

I. Soljačić, T. Pušić*

UTJECAJ EKOLOGIJE NA RAZVOJ I PRIMJENU OTAPALA ZA KEMIJSKO ČIŠĆENJE

UDK 504:661.18
PRIMLJENO: 19.10.2011.
PRIHVAĆENO: 2.5.2012.

SAŽETAK: U prvom razdoblju razvoja kemijskog čišćenja ekologiji se nije pridavala nikakva važnost. Tek krajem 19. stoljeća uvode se benzinski sapuni u benzinska otapala sa svrhom da se poveća vodljivost kupelji, smanji elektrostatičko nabijanje čišćenih tekstilija i opasnost od požara, time se dodatno povećao učinak čišćenja. U 20. stoljeću uvode se halogenirana otapala koja nisu zapaljiva, ali se tijekom vremena zbog toksičnosti povlače iz primjene osim perkloretilena. U 60-im godinama počinje jačati ekološka svijest. U 90-im godinama ekologija dobiva primarno značenje. Ostaju u primjeni samo nova netoksična otapala, dok se perkloretilenu nameću strogi uvjeti tako da njegova potrošnja smije maksimalno iznositi 2 % na količinu očišćenih tekstilija.

Ključne riječi: kemijsko čišćenje, tekstil, otapala, ekologija

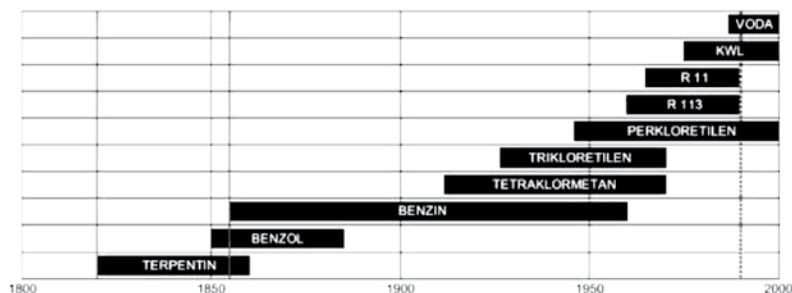
UVOD

Kemijsko čišćenje je proces raširen po cijelom svijetu bez kojeg je nemoguće zamisliti život suvremenog čovjeka. Primjenjuje se prvenstveno za čišćenje osjetljivijih tekstilija, kože i krzna koji bi se oštetili pranjem u vodi. Obradom u otapalu uklanjaju se prljavštine koje se pranjem ne mogu ukloniti ili se teško uklanjaju. Postupci kemijskog čišćenja imaju sigurnu budućnost i njihova primjena nikad nije bila upitna. Tijekom gotovo 190 godina, od kada je pronađeno i uvedeno kemijsko čišćenje, promijenilo se mnogo otapala koja su se primjenjivala u praksi. Slika 1 prikazuje razdoblje primjene značajnijih otapala za kemijsko čišćenje do 2000. g. (Kurz, 2007.).

POVIJESNI PREGLED

Prvo otapalo za čišćenje tekstila bilo je terpentinsko ulje. J. Bellin pronašao je da ono s tekstilija uklanja masne prljavštine, te je 1825. g. u svojoj bojadisaonici u St. Denisu kod Pariza uveo usluge čišćenja gotove odjeće. Postupak je bio jednostavan: tekstilije su se namakale u terpentinskom ulju te nakon nekog vremena vadile iz kupelji i ocijedile, a zatim su se sušile na zraku (Kurz, 2007.). Terpentinsko ulje je prema današnjim standardima srednje jako otapalo i dobro je čistilo. Nedostaci su mu bili što je bilo teško hlapljivo, pa bi na očišćenoj tekstiliji dulje vrijeme zaostao karakterističan miris. Pronalaskom benzena, koji je imao mnogo jaču moć otapanja masnoća i lakše je hlapio, terpentinsko ulje je pomalo potisnuto iz upotrebe. Ubrzo iza toga uvedeni su benzini. Tijekom tog razdoblja od gotovo 70 godina nije se obraćala pozornost na zaštitu okoliša

*Dr. sc. Ivo Soljačić, prof. emeritus (ivo.soljac@ttf.hr), prof. dr. sc. Tanja Pušić (tanja.pusic@ttf.hr), Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehno-
loški fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb.



