

FTAMP 61.67.29

Г.М. Жусипназарова¹ – негізгі автор, | ©
Р. Решми², А.С. Дарменбаева³



¹Докторант, ²PhD, профессор, ³PhD

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0002-5175-5169> ²<https://orcid.org/0000-0003-2091-0135>

³<https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>



^{1,3}М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз қ., Қазақстан



²Провиденс инженерлік колледжі, Керала, Үндістан



¹jgm.092016@gmail.com

<https://doi.org/10.55956/SVTH4890>

ЦЕЛЛЮЛОЗАНЫ ЛАБОРАТОРИЯДА АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа. Мақалада целлюлозаның апра сабағынан және зығыр сабанынан алу жолы сипатталады. Целлюлозаны өндіру маңызы, қасиеттері және қолданылу туралы ақпараттар беріледі. Алынған целлюлозаның рентгендік дифрактограммалары талданады.

Тірек сөздер: целлюлоза, арпа сабағы, зығыр сабағы, рентгендік дифрактограмма.



Жусипназарова, Г.М. Целлюлозаны лабораторияда алу және оның қасиеттерін зерттеу [Мәтін] / Г.М. Жусипназарова, Р. Решми, А.С. Дарменбаева // Механика және технологиялар / Ғылыми журнал. – 2024. – №2(84). – Б.265-271. <https://doi.org/10.55956/SVTH4890>

Кіріспе. Мұнайдан алынатын өнімдерге тәуелділіктің артуына байланысты экологиялық алаңдаушылық артып, түрлі материалдарды жасау үшін табиғи ресурстарды пайдалануға қызығушылық күннен күнге өсуде. Целлюлозаның биологиялық ыдырауы және қайта қалпына келуі оны қоршаған ортаны сақтауға ықпал ететін маңызды биоматериал етеді. Целлюлоза негізіндегі өнімдер, соның ішінде биологиялық жолмен ыдырайтын пластмассалар парниктік газдарды азайту арқылы қоршаған ортаның ластануын азайтып, дәстүрлі пластмассаларға балама бола алады. Бұл экологиялық таза биоматериалдарды қолдану арқылы қоршаған ортаның тұрақтылығына зиян келтірмейтін тамақ қаптамалары мен бір рет қолданылатын ыдыстарды, биомедицина саласындағы қажетті материалдарды жасауда пайдалануға болады. Осылайша, целлюлоза қоршаған ортаның ластануын азайту және биоәртүрлілікті сақтауға ықпал ететін құнды ресурсқа айналуға болады. Целлюлозаға тән қасиеттерді пайдалана отырып әртүрлі салалардағы инновациялық қолданысын зерттеу және оны жүзеге асыру экологиялық таза болашаққа қарай ілгерілеу мүмкіндігін тудырады [1,2].

Целлюлоза жалпы формуласы $(C_6H_{10}O_5)_n$ болып табылатын, глюкозадан тұратын макромолекулалық полисахарид. Целлюлоза – β -1,4 гликозидтік байланыс арқылы қосылған екі ангидроглюкоза сақинасының қайталанатын

бірліктерінен құралған сызықты полимер. Целлюлоза тізбектері іргелес гидроксил топтары мен оксигендер арасындағы молекулаішілік және молекулааралық сутектік байланыс пен ван-дер-Ваальс күштері арқылы байланысқан [3]. Өсімдік жасушаларының қабырғасының негізгі құрамдас бөлігі болып табылатын бұл биополимер механикалық беріктік және серпімділік қасиеттерге ие. Экологиялық хабардарлықтың артуымен байланысты табиғатта ең көп тараған бұл биополимер қолданысы жыл сайын артып, жыл сайын целлюлоза өндірісі шамамен $1,5 \cdot 10^{12}$ тоннаны құрап отыр [4]. Целлюлозаның табиғатта кең тарауы, биоүйлесімділігі, жанартылатындығы, биологиялық ыдырау және төмен цитоуыттылық қасиеттері оны дәстүрлі қолданысы қағаз бен тоқыма бұйымдарынан бастап биомедицина саласында сұранысқа ие материал етеді. Сондай-ақ, целлюлоза басқа синтетикалық материалдармен салыстырғанда бағасы төмен әрі қоршаған ортаға зиян келтірмейді [5].

