

Đánh giá một số chỉ tiêu tách lọc của màng Polyamid BW30 sau khi trùng hợp ghép quang hóa bề mặt

Ngô Hồng Ánh Thu, Đỗ Đình Khải, Trần Thị Dung*

Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 26.1.2015, ngày chuyển phản biện 26.1.2015, ngày nhận phản biện 30.3.2015, ngày chấp nhận đăng 1.4.2015

Màng lọc composít polyamid BW30 được biến tính bề mặt bằng phương pháp trùng hợp ghép quang hóa nhằm nâng cao tính năng tách lọc làm sạch nước. Hiệu năng tách của màng biến tính được xác định qua khả năng tách loại thuốc nhuộm hoạt tính (RR 261) trong nước, với các thông số độ lưu giữ và lưu lượng lọc cũng như độ giảm năng suất lọc theo thời gian trong quá trình lọc. Các kết quả thực nghiệm cho thấy, tính năng tách lọc của màng BW30 biến tính bằng trùng hợp ghép với axit acrylic (AA), andehit maleic (MAH) và poly(etylen)glycol (PEG) có thể được nâng lên với sự tăng năng suất lọc, trong khi độ lưu giữ được duy trì tương đương với màng không biến tính. Màng biến tính cũng có khả năng chống tắc tốt hơn với mức độ duy trì năng suất lọc cao hơn và hệ số tắc màng bất thuận nghịch thấp hơn so với màng ban đầu. Ngoài ra, màng biến tính có độ bền hóa học tốt, với tính năng tách lọc ổn định trong các môi trường lọc axit và bazơ.

Từ khóa: màng composít polyamid, tính năng tách lọc, trùng hợp ghép bề mặt.

Chỉ số phân loại 2.4

Giới thiệu

Màng lọc được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như tách nước ngọt từ nước mặn, sản xuất nước sạch và siêu sạch, xử lý nước ô nhiễm, lọc trong và lọc vô trùng dịch tiêm truyền, lọc cô đặc sữa, cô đặc dịch quả, lọc tách enzym và protein..., đặc biệt là trong việc làm sạch nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ và kim loại nặng [1, 2]. Một trong các chất gây ô nhiễm nước khó xử lý triệt để là lượng tồn dư của thuốc nhuộm tan trong nước thải dệt nhuộm. Trong các quá trình tách màng, quá trình màng thẩm thấu ngược (RO) được chứng minh là thích hợp và có hiệu quả hơn so với các phương pháp khác trong xử lý nước thải dệt nhuộm. Màng lọc thẩm thấu ngược composít polyamid lớp mỏng (TFC-RO) có một số ưu điểm vượt trội do năng suất lọc cao, độ lưu giữ tốt, ít bị vi khuẩn tác động và làm việc ổn định trong khoảng pH khá rộng [3, 4]. Tuy nhiên, giống như các quá trình lọc màng khác, quá trình lọc dùng màng TFC-RO cũng thường xảy ra hiện tượng tắc màng (fouling) do các tiểu phân bị lưu giữ tích lũy trên bề mặt màng, làm cho năng suất lọc của màng suy giảm theo thời gian, giảm hiệu quả và tăng chi phí cho quá trình màng [3, 4, 5, 6, 7]. Để khắc phục hiện tượng tắc màng, việc nghiên cứu biến tính bề mặt vật liệu màng lọc là một giải pháp

đang rất được quan tâm; trong đó, trùng hợp ghép bề mặt là một trong những phương pháp hữu ích, do phản ứng trùng hợp ghép được thực hiện trong điều kiện êm dịu, có thể tiến hành ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, không gây ảnh hưởng đến lớp vật liệu màng nền và quá trình trùng hợp ghép có thể dễ dàng được kết nối với công đoạn sau cùng của quá trình chế tạo màng [8]. Cho đến nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu trùng hợp ghép biến tính bề mặt màng dùng cho siêu lọc (UF) [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15], tuy nhiên các kết quả nghiên cứu về trùng hợp ghép biến tính bề mặt màng dùng cho lọc nano và thẩm thấu ngược vẫn còn rất ít [16]. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu biến tính bề mặt màng lọc thẩm thấu ngược composít polyamid BW30 bằng phương pháp trùng hợp ghép quang hóa, nhằm đánh giá khả năng nâng cao tính năng lọc làm sạch nước của màng bằng phương pháp này. Ảnh hưởng của quá trình trùng hợp ghép biến tính bề mặt được đánh giá thông qua tính năng lọc tách thuốc nhuộm tan trong nước cũng như khả năng chống tắc nghẽn của màng trong quá trình lọc.