Slika 1. Grubi povijesni prikaz primjene najvažnijih otapala u čišćenju tekstila

Figure 1. Overview of the use of most important solvents in textile cleaning

i zdravlja. Osnovni zahtjev je bio da otapalo dobro čisti, dok se toksičnost nije razmatrala. Da bi se izbjegli učestali požari i eksplozije u pogonima nastalih izbijanjem električnih iskri zbog elektrostatičkog nabijanja izazvanog trenjem između benzina i tekstilija, pokušavalo se povećati vodljivost otapala što je 1893. g. uspjelo njemačkom kemičaru K. Richteru. On je pronašao da magnezijev oleat povećava učinak čišćenja (Johnson, 1971.). Ubrzo zatim pronađeno je da dodatak masnih kiselina uz neutralne sapune ima veću učinkovitost i da može vezati određene količine vode, čime se još više pojačao učinak čišćenja i dodatno smanjilo elektrostatičko nabijanje (Ullman, 1931.). Ubrzo se u Njemačkoj prešlo na srednje benzine s povišenim vrelištem, čime je bila smanjena koncentracija benzinskih para iznad kupelji za kemijsko čišćenje. U SAD-u je 1928. g. uveden teški benzin pod nazivom Stoddard otapalo, čije plamište prema propisima treba iznositi najmanje 38 °C (Johnson, 1971.). Unatoč svemu, ponekad je dolazilo do požara. Početkom 20. stoljeća pronađeno je da se odlični učinci čišćenja postižu u kloriranim ugljikovodicima koji nisu zapaljivi, te je 1910. g. uveden tetra-klorugljik, 1920. trikloretilen i 1930. tetrakloretilen poznatiji pod imenom perkloretilen ili PER. Uza sve to benzini su se zadržali kao najčešće upotrebljavano otapalo za čišćenje sve do 50-ih godina 20. st. Fluor-klorouglikovodici, poznatiji pod zajedničkim nazivom freoni – trifluor-triklor etan poznatiji kao R113 i fluor triklor metan pod nazivom R11, uvedeni su u pogone 1960. g. Smatralo se da su to izvanredna otapala koja mogu istisnuti benzine, jer imaju relativno blaga svojstva čišćenja i pogodna

su za čišćenje kože, krzna i osjetljivih tekstilija. Nakon što je ustanovljeno da se njihove pare dižu u stratosferu i tamo uništavaju ozonski sloj zabranjeni su za upotrebu oko 1990. g. (Popović, 2006., Pupiće, Uzun, 2008.).

EKOLOGIJA I KEMIJSKO ČIŠĆENJE

Ekologiji u kemijskom čišćenju dugo vremena nije pridavana posebna pozornost. Tek su se krajem 19. stoljeća pojavila prva istraživanja kako smanjiti opasnost od požara zapaljivih otapala. U sljedećem razdoblju istraživanja nastojalo se pronaći otapalo s maksimalnim učinkom čišćenja, a da pri tome ne bude zapaljivo i da ne izaziva koroziju strojeva. Za čišćenje su se čak i u 20. stoljeću masovno upotrebljavala vrlo toksična i kancerogena otapala, što se najbolje može uočiti usporedbom podataka o svojstvima otapala navedenim u Tablici 1 (Soljačić, Pušić, 2009.) i njihove primjene u praksi prikazane na slici 1.

Maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) za pare i plinove izražava se kao volumni udjel u ppm (dijelova na milijun - parts per milion) što odgovara volumenu (cm³) para otapala u 1 m³ zraka. U Hrvatskoj su ove vrijednosti predložene prema njemačkim/engleskim MAK/MAC (Maximale Arbeitsplatz Konzentrationen/Maximale Allowed Concentration); (Soljačić, Pušić, 2009.), kojom se označava maksimalna dopuštena koncentracija neke tvari u zraku za svakodnevni osmosatni rad bez veće opasnosti za zdravlje. Uz prijedlog za MDK dan je i prijedlog za KDK (kratkotrajno dopuštene koncentracije) koje se temelje na ACGIH - American Conferen-

Tablica 1. MDK i KDK štetnih tvari u radnim prostorima
Table 1. MAC and STEL of harmful substances in work areas

CAS broj	Otopalo	MDK		KDK		Kancerogenost	Ostali učinci
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³		
71-43-2	Benzen	5	15			CA1	
	Benzin (Tv 40 do 120°C)	500	1500				
	Benzin (Tv 120 do 200°C)	300	900				
	Benzin (Tv 150 do 300°C)	100	300				
8006-64-2	Terpentinsko ulje	100	560				SENZ
56-23-5	Tetraklormetan	5	30			CA2	RE-K G-2
127-18-4	Tetrakloretilen	50	345	200	1340	CA2	G-2
79-01-6	Trikloretilen	50	270	200	1080	CA2	G-2
75-69-4	Triklorfluormetan	1000	5600				G-2
124-38-9	Ugljikov(IV) oksid	5000	9000	30000	54000		

CA-1 - pouzdano izazivaju rak kod ljudi
 CA-2 - utvrđeno da izazivaju rak kod životinja
 G-2 - preporučljiva zaštita u trudnoći
 SENZ - senzibilizacija
 RE-K - resorpcija preko kože

ce of Governmental Industrial Hygienists vrijednostima, tzv. STEL (*Short Time Exposure Limits*). One su definirane kao koncentracija štetnih tvari kojima osoba može biti izložena bez opasnosti za oštećenje zdravlja najviše 15 minuta, i to se ne smije ponoviti više od 4 puta tijekom radnog vremena prema Pravilniku o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora.

Početak 60-ih godina jača ekološka svijest. U tekstilnoj industriji zabranjuje se primjena mnogih kancerogenih i potencijalno kancerogenih spojeva, a zatim i onih koji su štetni za okoliš. Sredinom 60-ih godina zabranjena je uporaba nekih teško biorazgradivih tenzida. Rigoroznije mjere u kemijskom čišćenju uvode se, kako je već opisano 1990. g., zabranom fluorokloruglikovodika (freona), a zatim i svih kloriranih ugljikovodika osim perkloretilena kojem su, pak, nametnuta stroga ograničenja. Strogo je zabranjena upotreba toksičnih otopala za predetašuru i detašuru (*Popović, 2006., Soljačić, Pušić, 2005.*).

Unatoč svim nastojanjima da se PER istisne iz upotrebe, on je zbog izvanrednih tehnoloških svojstava još i danas najviše upotrebljavano otopalo za kemijsko čišćenje. U cijelom svijetu,

osim u Japanu, njegova potrošnja iznosila je između 60 % i 90 % od ukupne potrošnje svih otopala (*Popović, 2006., Fisher, 2008., Fritsche, 2005.*). Ima odličnu moć čišćenja masnih prljavština, a uz dodatak pojačivača i vode uklanja i vodotopljive i netopljive prljavštine (pojačivač ujedno služi i kao dispergator). PER je srednje toksično otopalo. Zbog toksikoloških, ali i ekoloških razloga postavljeni su oštri zahtjevi, s tim da maksimalno dopuštena potrošnja iznosi svega 2 % na količinu očišćenih tekstilija. To je izazvalo i razvoj strojeva za čišćenje PER-om čime se u proces uvode nove tehnike. Prvo je u Njemačkoj 1970. g. uvedena obvezna upotreba filtra s aktivnim ugljenom kao dodatnog uređaja na kondenzatoru hladnjaka za ukapljivanje PER-a (*Kurz, 2007.*). Time se znatno smanjuje količina para PER-a u ispušnom kondenzatu. Prema propisima, ona ne smije prijeći 30 ppm. Već 1980. g. uvodi se sustav pothlađivanja. Zrak nakon destilacije ili sušenja provodi se kroz uređaj za duboko pothlađivanje gdje se na temperaturi od -20 °C gotovo potpuno kondenziraju pare PER-a.