Целлюлоза жоғарыда атап өткендей өсімдіктердің маңызды бөлігі, олардың құрылымы мен беріктігін қамтамасыз етеді. Ол ағаштарда, мақтада, бамбукта, зығыр сабағында, қарасорыда, тұт жапырақтарында, жүгеріде, бидайда, күріште, құмайда, арпада, бактериялар мен балдырлардың кейбір түрлерінде кездеседі [6]. Мәселен, зығыр сабағының 70-85% целлюлозадан, 11-20% гемицеллюлозадан, 2-12% пектиннен және шамамен 2% лигниннен тұрады [7].

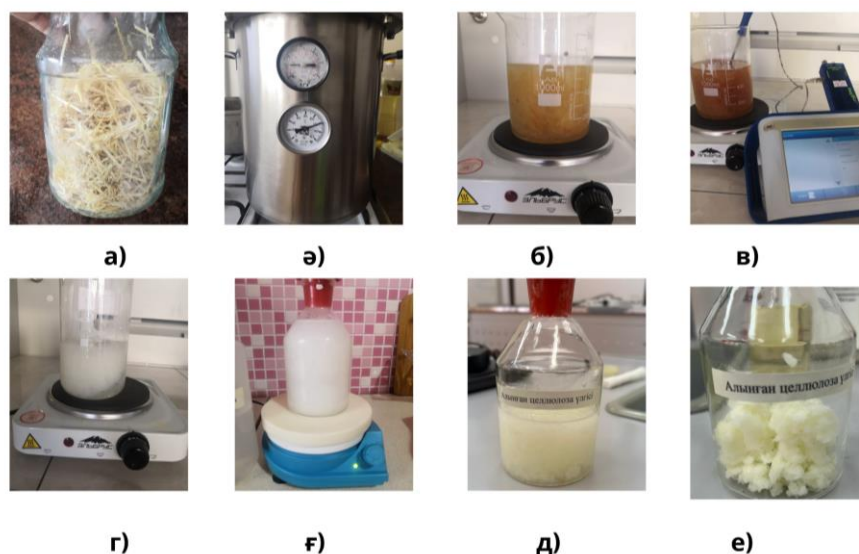
Целлюлоза өзінің ерекше механикалық беріктігімен танымал, бұл оны сұранысқа ие табиғи талшықтардың біріне айналдырады. Бұл қасиет целлюлоза тізбектерінің сызықтық орналасуымен және целлюлоза талшықтарына созылу беріктігі мен қаттылығын беретін іргелес тізбектер арасындағы сутектік байланысының болуымен түсіндіріледі. Сондай-ақ, таза целлюлоза суда және көптеген органикалық еріткіштерде ерімейді [8]. Дегенмен, целлюлоза суды сіңіріп, ісінуі мүмкін, бұл оның көлемі мен қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі. Целлюлоза биологиялық ыдырайтын полимер, яғни оны бактериялар мен саңырауқұлақтар сияқты микроорганизмдер көмірқышқыл газы мен су сияқты қарапайым қосылыстарға ыдыратуы мүмкін. Бұл қасиет целлюлоза негізіндегі материалдарды экологиялық таза және биологиялық ыдырауды қажет ететін қолданбалар үшін аса маңызды [9].