Thực nghiệm

Hóa chất

Màng lọc thẩm thấu ngược composít polyamid

*Tác giả chính: Tel: 0982407466; Email: ttdung@vnu.edu.vn

DETERMINATION OF SEPARATION CHARACTERISTICS OF BW30 POLYAMIDE MEMBRANE MODIFIED BY PHOTOCHEMICAL GRAFTING POLYMERIZATION

Summary

Thin film composite (TFC) polyamide BW30 membrane has been modified by surface photochemical grafting polymerization to enhance membrane separation property for water purification. The separation performance of modified membrane has been determined through the possibility for removal of reactive red (RR 261) dye in water in terms of the retention and its flux as well as the flux decline during filtration of dye solution. The experimental results have indicated that the separation properties of modified BW30 membrane grafted with acrylic acid (AA), maleic anhydride (MAH) and poly(ethylene)glycol (PEG) could be improved with the enhancement of membrane flux, while the retention is almost maintained as compared to that of unmodified one. The modified membrane also has a better antifouling property with the higher performance maintained during filtration and the lower irreversible fouling factor as compared to that of the original membrane. In addition, the modified membrane could have a good chemical resistant property with the stable separation performance in both acidic and base filtration mediums.

Keywords: composite polyamid membrane, separation property, surface grafting polymerization.

Classification number 2.4

BW30 (Filmtec, Mỹ) được dùng để nghiên cứu trùng hợp ghép quang hóa biến tính bề mặt. Màng gồm ba lớp vật liệu: lớp nền (polyeste), lớp đỡ (polysulfon) và lớp bề mặt (polyamid). Các dung dịch monome được sử dụng để trùng hợp ghép bề mặt gồm: axit acrylic (AA) (98,5%, Trung Quốc), anhydrit maleic (MAH) (99,0%, Wako, Nhật Bản) và poly(etylen)glycol (PEG) (99,0%, Wako, Nhật Bản) pha trong dung môi nước. Thuốc nhuộm hoạt tính Reactive Red 261 (RR 261) (99,0%, Trung Quốc)

được dùng để pha dung dịch thuốc nhuộm.

Trùng hợp ghép quang hóa bề mặt màng

Quá trình trùng hợp ghép quang hóa bề mặt màng polyme dưới bức xạ UV có thể xảy ra theo cơ chế trùng hợp gốc tự do [17], trong đó, bức xạ UV đóng vai trò khơi mào cho quá trình trùng hợp: khi được kích thích bởi bức xạ UV, sự bứt tách nhóm nhạy sáng và/hoặc nguyên tử H trên bề mặt vật liệu polyme sẽ tạo thành các gốc tự do, tại đó sẽ xảy ra sự kết hợp với các gốc tự do của chất dùng để trùng hợp cũng được tạo bởi sự bứt tách nguyên tử H trong phân tử của chất. Nếu monome trùng hợp là chất hữu cơ không no thì dưới tác động của bức xạ UV, liên kết đôi sẽ được mở ra và monome sẽ được trùng hợp ghép vào vị trí của các gốc tự do trên bề mặt màng. Trong nghiên cứu này, quá trình trùng hợp ghép quang hóa bề mặt màng polyamid được thực hiện bằng phương pháp ngâm chìm màng trong môi trường monome lỏng dưới bức xạ UV. Bề mặt màng trước hết được kích thích bởi bức xạ UV (đèn tử ngoại công suất 60 W, bước sóng 300 nm, khoảng cách từ nguồn đến bề mặt màng 20 cm) trong thời gian 90 giây, sau đó đưa màng vào dung dịch monome có nồng độ xác định và tiến hành trùng hợp ghép dưới bức xạ UV trong khoảng thời gian xác định. Màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt được lấy ra, rửa sạch và ngâm trong nước cất cho đến khi sử dụng.