U upotrebi su specijalne sigurnosne posude za prijevoz PER-a s dvostrukim stijenkama i opremljene su sustavima cijevi i spojeva koji omogućuju punjenje i uklanjanje otopala iz stro-

jeva za čišćenje bez emisije u okoliš. Uvedeno je i obvezno čišćenje vode koja je bila u dodiru s PER-om (dodirna voda) uz propis da količina PER-a u vodi nakon pročišćavanja mora biti manja od 0,1 mg PER-a/l vode (*Altmann i sur., 1993., Soljačić, Pušić, 2011.*). Tako se u pet generacija razvoja strojeva količina PER-a potrebna za čišćenje smanjila na 1/10 u odnosu na onu iz prve generacije (Tablica 2). U takvim uvjetima količina PER-a u radnom prostoru znatno je manja od maksimalno dopuštene. To je uz povećanu potrošnju ugljikovodičnih otapala i glavni razlog ukupno smanjenoj potrošnji PER-a u svijetu (slika 2); (*Popović, 2006., Soljačić, Pušić, 2005., Fisher, 2008.*).

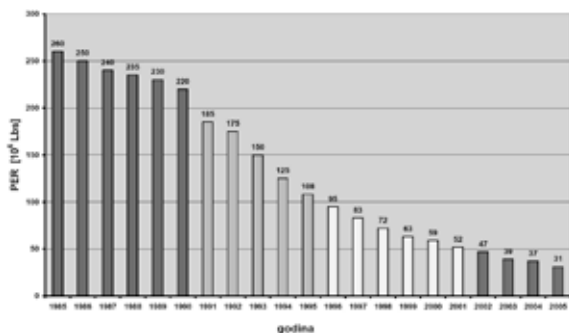
Tablica 2. Potrošak PER-a na količinu očišćene robe

Table 2. PER consumption vs. amount of cleaned textiles

Tehnologija	Tip stroja	kg PER/1000 kg očišćene odjeće*		
		hlapljivi	otpadni	ukupni gubitak
	1. generacija	149	14	163
	2. generacija	81	14	95
	3. generacija	23	7-14**	30-37
	4. - 5. generacija	~ 3	7-14**	10-17

* podaci za strojeve koji rade u stvarnim uvjetima

** 7 kg s disk filterima; 14 kg s uložnim filterima



Slika 2. Potrošak PER-a za kemijsko čišćenje u SAD-u (1 Lbs = 0,454 kg)

Figure 2. PER consumption in USA (1 Lbs = 0.454 kg)

Uvođenjem novih tehnika zahtjevi na PER se povećavaju. Umjesto 5 ili 10 destilacija, koliko puta je u prosjeku PER bio destilirani u strojevima starijih generacija, prije nego što je potrošen, sada on treba proći više od 50 destilacija. PER se prije upotrebe stabilizira, ali ipak se u manjem dijelu raspada oslobađajući toksične spojeve i na kraju solnu kiselinu. Ovo izaziva koroziju strojeva i zbog toga se PER tijekom upotrebe mora dodatno stabilizirati. To se postiže ugradnjom stabilizirajućih supstancija u pojačivač, ali i dodatnom primjenom specijalnog alkalnog sredstva prilikom svakog pražnjenja destilatora. Zabranjena je i njegova upotreba u preddetašuri i detašuri, odnosno ako se već primjenjuje, takva primjena je dopuštena jedino u zatvorenom sustavu. Postoje čitavi setovi ekološki povoljnih sredstava za preddetaširanje i detaširanje ovisno o vrsti mrlje.