Зерттеу шарттары мен әдістері. Целлюлоза күшті қышқылдар немесе негіздер болған кезде химиялық реактивтіліктің жоғары дәрежесіне ие. Целлюлоза қышқыл гидролизіне сезімтал, бұл химиялық реакцияда целлюлоза тізбектері қышқылдың әсерінен ұсақ фрагменттерге бөлінеді. Бұл процесс әдетте озық материалдар мен биомедициналық инженерияда қолданылатын целлюлоза нанокристалдары мен нанофибрилдер сияқты целлюлозадан алынған өнімдерді өндіруде қолданылады [10]. Целлюлозаны эфирлендіру реакциялары арқылы химиялық жолмен өзгертуге болады, онда целлюлоза тізбегіндегі гидроксил топтары (-ОН) басқа функционалды топтармен ауыстырылады. Бұл химиялық модификациялар целлюлозаның қасиеттерін өзгертіп, ерігіштігін, биоүйлесімділігін және реактивтілігін жақсарту арқылы жаңа функцияларды береді [11]. Целлюлоза талшықтарын қалдық лигнин мен гемицеллюлозаны кетіру, сондай-ақ целлюлозаны ағартып, тазалығын жақсарту үшін тотықтырғыш немесе тотықсыздандырғыш ағартқыш реагенттері қолданылады. Жалпы ағартқыш агенттерге хлор диоксиді, натрий гипохлориті, сутегі асқын тотығы және озон жатады [12].

Целлюлоза құрылымында көптеген гидроксил топтарының болуына байланысты дериватизация реакцияларына ұшырауы мүмкін. Мұнда целлюлоза бастапқы морфологиясын сақтай отырып және айтарлықтай салмақ жоғалтпай жақсартылған қасиеттері бар целлюлоза талшықтарын алу үшін тотығу, эфирлендіру және силанизация реакцияларынан өтуі мүмкін [13]. Осындай реакциялардың бірі глутаральдегидпен целлюлоза арасындағы тотығу реакциясы, бұл реакцияда альдегид топтары қышқылдық ортада целлюлозаның гидроксил топтарымен әрекеттеседі. Бұл процесс целлюлоза тізбектері арасындағы екінші реттік сутектік байланысты күшті ацеталды байланыстармен алмастырады, нәтижесінде целлюлоза негізіндегі материалдардың кристалдылық қасиеті артады және механикалық беріктігі мен тұрақтылығы жақсара түседі. Сонымен қатар, целлюлоза LiCl сияқты сілтілік металл тұздарымен әрекеттесіп, тотығу реакциялары жүреді, нәтижесінде целлюлозада карбоксил (-COOH) және альдегид топтары (-CHO) түзіледі [14].

Целлюлозаны өзге компоненттерден бөліп алу процесі лабораторияда 3 этаптан тұрады: сілтілеу, қышқылдық өңдеу және ағарту. Бастапқыда сілтімен өңдеу арқылы целлюлозамен бірге өсімдік жасушаларының қабырғасының ажырамас компоненттері болып табылатын лигнин мен гемицеллюлозадан бөліп алып алу үшін қажет. Сілтілі ерітінді лигнин мен гемицеллюлозаның еруіне ықпал етеді, олардың целлюлоза талшықтарынан бөлінуін жеңілдетеді. Сілтілі өңдеуден кейін целлюлоза талшықтарын одан әрі ұнтақтау және лигнин мен гемицеллюлоза қалдықтарын кетіру үшін қышқылмен өңдеу жүргізіледі. Қышқыл гидролизі қалған гемицеллюлозаны ыдыратуға және целлюлоза талшықтарына жабысып қалуы мүмкін лигнин қалдықтарын кетіруге көмектеседі. Сонымен қатар, қышқылмен емдеу целлюлоза талшықтарының рН деңгейін реттеуге көмектесіп, келесі этап ағартуға дайындайды. Ағарту целлюлоза талшықтарынан лигнин мен гемицеллюлозаның қалдықтарын жояды, олар бастапқы алдын ала өңдеу кезінде толығымен жойылмаған болуы мүмкін. Бұл процесс талшықтардың шығымдылығы мен құрылымдық тұтастығын сақтай отырып, олардың тазалығын қамтамасыз етеді [15].