Đánh giá tính năng của màng

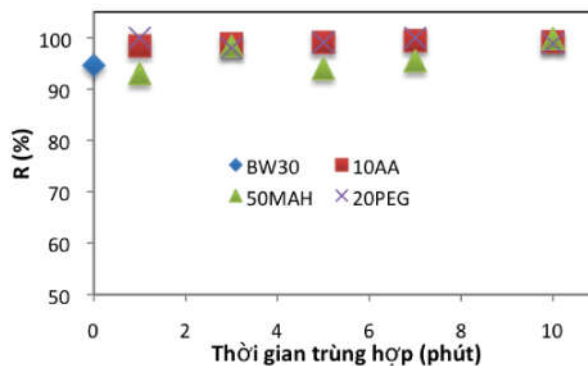
Tính năng lọc tách của màng được đánh giá qua khả năng tách loại thuốc nhuộm hoạt tính tan trong nước (RR 261). Độ lưu giữ (R, %) của màng được xác định bằng công thức $R = \{[(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\}$, với C_0 và C là nồng độ thuốc nhuộm trong các dung dịch trước và sau khi lọc qua màng. Năng suất lọc trung bình (J , l/m².h.bar) của màng được xác định bởi công thức $J = [V/(A \cdot t \cdot P)]$, với V là thể tích dịch lọc thu được trong thời gian t và dung dịch được lọc qua màng có diện tích bề mặt A ở áp suất P . Tỷ số J/J_0 được dùng để đánh giá sự thay đổi năng suất lọc của màng, với J_0 và J là năng suất lọc trung bình của màng trước và sau khi trùng hợp ghép bề mặt. Màng có tỷ số J/J_0 càng lớn thì năng suất lọc trung bình của màng sau khi trùng hợp ghép được nâng lên càng nhiều so với màng ban đầu. Thí nghiệm lọc tách qua màng được thực hiện trên thiết bị thử màng phòng thí nghiệm (Osmonic). Nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch được xác định bằng phương pháp

trắc quang (Spectro 2000RS, Trung Quốc) tại bước sóng hấp thụ cực đại 540 nm. Khả năng chống tắc nghẽn (antifouling) của màng được đánh giá thông qua mức độ duy trì năng suất lọc (J_t , %) theo thời gian lọc và hệ số fouling bất thuận nghịch (FRw, %) của màng. Giá trị FRw được xác định bởi công thức $FRw = \{[(Jw_0 - Jw)/Jw_0] \cdot 100\}$, với Jw_0 và Jw ($l/m^2 \cdot h \cdot bar$) là lưu lượng nước tinh khiết qua màng trước và sau khi dùng màng để lọc dung dịch phẩm nhuộm. Màng có giá trị J_t càng cao và hệ số FRw càng thấp thì khả năng chống fouling của màng càng tốt. Khả năng chịu pH của màng được đánh giá bằng cách ngâm màng trong các dung dịch có pH khác nhau trong khoảng 1 h, sau đó lấy màng ra rửa sạch bằng nước cất và xác định tính năng lọc tách của màng. Đặc tính bề mặt màng được đánh giá qua ảnh chụp hiển vi lực nguyên tử (AFM, PicoScan 2500, Aligent, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) và phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt (FTIR-ATR, Perkin Elmer GX6000, góc quét 45° , độ phân giải 4 cm^{-1} , thực hiện tại Phòng thí nghiệm hóa vật liệu, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên).