Kao dodatna mjera sigurnosti donesene su smjernice u sklopu VOC normi (*Volatile Organic Compound*) koje su stupile na snagu 11.3.1999. (1999/13/EG). Norme propisuju sigurnosno-tehničke uvjete u cijeloj industriji zbog smanjenja učinka staklenika i ozona blizu tla. U Hrvatskoj se primjenjuje Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora. U području kemijskog čišćenja u strojevima zatvorenog tipa potrebno je osigurati graničnu vrijednost emisije (GVE) od 20 g otapala/kg očišćenog teksta (*Weichs, 2003.*). Ova vrijednost dobiva se računanjem, a ne mjerenjem. Ministarstvo za zaštitu okoliša i prostorno uređenje izradilo je Vodič za provedbu spomenute Uredbe koji je dostupan na njihovim mrežnim stranicama (www.mzopu.hr).

U Tablici 3 (*Brune, Krauch, 2006.*) prikazan je utjecaj na okoliš različitih otapala za kemijsko čišćenje. Potrošak otapala u nekim zemljama prikazan je u Tablici 4 (*Fisher, 2008.*).

Tablica 3. Utjecaj različitih otapala za kemijsko čišćenje na okoliš**Table 3. Impact of different dry-cleaning solvents on the environment**

Djelovanje	HC	PER	CO ₂
Staklenički učinak	Vrlo malen	Vrlo malen	Malen
Razgradnja stratosferskog ozona	Zanemarivo	Zanemarivo	Zanemarivo
Fotokemijsko stvaranje oksidanata	Zanemarivo	Zanemarivo	Zanemarivo
Eutrofikacija	Zanemarivo	Zanemarivo	Zanemarivo
Zakiseljavanje	Zanemarivo	Vrlo malo	Zanemarivo
Opterećenje fosilnih goriva	Zanemarivo	Poželjno smanjenje klora	Zanemarivo
Opterećenje prirodnog prostora	Nije značajno	Nije značajno	Nije značajno
Direktna šteta za zdravlje	Neznačajna	Značajna	Neznačajna
Direktno oštećenje ekosustava	Neznačajno	Značajno	Neznačajno

Tablica 4. Potrošak otapala (%) za kemijsko čišćenje u 2006. i predviđanja za 2010. g.**Table 4. Solvent consumption (%) in 2006 and projection for 2010**

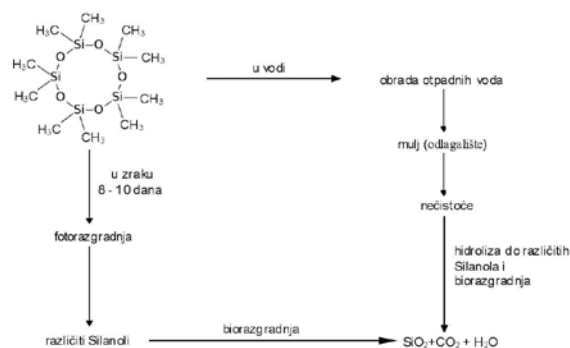
Država	PER		HC/KWL		W		Ostala (ciklosiloksani/LCO ₂)	
	2006.	2010.	2006.	2010.	2006.	2010.	2006.	2010.
Belgija	77	65	16	25	6	7	1	3
Danska	70	50	23	40	6	6	1	4
Finska	60	70	-	1	-	29	-	-
Njemačka	70	60	25	30	5	10		
Grčka	-	-	-	-	-	-	-	-
Nizozemska	60	45	22	25	17	30	1	-
Norveška	82	60	16	38	2	2	-	-
Švedska	80	75	5	5	10	10	5	10
Rumunjska	80				20			
Velika Britanija	80		5				15	
Portugal	90				10			25
UK	80	11	5	88	2		15	
Češka	98		2					
Japan	13	11	85	88	2			1
Kanada	95		5			-		
SAD	70		27		-		3	

