1 : 2,5.) PPI otettiin talteen tästä liuoksesta ravistelemalla kolme kertaa tilavuudella diklooribentseeniä tai dikloorimetaania, haihduttamalla kuiviin ja sen jälkeen liuottamalla jäännös 1 osaan vettä, jolloin saatiin uudestaan liuos, jolla ligniinisulfonaatti voitiin saostaa.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä ligniinisulfonaattien saostamiseksi sulfiittijäteliemestä, jossa menetelmässä jäteliemeen lisätään polykationeja, jotka aikaansaavat kompleksisaostuman, t u n n e t t u siitä, että saostus suoritetaan käyttäen polykationeina alhaisen polaarisuuden omaavia polyimiinejä, joilla on pienempi polaarisuus kuin polyetylenei-imiinillä, sellaisessa määrin, että tuloksena on oleellisesti täydellinen saostuminen, että saostuma erotetaan, että erotettu saostuma liuotetaan alkaliin ja että polyimiini otetaan talteen saadusta alkaliliuoksesta orgaanisella liuottimella uuttamalla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyimiininä käytetään polypropyleeni-imiiniä ja/tai korkeampaa polyimiinihomologia.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostuma liuotetaan alkaliseen vesiliuokseen, kuten natriumhydroksidin, kaliumhydroksidin tai kalsiumhydroksidin vesiliuokseen.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkaliliuosta uutetaan orgaanisella liuottimella neste-nesteuuton periaatteella, jolloin polyimiini siirtyy orgaaniseen faasiin ja ligniinisulfonaatti vesifaasiin.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisena liuottimena käytetään kloroformia, dikloorimetaania tai diklooribentseeniä.
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaniseen liuottimeen liuennut polyimiini otetaan talteen poistamalla liuotin haihduttamalla.
7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaniseen liuottimeen liuennut polyimiini

ni otetaan talteen uuttamalla se happamaan vesiliuokseen neste-nesteuuton periaatteella.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että polyimiini käytetään saostustarkoitukseen vesi-
pitoiseen liuokseen liuotettuna.

9. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että kompleksisaostuman yläpuolelle jäävää jäännös-
liuosta käytetään hiivankasvatukseen, käymisliuoksena tai yksi-
soluproteiinien valmistukseen.

PATENTKRAV

1. Förfarande för utfällning av ligninsulfonater ur en sulfitavlut, i vilket förfarande till avluten tilläggs polykationer, vilka bildar ett fällningskomplex, k ä n n e t e c k n a t därav, att utfällningen utföres genom att använda som polykatjoner polyiminer med en låg polaritet, som är mindre än polariteten hos polyetylenimin, i en sådan mängd att en väsentligt fullkomlig utfällning uppnås, att fällningskomplexet upplöses i alkali och att polyimin återvinnes från den erhållna alkalilösningen genom extraktion med ett organiskt lösningsmedel.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man som polyimin använder polypropylenimin och/eller högre homolog polyimin.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att fällningen upplöses i en alkalisk vattenlösning, exempelvis i en vattenlösning av natriumhydroxid, kaliumhydroxid eller kalciumhydroxid.

4. Förfarande enligt något av patentkrav 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den alkaliska lösningen extraheras med ett organiskt lösningsmedel enligt principen för vätske-vätske-extraktion, varvid polyimin övergår till den organiska fasen och ligninsulfonattet till vattenfasen.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man som ett organiskt lösningsmedel använder kloroform, diklormetan eller diklorbensen.

6. Förfarande enligt något av patentkrav 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den i det organiska lösningsmedlet upplösta polyimin återvinnes genom förångning av lösningsmedlet.

7. Förfarande enligt något av patentkrav 1-5, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att den i det organiska lösningsmedlet upplösta
polyiminen återvinnes genom extraktion enligt principen för väts-
ke-vätske-extraktion med en sur vattenlösning.

8. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 7, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att polyiminen som är löst i en vattenhaltig lös-
ning, användes för utfällning.

9. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att den över fällningskomplexet befintliga överlig-
gande vätskan användes för jästillverkning, förjäsning eller
alstring av enkelproteiner.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patentijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 60 874 (C 07 G 1/00).
USA(US) 3 697 497 (C 07 G 1/00).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Chemical Abstracts, vol. 92, 1980,
nro 8022d, nro 25458k.

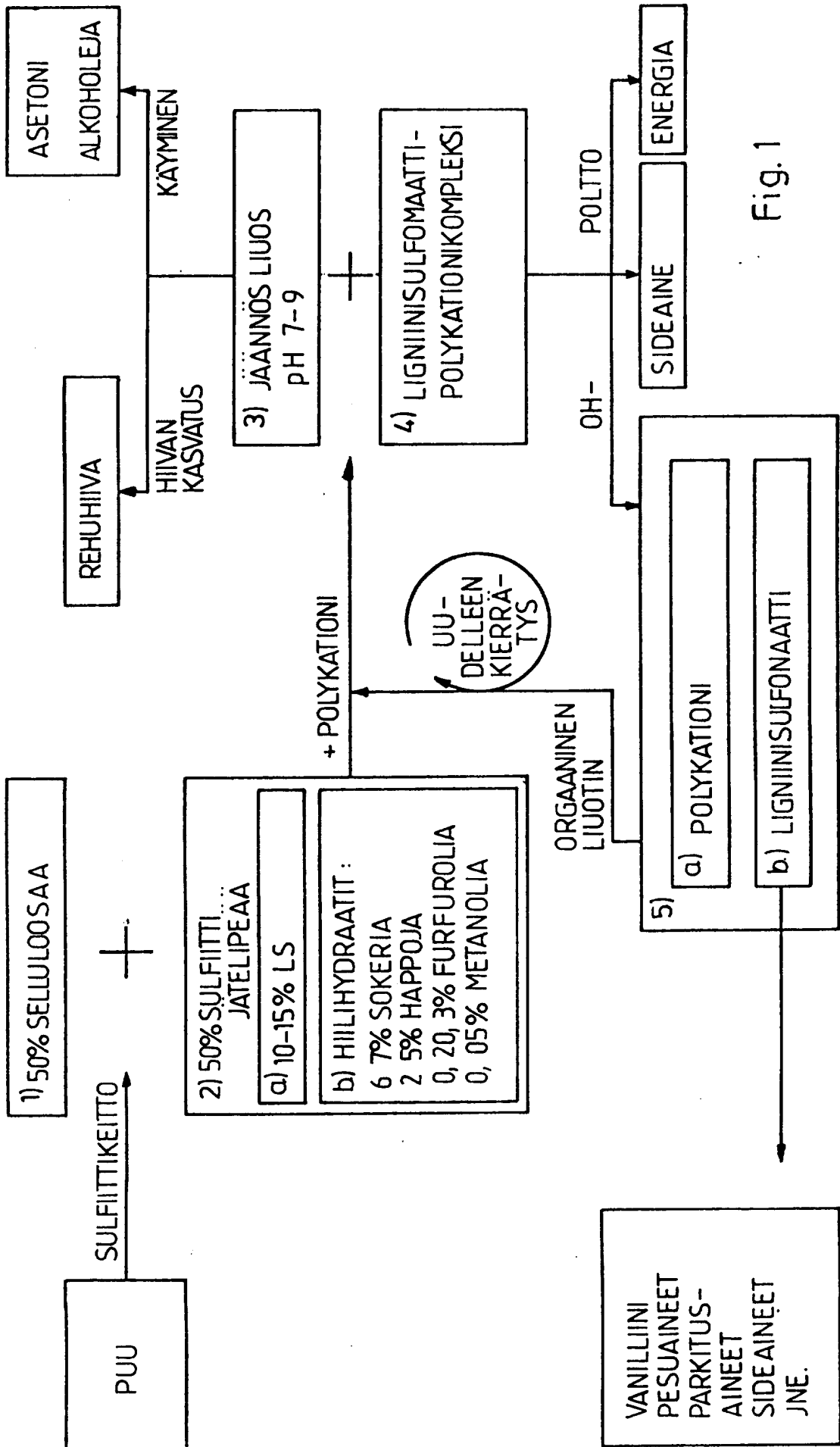


Fig. 2