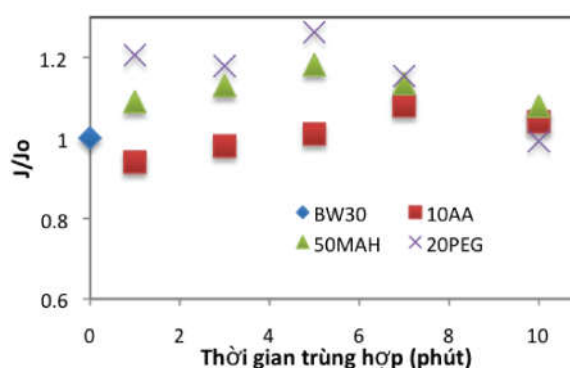
Kết quả và thảo luận

Lọc tách thuốc nhuộm hoạt tính tan trong nước

Các loại thuốc nhuộm tan trong nước thường rất khó tách loại triệt để bằng các phương pháp xử lý hóa học và hóa lý thông thường, đặc biệt là thuốc nhuộm azo. Đây là loại thuốc nhuộm được sử dụng khá phổ biến hiện nay nhưng rất độc hại, nếu tồn dư trong nước sẽ gây ô nhiễm và ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Bên cạnh đó, do loại thuốc nhuộm này có chứa nhóm $(-N=N-)$ khi thải vào môi trường có khả năng tạo thành các amin thơm được xem là tác nhân gây ung thư. Bằng phương pháp lọc màng, có thể loại bỏ được hoàn toàn thuốc nhuộm tồn dư trong nước thải dệt nhuộm, đặc biệt, nước sau khi xử lý qua màng có thể tái sử dụng lại cho quy trình sản xuất. Trong nghiên cứu này, dung dịch thuốc nhuộm azo RR 261 được sử dụng để đánh giá tính năng lọc của màng trước và sau khi trùng hợp ghép bề mặt. Bề mặt màng BW30 được trùng hợp ghép với các monome khác nhau, gồm axit acrylic, anhydrit maleic và poly(ethylene)glycol. Kết quả đánh giá tính năng lọc tách thuốc nhuộm RR 261 của màng BW30 trước và sau khi trùng hợp ghép bề mặt được trình bày ở hình 1 và hình 2.



Hình 1: độ lưu giữ thuốc nhuộm của màng BW30 và màng trùng hợp ghép bề mặt với AA (10 g/l), MAH (50 g/l) và PEG (20 g/l)



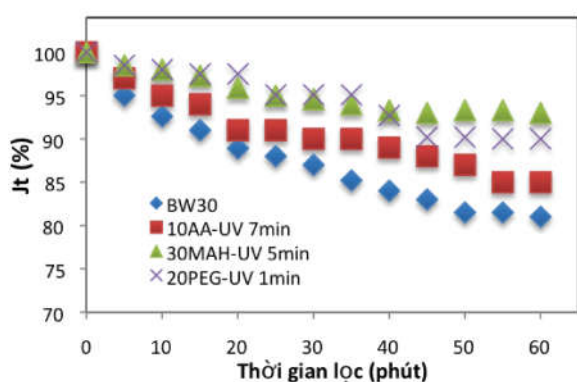
Hình 2: độ tăng năng suất lọc trung bình của màng trùng hợp ghép bề mặt

Kết quả thực nghiệm cho thấy, độ lưu giữ đối với thuốc nhuộm của màng BW30 là khá tốt (95%). Sau khi trùng hợp ghép bề mặt, độ lưu giữ của các màng vẫn được duy trì tương đương hoặc tăng nhẹ so với màng ban đầu. Năng suất lọc trung bình của các màng sau khi trùng hợp ghép với MAH và PEG tăng lên (10-20%), trong khi năng suất lọc trung bình của màng trùng hợp ghép với AA tương đương với màng không trùng hợp. Sự tăng năng suất lọc của màng là do sự hình thành lớp polyme ghép trên bề mặt, làm tăng thêm tính ưa nước cho màng, đồng thời làm giảm sự hấp phụ của các tiểu phân thuốc nhuộm lên trên bề mặt màng trong quá trình lọc.

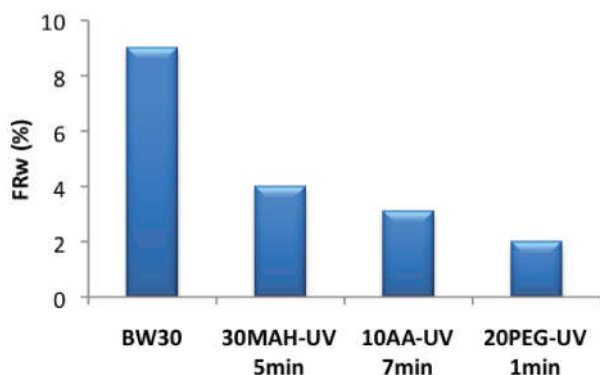
Khả năng chống tắc nghẽn của màng trong quá trình lọc