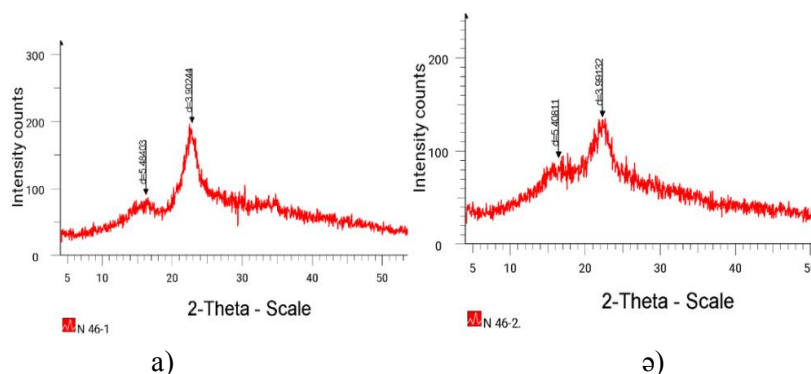
Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау. Алдымен беттік ауданын арттыру мақсатында целлюлоза өсімдік материалы ұсақ бөліктерге бөлінді (сурет 1а). Ұсақталған материалған автоклав камерасында 2% NaOH сілтілі ерітіндіге салынды. Автоклав камерасында 120°C температура мен 20 Бар қысымда 40 мин қайнатылды (сурет 1ә). Сілтілеуден кейін қышқылдық өңдеу үшін 20% HNO₃, 45% CH₃COOH, дистилденген су (2:2:1 қатынасында) қолданылды. Лигнин мөлшері аз болғандықтан, зығыр сабағынан целлюлоза алу үшін 70% CH₃COOH, 30% HNO₃ және дистилденген су қолданылды (сурет 1б, 1в). Үшінші этапта, өңделген целлюлозаны ағарту мақсатында 1% белизна қолданылды (сурет 1г). Содан кейін магниттік араластырылғышқа 5 сағатқа қойылды (сурет 1ғ).



а) ұсақталған зығыр сабақтары; ә) автоклавтағы сілтілеу процесі; б), в) қышқылдық өңдеу; г) ағарту; д) магниттік араластырғыш; е) алынған целлюлоза үлгілері.

Сурет 1. Целлюзаны лабораторияда алу:

Зығырдан және арпадан алынған целлюлоза үлгілерінің рентгендік дифрактограммалары 2-суретте көрсетілген. Арпаның 55-65%-ы, зығырдың 70-85%-ы целлюлозадан тұрғандықтан, зығырдан алынған үлгіде целлюлоза көп болады деп күтілген. Арпадан және зығырдан алынған дифрактограммадағы пиктер алынған целлюлоза үлгісінің целлюлоза I екендігін көрсетеді [16]. Зығырдан алған целлюлоза үлгісіндегі 2θ бұрыштар (16° және 22.5°) арпадан алынған целлюлоза үлгісінің 2θ бұрыштар (16° және 22°) полиморфты целлюлоза I-дің бар екендігін дәлелдейді. Сондай-ақ, екі дифрактограммадағы интенсивтіліктегі айырмашылық целлюлозаның кристалды фазадағы контенті әртүрлі болуымен байланысты. Екі үлгідегі кристалды фазаның контенттің айырмашылығы қышқылдық өңдеу кезінде қолданылған түрлі қышқыл құрамымен және үлгідегі целлюлоза құрамы әртүрлі болуымен түсіндіріледі.