Kao alternativa PER-u 1991. g. uvode se u primjenu ugljikovodična otapala (HC-*Hydro Carbon*, KWL-*Kohlenwasserstofflösung*) s točkom plamništa od minimum 55°C. Ugljikovodična otapala su manje toksična od PER-a i mogu ga zamijeniti, ali uz dobru predobradu materijala. Njihova primjena raste. U zapadnoeuropskim zemljama i SAD-u ona iznosi između 20 % i 30 % očišćenih tekstilija, a u Japanu i do

85 %. Ubrzo zatim za određene tekstilije uvodi se čišćenje u vodi (*W-wet cleaning*). Paralelno s tim nastoje se uvesti nova otapala, od kojih treba istaknuti tekući ugljikov dioksid i cikličke siloksane (*Green Earth*).

Otapalo Green Earth, D₅ je ciklosiloksan sa 5 silicijevih atoma u prstenu. Prednost mu je da je lako razgradiv, produkti razgradnje su silicijev

dioksid, ugljični dioksid i voda (slika 3). Blago je otapalo i može se primijeniti u strojevima za čišćenje s ugljikovodikovim otapalima. Po kemijskim svojstvima srodan je silikonskim sredstvima koja se primjenjuju u kozmetici i nije toksičan. Predviđena mu je dobra perspektiva za primjenu, no u posljednje vrijeme nađeno je da može izazvati tumore kod miševa, pa ga se smatra potencijalno kancerogenim (Popović, 2006.).



Slika 3. Razgradnja ciklosiloksana D5 u okolišu

Figure 3. Degradation of cyclosiloxane D5 in the environment

Tekući ugljikov dioksid (LCO_2) je ekološki najpovoljnije otapalo. Ima ekstremno visoku MDK vrijednost kako se to vidi iz Tablice 1. Potrošnja u kemijskom čišćenju mu je neznatna, pa ne zagađuje prirodu, lako je dostupan i jeftin jer se dobiva iz otpadnih industrijskih plinova. Nedostatak je što se s njim mora raditi pri visokim tlakovima od 40 do 60 bara, pa su strojevi za njegovu primjenu skupi (Soljačić, Pušić, 2009., Brune, Krauch, 2006., Bockelmann, Beeh, 2005.). Dobro uklanja masti, dok se za uklanjanje pigmentnih i vodotopljivih prljavština trebalo uložiti dosta truda da se nađe odgovarajući pojačivač koji bi se mogao u njemu primijeniti. U posljednje vrijeme i taj problem je riješen tako da danas već u praksi rade strojevi za čišćenje s tekućim ugljikovim dioksidom. Tehnologija čišćenja s tekućim ugljikovim dioksidom je u razvoju. Istraživanja su usmjerena povećanju učinka čišćenja i smanjenju mogućnosti oštećenja puceta i ostalih dataka na tekstilijama.

U najnovije vrijeme tvrtka Kreussler je stavila na tržište novo otapalo SOLVONK4. To je

diacetal dobiven reakcijom jedne molekule formaldehida i dvije molekule butanola. Ima jako dobra svojstva čišćenja. Ekološki je povoljan. Izgleda da su riješeni i neki tehnološki problemi, te prema svemu ima dobru perspektivu za daljnju primjenu (TT Kreussler 2011.).