Trong nghiên cứu này, dung dịch thuốc nhuộm nồng độ 30 mg/l được lọc liên tục qua màng trong 60 phút, năng suất lọc của màng được kiểm tra sau 5 phút và so sánh với năng suất lọc tại thời điểm khi bắt đầu quá trình lọc. Kết quả đánh giá độ giảm năng suất lọc J_t theo thời gian được đưa ra ở hình 3 cho thấy, màng BW30 có năng suất lọc suy giảm nhiều nhất với giá trị J_t còn khoảng 80%

sau 60 phút lọc. Các màng trùng hợp ghép bề mặt có độ suy giảm năng suất lọc chậm hơn với năng suất lọc được duy trì khoảng 85-93% sau 60 phút lọc, do đó năng suất lọc trung bình của cả quá trình lọc thực hiện trên màng trùng hợp ghép cao hơn so với năng suất lọc trung bình của màng BW30 ban đầu. Kết quả so sánh hệ số fouling bất thuận nghịch FRw giữa các màng đưa ra ở hình 4 cho thấy, màng BW30 khi chưa trùng hợp ghép bề mặt có hệ số FRw lớn nhất (khoảng 10%), trong khi các màng trùng hợp ghép bề mặt đều có hệ số FRw thấp hơn (trong khoảng 2-4%). Kết quả thực nghiệm chứng tỏ rằng, màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt có khả năng chống tắc nghẽn (antifouling) tốt hơn so với màng ban đầu.



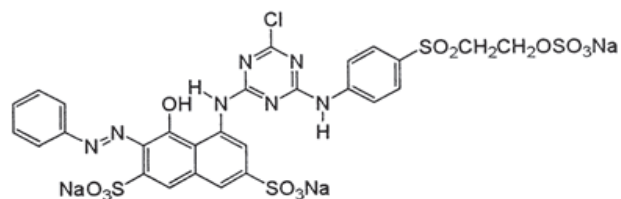
Hình 3: độ giảm năng suất lọc (J_t) của màng theo thời gian lọc



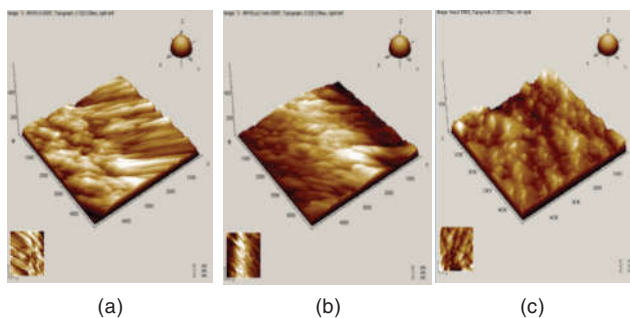
Hình 4: hệ số fouling bất thuận nghịch (FRw) của màng BW30 và các màng trùng hợp ghép

Khả năng chống tắc của màng tùy thuộc vào mức độ hấp phụ của các tiểu phân bị màng lưu giữ trên bề mặt trong quá trình lọc. Do đó, các tính chất của bề mặt như độ thô nhám, tính chất điện tích và sự có mặt của các nhóm chức trên bề mặt màng là những yếu tố có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng chống tắc của màng. Thông thường, hiện tượng fouling sẽ

giảm khi bề mặt màng có cấu trúc trơn nhẵn và trung hòa điện tích hoặc mang điện tích cùng dấu với điện tích của các tiểu phân bị màng lưu giữ trên bề mặt. Trong trường hợp này, khi được trùng hợp ghép với các monome AA và MAH, bề mặt màng sẽ trở nên âm điện hơn, còn PEG thì trung hòa điện tích nhưng lại có tính ưa nước hơn so với AA và MAH. Mặt khác, thuốc nhuộm RR 261 thuộc loại thuốc nhuộm axit, khi tan trong nước mang điện tích âm, công thức phân tử $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$, có cấu tạo như sau:



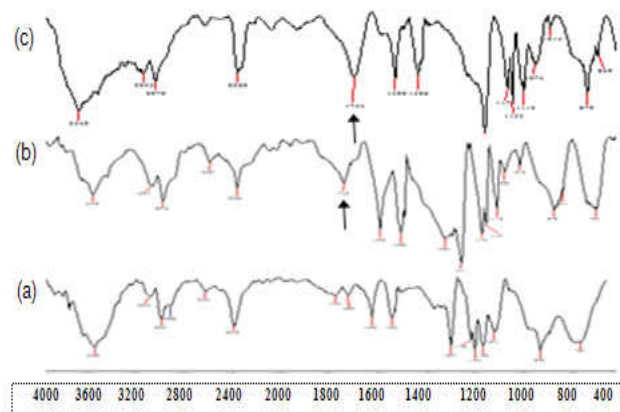
Ảnh chụp AFM bề mặt màng (hình 5) cho thấy, sự thay đổi cấu trúc hình thái bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép, lớp ghép hình thành làm cho bề mặt màng có thể trở nên hoặc trơn nhẵn hơn, hoặc âm điện hơn và/hoặc ưa nước hơn so với màng ban đầu. Do đó, mức độ hấp phụ thuốc nhuộm lên trên bề mặt màng trong quá trình lọc sẽ giảm đi. Đồng thời, các tiểu phân thuốc nhuộm bị lưu giữ trên bề mặt màng cũng sẽ được loại bỏ dễ dàng hơn khi rửa màng.



Hình 5: ảnh chụp AFM bề mặt màng BW30 (a), màng trùng hợp ghép với PEG (b) và MAH (c)

Hình 6 là phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng nền và bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép với các monome AA và MAH. Kết quả cho thấy, sự xuất hiện pic đặc trưng cho nhóm cacbonyl ($C=O$) của axit hữu cơ tại $1740-1744\text{ cm}^{-1}$, chứng tỏ quá trình trùng hợp ghép AA và MAH đã xảy ra trên bề mặt màng. Đối với PEG, do vùng pic hấp thụ đặc trưng cho nhóm OH ($3200-3500\text{ cm}^{-1}$) của PEG ghép lên bề mặt bị che bởi vùng pic đặc trưng cho nhóm NH ($3300-3500\text{ cm}^{-1}$) của polyamid nên không quan sát được. Các nghiên cứu sâu hơn về đặc tính bề mặt

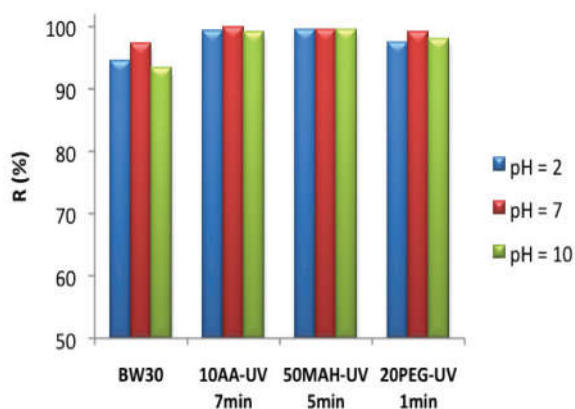
màng trùng hợp ghép sẽ được trình bày trong bài báo khác.



Hình 6: phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng nền BW30 (a), trùng hợp ghép AA (b) và MAH (c)

Khả năng chịu pH của màng

Nước thải nói chung và nước thải dệt nhuộm nói riêng thường có pH biến động trong một khoảng khá rộng, do đó màng sử dụng cũng cần phải chịu được các môi trường có pH khác nhau. Hình 7 là kết quả đánh giá khả năng chịu pH của màng polyamid BW30 và các màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt. Kết quả thực nghiệm cho thấy, độ lưu giữ của màng trùng hợp ghép vẫn được duy trì tốt trong các môi trường pH khác nhau, thậm chí cao hơn một chút so với màng BW30 ban đầu. Điều đó chứng tỏ lớp polyme được trùng hợp ghép lên bề mặt màng từ các monome AA, MAH và PEG dưới bức xạ UV có độ bền hóa học tốt, màng có thể sử dụng để lọc tách với các dung dịch có pH khác nhau.