Сурет 2. Зығырдан (а) және арпадан (ә) алынған целлюлоза үлгілерінің дифрактограммасы

Целлюлоза биомедицина саласында перспективалы нәтижелерге қол жеткізуде. Оның биоүйлесімділігі, биологиялық ыдырауы, суды сақтап қалу мен қайта реттелу қасиеті оны дәрі-дәрмек жеткізу жүйелерінен бастап тіндік инженерия саласындағы қолданысын мүмкін етеді [17]. Сан-алуан дәрі түрлерін тасымалдау үшін целлюлозаның әртүрлі формалары (гельдер, мембраналар, сфералар және кристалдар) қолданылады. Целлюлоза негізіндегі биополимерлер дәрілердің шығарылуын бақылауға, шығарылым уақытын ұзартуға немесе азайтуға, дәрілік заттардың шығарылуын күшейтуге мүмкіндік береді. Мәселен, тотыққан целлюлозаның шығарылу жылдамдығы тотығу дәрежесінің өзгеруімен бақыланады, әрі бұл дәрі-дәрмектерді стратегиялық мерзімде әр түрлі жерлерде мақсатты жеткізуге мүмкіндік береді. Бұл жанама әсерлерді азайта отырып, емдеу тиімділігін арттырады [18]. Сонымен қатар, целлюлоза жараларды емдеуде құнды материал болып табылады. Жараларды таңу кезінде целлюлоза тіндердің регенерациясы үшін тірек болып табылып, теріні имитациялауға, тері жасушаларының тез қалпына келуіне, тезірек сауығуға және тыртықтардың азаюына ықпал етеді. Целлюлозаның биомедицина саласында гидрогельге қатынасын реттеу арқылы қаттылық, гидрофобтылық, сіңіру қасиеті мен беттік ауданы сияқты параметрлерді жақсартуға болады. Целлюлозаның биомедицинадағы маңызды қолданыстарының бірі сүйек тінінің инженерия, себебі жоғары механикалық беріктікке ие целлюлоза талшықтары сүйек тінінің коллаген талшықтарына ұқсайды және дене жүйесіндегі ортамен үйлесімді [19]. Целлюлозалық биоматериалдар регенерация мен қан тамырларын алмастыруда да қолданылған. Целлюлозаға негізделген материалдарды әртүрлі пішіндерге пішіндеуге болады бұл синтездеу кезінде жасушалардың бекітілуін және көбеюін жақсартуға қажет субстраттарды алу үшін маңызды. Целлюлозодан жасалған жасанды қан тамырлары тромбиннің азаюын тудырады, осылайша тромб түзілуін тежейді. Бұл жасанды қан тамырларды жасау үшін жиі қолданылатын басқа материалдардан қарағанда целлюлозаға негізделген биоматериалдың айтарлықтай артықшылығы [20].

Целлюлозаның гидрофильділігі мен механикалық беріктігі оны азық-түлік қаптамасында, медицинада және гигиенада кеңінен қолданылатын әмбебап материалға айналдырады. Дегенмен, целлюлозаға тән микробқа қарсы қасиеттердің болмауы белгілі бір қолданбалар үшін қиындық тудырады. Сондықтан, микробқа қарсы қасиеттері бар, бірақ механикалық беріктігі жоқ, құрылысы жағынан целлюлозаға ұқсас хитозан целлюлозамен бірге қолданылады [21]. Біріктірілген кезде бұл материалдар механикалық берік, сонымен бірге маңызды микробқа қарсы қасиеттерге ие болатын биокөпозитті құрайды. Алынған целлюлоза-хитозан талшықтары 236-дан 3316 МПа-ға дейінгі созылу модулін және 22-ден 80 МПа-ға дейінгі созылу беріктігін көрсетеді, бұл әртүрлі қолданылуы бар жоғары функционалды материалдарды жасауға мүмкіндік береді [22]. Бұл комбинация целлюлозаның созылу беріктігін 129%-ға арттырады. Сонымен қатар, целлюлоза мен хитозанның қолжетімділігі, кең таралуы, биологиялық ыдырауы, қайта пайдалануға жарамдылығы, төмен уыттылығы және жақсартылған мөлдірлігі олардың биокөпозит ретіндегі құндылығын одан әрі арттырады [23].