ZAKLJUČAK

U prvih 140 godina uporabe otapala za kemijsko čišćenje, ekologija nije bitno utjecala na njihov razvoj. U to vrijeme bilo je bitno da otapalo što bolje čisti i da po mogućnosti ne bude lako zapaljivo. U 60-im godinama 20. stoljeća postavljaju se zahtjevi da otapalo ne smije imati toksična svojstva, a malo zatim i da mora biti razgradivo u prirodi. To postupno zabranjuje uporabu nekih otapala što naročito dolazi do izražaja početkom 90-ih godina kad se razvijaju nova otapala kojima je glavna svrha da, uz sposobnost dobrog čišćenja, budu ekološki prihvatljiva i netoksična. Zaključno, u današnje vrijeme ključnu riječ u izboru i primjeni otapala za kemijsko čišćenje ima ekologija.

LITERATURA

Altmann, W., Christof, E., Knofe, G.: *BÖWE-PASSAT Taschenbuch Textilreinigung*, BÖWE, Augsburg, 1993.

Bockelmann, E., Beeh, M.: Čišćenje u tekućem ugljičnom dioksidu-stanje razvoja znanosti i tehnike, *Tekstil*, 54, 2005., 4, 178-181.

Brune, D., Krauch, H.: Ist CO_2 ökologisch im Vorteil, *RWTextilservice*, 105, 2006., 11, 24-27.

Fisher, E. W.: Global Cleaning Technology - Texcare Forum 2008., *Texcare International fair Frankfurt am Main*, 31.5.-4. 6. 2008.

Fritsche, H.: PER spreman za budućnost, *Tekstil*, 50, 2005., 8, 256-257.

Johnson, A. E.: *Drycleaning*, Merrow Publishing, Watford, 1971.

Kurz, J.: *Französische Wäsche und Deutsche Textilreinigung-Hohensteiner Institut Bönningheim Braus im Wachter Verlag*, Heidelberg, 2007.

Popović, G.: *Hemijsko čišćenje*, Nega tekstila, POP'S, Beograd, 2006.

Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora – MDK, Laboratorij za analitiku i toksikologiju, Zagreb, 1993.

Pupić, A., Uzun, J.: *Pranje i kemijsko čišćenje tekstila*, Zrinski, Čakovec, 2008.

Soljačić, I., Pušić, T.: Otapala za kemijsko čišćenje, *Tekstil*, 58, 2009., 10, 493-506.

Soljačić, I., Pušić, T.: Ekologija u procesima oplemenjivanja i njege tekstila, *Tekstil*, 54, 2005., 8, 390-401.

Soljačić I., Pušić, T.: Njega otapala za kemijsko čišćenje, *Tekstil 60* (2011) 5, 219-225

TT. Kreussler: SYSTEMK4 Success made by Kreussler, Kreussler&Co. GmbH Wiesbaden Njemačka 2011.

Ullmann, F.: *Enzyklopedie der technischen Chemie*, Urban & Schwanzenberg, Berlin-Wien, 1931., Band 8.

Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, N.N., br. 21/07., 150/08.

Weichs, M.: VOC-preporuke i suvremeni strojevi za kemijsko čišćenje, *Tekstil*, 52, 2003., 3, 130-135.

THE IMPACT OF ENVIRONMENTAL CONCERNS ON THE DEVELOPMENT AND USE OF DRY-CLEANING SOLVENTS

SUMMARY: In the early stages of the development of dry-cleaning methods, environment protection was an issue of no concern. By the end of the 19th century, soap products were introduced into gasoline solvents in order to improve the bath conductivity and reduce electrostatic charge in the cleaned textiles and the associated risk of fire. The cleaning efficiency was also improved. In the 20th century halogenated inflammable solvents were introduced. All but perchlorethylene were withdrawn and banned on account of their high toxicity. The 1960s witnessed the beginnings of a growing environmental awareness, while the 1990s most decidedly made environment protection a crucial focus of interest. Only new non-toxic solvents remained in use, while the use of PER was highly restricted. Its weight must not exceed 2% of the weight of the cleaned textiles.

Key words: *dry-cleaning, textile, solvent, ecology*

*Subject review
Received: 2011-10-19
Accepted: 2012-05-02*