Hình 7: ảnh hưởng của pH đến độ chọn lọc của màng BW30 và màng trùng hợp ghép bề mặt

Kết luận

Các kết quả thực nghiệm cho thấy, tính năng tách lọc của màng thẩm thấu ngược composit polyamid BW30 được nâng lên rõ rệt khi bề mặt màng được biến tính bằng phương pháp trùng hợp ghép quang hóa dưới bức xạ UV với các monome axit acrylic, anhydrit maleic và poly(etylen)glycol. Quá trình trùng hợp ghép làm thay đổi cấu trúc hình thái và tính chất bề mặt của màng, do đó tính năng tách của màng cũng thay đổi. Màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt có năng suất lọc trung bình cao hơn, độ giảm năng suất lọc thấp hơn và khả năng chống tắc tốt hơn so với màng ban đầu, trong khi độ lưu giữ của màng vẫn được duy trì tốt. Ngoài ra, màng trùng hợp ghép bề mặt có độ bền hóa học tốt và có tính năng tách ổn định trong khoảng pH tương đối rộng.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) đã tài trợ cho nghiên cứu này, trong khuôn khổ đề tài mã số 104.02-2013.42.

Tài liệu tham khảo

- [1] T.H Meltzer (1987), *Filtration in the Pharmaceutical Industry*, Marcel Dekker Publishers, New York.
- [2] M. Mulder (2000), *Basic Principles of Membrane technology*, Second edition, Kluwer Academic Publishers.
- [3] D Li, H.T Wang (2010), "Recent developments in reverse osmosis desalination membranes", *Journal of Materials Chemistry*, **20**, pp.4551-4566.
- [4] G Kang, Y Cao (2012), "Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review", *Water research*, **46**, pp.584-600.
- [5] S Belfer, Y Purinson, R Fainshtein, Y Radchenko, O Kedem (1998), "Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes", *Journal of Membrane Science*, **139**, pp.175-181.
- [6] M Nystrom, L Kaipia, S Luque (1995), "Fouling and retention of nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, **98**, pp.249-262.
- [7] E.M Van Wagner, A.C Sagle, M.M Sharma, Y.H La, Benny D Freeman (2011), "Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly (ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance", *Journal of Membrane Science*, **367**, pp.273-287.
- [8] Changsheng Zhao, Jimin Xue, Fen Ran, Shudong Sun (2013), "Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods", *Progress in Materials Science*, **58**, pp.76-150.
- [9] Taniguchi M, Belfort G (2004), "Low protein fouling

synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type", *Journal of Membrane Science*, **231**, pp.147-157.

[10] Gupta S, Singh Y.K, Bhattacharya A (2009), "Studies on permeation of bovine serum albumin (BSA) through photo-modified functionalized asymmetric membrane", *Journal of Macromol Science A*, **46**, pp.90-96.

[11] Malaisamy R, Berry D, Holder D, Raskin L, Lepak L, Tones K.L (2010), "Development of reactive thin film polymer brush membranes to prevent biofouling", *Journal of Membrane Science*, **350**, pp.361-370.

[12] Wei X, Wang R, Li Z.S, Fane A.G (2006), "Development of a novel electrophoresis - UV grafting technique to modify PES UF membranes used for NOM removal", *Journal of Membrane Science*, **273**, pp.47-57.

[13] Hilal N, Al-Khatib L, Atkin B.P, Kochkodan V, Potapchenko N (2003), "Photochemical modification of membrane surfaces for (bio)fouling reduction: a nano-scale study using AFM", *Desalination*, **158**, pp.65-72.

[14] Pieracca J, Crivello J.V, Belfort G (1999),

"Photochemical modification of 10 kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of biofouling", *Journal of Membrane Science*, **156**, pp.223-240.

[15] Pieracca J, Wood D.W, Crivello J.V, Belfort G (2000), "UV-assisted graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone onto poly(ethersulfone) ultrafiltration membranes: comparison of dip versus immersion modification techniques", *Chemistry of Materials*, **12(2)**, pp.123-133.

[16] S Mondal, S.R Wickramashinghe (2012), "Photo-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide on thin film composite membrane: Produced water treatment and antifouling properties", *Separation and Purification Technology*, **90**, pp.231-238.

[17] D He, H Susanto, M Ulbricht (2009), "Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation polymeric membranes", *Progress in Polymer Science*, **34**, pp.62-98.