Қорытынды. Қорытындылай келе, целлюлоза физикалық және химиялық қасиеттердің алуан түрлілігін көрсетеді. Целлюлозаға негізделген биологиялық ыдырайтын полимерлердің ерекше қасиеттері оларды әртүрлі қолданбаларда жан-жақты етеді. Бұл экологиялық таза, биологиялық ыдырайтын және биоүйлесімді полимерлер қағаз өндірісінен бастап

жараларды емдеуге дейінгі әртүрлі салаларда пайдалы. Сонымен қатар, целлюлозаның химиялық модификациядан өту қабілеті оның пайдалылығын одан әрі арттырады және экологиялық таза материалдар мен технологиялар саласындағы инновацияларға жаңа мүмкіндіктер ашады. Целлюлозаға негізделген биопластиктер мен кәдімгі пластмассаларға қарағанда айқын артықшылықтары оларды медицина, тамақ өнеркәсібі, электр энергетикасы салаларын қоса алғанда әртүрлі салаларда құнды материалдар ретінде бағаланады.

Әдебиеттер тізімі

1. Kuroda K. Energy Production: Biomass – Starch, Cellulose, and Hemicellulose // Springer: Yeast Cell Surface Engineering, 2019. P. 17-28.
2. Steven S., Fauza, A.N., Mardiyati Y., Santosa S.P., Shoimah S.M. Facile Preparation of Cellulose Bioplastic from Cladophora sp. Algae via Hydrogel Method // Polymers, 2022. Vol. 14, No. 21. P. 4699.
3. Varqani N.A., Bastian F. Review: Utilization of cellulose in food products // IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2023. Vol. 1230, No. 1. P. 1-7.
4. Boonmahitthisud A., Soykeabkaew N., Ongthip L., Tanpichai S. Review of the recent developments in all-cellulose nanocomposites: Properties and applications // Carbohydrate Polymers, 2022. Vol. 286, No. 119192. P. 2-22
5. Hickey R.J., Pelling A.E. Cellulose biomaterials for tissue engineering // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2019. Vol. 7, No. 45. P. 2-11.
6. Bhaladhare S., Das D. Cellulose: a fascinating biopolymer for hydrogel synthesis // Journal of Materials Chemistry, 2022. Vol. 10, No. 12. P. 1923–1945.
7. Bakri M.K.B., Rahman M.R., Chowdhury F.I. Sources of cellulose // Elsevier: Fundamentals and Recent Advances in Nanocomposites Based on Polymers and Nanocellulose, 2022. P. 1–18.
8. Pongchaiphol S., Preechakun T., Raita M., Champreda V., Laosiripojana N. Characterization of Cellulose–Chitosan-Based Materials from Different Lignocellulosic Residues Prepared by the Ethanosolv Process and Bleaching Treatment with Hydrogen Peroxide // ACS Omega, 2022. Vol. 63, No. 35. P. 22791–22802.
9. Du L., Zhang B., Deng W., Cheng Y., Xu L., Mai, L. Hierarchically Self- Assembled MOF Network Enables Continuous Ion Transport and High Mechanical Strength // Advanced Energy Materials, 2022. Vol. 12, No. 24.
10. Jakob M., Mahendran A.R., Gindl- Altmutter W., Bliem P., Konnerth J., Müller U., Veigel S. The strength and stiffness of oriented wood and cellulose-fibre materials: A review // Progress in Materials Science, 2022. Vol. 125, No. 100916.
11. Smagin A., Sadovnikova N., Belyaeva E. Hygroscopicity of Gel-Forming Composite Materials: Thermodynamic Assessment and Technological Significance // Journal of Composites Science, 2022. Vol. 6, No. 269.
12. Walawska A., Olak-Kucharczyk M., Kaczmarek A., Kudzin M.H. Environmentally friendly bleaching process of the cellulose fibres materials using ozone and hydrogen peroxide in the gas phase // Materials, 2024. Vol. 17, No. 1355.
13. Yoshizawa A., Maruyama C., Kusuma S.B.W., Wada N., Kuroda K., Hirose D., Takahashi K. Aryloxy Ionic Liquid-Catalyzed Homogenous Esterification of Cellulose with Low-Reactive Acyl Donors // Polymers, 2023. Vol. 15, No. 419.
14. Duceac I.A., Tanasă F., Coseri S. Selective Oxidation of Cellulose – A Multitask Platform with Significant Environmental Impact // Materials, 2022. Vol. 15, No. 5076.
15. Huo S., Ulven C.A., Wang H., Wang X. Chemical and Mechanical Properties Studies of Chinese linen flax and its composites // Polymers and Polymer Composites, 2013. Vol. 21, P. 275–286.
16. Liu Y., Hu H. X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH // Fibers and Polymers, 2008. Vol. 9, No. 6. P. 735–739.

17. Pinto E., Aggrey W.N., Boakye P., Amenuvor G., Sokama- Neuyam Y.A., Fokuo M.K., Karimaie H., Sarkodie K., Adenutsi C.D., Erzuah S., Rockson M.A.D. Cellulose processing from biomass and its derivatization into carboxymethylcellulose: A review //Scientific African, 2022. Vol. 15, No. 01078.
18. Xie F., De Wever P., Fardim P., Van Den Mooter G. TEMPO-Oxidized cellulose beads as potential PH-Responsive carriers for Site-Specific drug delivery in the gastrointestinal tract // Molecules Annual, 2021. Vol. 26, No. 1030.
19. Fatema N., Ceballos R.M., Fan C. Modifications of cellulose-based biomaterials for biomedical applications. // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022. Vol. 10, No. 993711.
20. Da Silva Vallejo M.C., Cordeiro R., Dias P.A., Moura C., Henriques M., Seabra I.J., Malça C., Morouço P. Recovery and evaluation of cellulose from agroindustrial residues of corn, grape, pomegranate, strawberry-tree fruit and fava // Bioresources and Bioprocessing, 2021. Vol. 8, No. 25.
21. Strnad S., Zemljič L.F. Cellulose – Chitosan functional biocomposites // Polymers, 2023. No. 425.
22. Ilyas R.A., Alias A.H., Nordin A.H., Ngadi N., Zuhri M.Y.M., Asyraf M.R.M., et al. Natural-Fiber-Reinforced Chitosan, Chitosan blends and their nanocomposites for various advanced applications // Polymers, 2022. Vol. 14, No. 74.
23. Tan S.X., Andriyana A., Ong H.C., Lim S., Pang Y.L., Ngoh G.C. A Comprehensive Review on the Emerging Roles of Nanofillers and Plasticizers towards Sustainable Starch-Based Bioplastic Fabrication // Polymers, 2022. Vol. 14, No. 664.

Материал редакцияға 11.05.24 түсті.

Г.М. Жусипназарова¹, Р Решми², А.С. Дарменбаева¹

¹Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, г.Тараз, Казахстан

²Инженерный колледж Провиденс, штат Керала, Индия

ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ СВОЙСТВ

Аннотация. В статье описано извлечение целлюлозы из ячменной и льняной соломы. Приведены сведения о значении, свойствах и применении получения целлюлозы. Полученная целлюлоза проанализирована методом рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: целлюлоза, стебель ячменя, стебель льна, рентгеновская дифрактограмма.

G.M. Zhusipnazarova¹, Dr. Reshmi², A.S. Darmenbayeva¹

¹M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan

²Providence College of Engineering, Kerala, India

EXTRACTION OF CELLULOSE IN THE LABORATORY AND STUDY OF ITS PROPERTIES

Abstract. The article describes the extraction of cellulose from barley straw and flax straw. Information is given on the importance, the properties and the application of the production of cellulose. The resulting cellulose is analysed by X-ray diffraction.

Keywords: cellulose, barley stalk, flax stalk, X-ray diffractogram.