



Capacidade de adsorção de carvões ativados produzidos a partir de resíduos da produção de farinha de trigo, com relação ao tipo de poros, para adsorção de corantes.

Cassiane Cheffer Vendruscolo¹, Karine Arend², Marcelo Giovanela³, Lademir Luiz Beal⁴

¹Universidade de Caxias do Sul (cassianecheffer@yahoo.com.br)

². Instituto Federal Catarinense (karine.arend@ifc.edu.br)

³ Universidade de Caxias do Sul (mgiovan1@ucs.br)

⁴ Universidade de Caxias do Sul (llbeal@ucs.br)

Resumo

O uso de resíduos sólidos como materiais precursores para a produção de carvão ativado é uma alternativa que, além de fornecer um novo destino para esses materiais, pode ser aplicada no tratamento de efluentes contendo corantes. Neste trabalho avaliou-se a capacidade de adsorção de amostras de carvão ativado, preparadas a partir de resíduos de produção de farinha de trigo: casca e pó de filtro. As amostras foram ativadas em diferentes temperaturas (350, 450, 550 e 650 °C) e utilizando peróxido de hidrogênio. Para a determinação da área superficial específica e do tipo de poros foi utilizado o método Brunauer-Emmett-Teller (BET). As amostras de carvão ativado foram avaliadas através de estudos de adsorção para remover corantes, azul de metileno e índigo carmim. Os resultados de área superficial específica (BET) evidenciaram uma maior área para a amostra CAS550 (296,026 m² g⁻¹). Enquanto que a estrutura dos carvões ativados é constituída, em sua maior parte, por mesoporos. Em relação aos testes de adsorção, a amostra com a maior capacidade de adsorção para os corantes foi PF450 (5.569,3 mg kg⁻¹). Portanto, os carvões ativados produzidos foram bons adsorventes para a remoção de corantes, permitindo a reutilização de resíduos, minimizando os impactos ambientais.

Palavras-chave: resíduos, adsorção, carvão ativado, corantes.

Área Temática: Química Ambiental

Adsorption capacity of activated carbon produced from residues of the production of wheat flour, in relation to the type of pores, for adsorption of dyes.

Abstract

The use of solid waste as precursor materials for the production of activated carbon is an alternative that, in addition to providing a new destination for these materials, can be applied in the treatment of effluents containing dyes. In this work was evaluated the adsorption capacity of activated carbon samples prepared from wheat flour production residues: husk and filter powder. The residue samples were activated at different temperatures (350, 450, 550 and 650 °C) and using hydrogen peroxide. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used to determine the specific surface area and pore type. Activated carbon samples were evaluated through adsorption studies to remove dyes, methylene blue and indigo carmine. The specific surface area (BET) results showed a larger area for the sample CAS550 (296,026 m² g⁻¹). While the structure of the activated carbons is constituted, for the most part, by



mesopores. Regarding the adsorption tests, the sample with the highest adsorption capacity for the dyes was PF450 (5,569.3 mg kg⁻¹). Therefore, the activated carbons produced were good adsorbents for the removal of dyes, allowing the reuse of waste, minimizing environmental impacts.

Key words: Residues, activated carbon, dyes, adsorption

Theme Area: Environmental Chemistry

1 Introdução

Um bom planejamento ambiental, considerando ações voltadas ao desenvolvimento sustentável, o qual contempla metodologias de preservação e remediação ambiental, é fundamental para que o desenvolvimento industrial seja vantajoso e não acarrete em riscos ao meio ambiente. Assim, as mais diversas áreas de pesquisa, aliadas às leis ambientais vigentes, buscam desenvolver novos processos de tratamento de resíduos que visem à preservação ambiental, bem como o aprimoramento daqueles existentes, de modo a aliar eficiência à viabilidade econômica (HONDA et al. 2015).

No tratamento de efluentes industriais, vários tipos de processos físicos, químicos ou microbiológicos podem ser utilizados. No entanto, o tratamento ideal para cada tipo de efluente é indicado de acordo com a carga poluidora e a presença de contaminantes da indústria que o gerou. No caso de indústrias provenientes do setor têxtil, os efluentes gerados são bastante complexos, podendo conter uma ampla variedade de compostos químicos, como corantes, dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros (HAMID et al., 2017).

Os efluentes contendo corantes são muito difíceis de serem tratados, devido à elevada concentração de matéria orgânica, de sólidos suspensos e de compostos tóxicos, além da fácil identificação do descarte pela sua cor. As principais técnicas disponíveis atualmente para a descoloração das águas de rejeitos envolvem, principalmente, processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica e biodegradação (VIJAYARAGHAVAN; BASHA; JEGAN, 2013).

A adsorção tem sido relatada como um método adequado para tratar efluentes contendo corantes por ser um processo de fácil operação, rentável, ambientalmente e economicamente viável, principalmente quando são utilizados adsorventes produzidos a partir de resíduos (DOTTO, 2010). O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado nesse contexto; porém, atualmente tem aumentado o interesse por materiais alternativos que possam ser utilizados como precursores na produção do carvão ativado para eliminação de contaminantes em efluentes aquosos. Materiais provenientes de resíduos agrícolas, tais como pó de coco, casca de arroz, palha de trigo, casca de avelã, casca de nozes, foram utilizados para a preparação de carvão ativado (PEREIRA et al., 2008). A utilização desses materiais para produção de carvão ativado reduz problemas ambientais, tornando-se uma alternativa economicamente viável para o reaproveitamento de diferentes rejeitos industriais, os quais podem ser empregados como material precursor para a produção de carvões ativados, cujos adsorventes possibilitaram a remoção de corantes e outros poluentes provenientes de águas residuais (BORAH et al. 2015).

Considerando a necessidade de novas aplicações para resíduos oriundos de diferentes processos, o objetivo desse trabalho foi avaliar a utilização de resíduos da produção de farinha de trigo (casca e pó de filtro) como material precursor para produção de carvão ativado. Para isso, os materiais foram caracterizados e ativados física e quimicamente. Após o preparo do carvão ativado foi avaliada a capacidade de adsorção do material pelos corantes índigo carmim e azul de metileno utilizando a isoterma de Freundlich.



2 Metodologia

Para a produção do carvão ativado foram utilizadas amostras de resíduos decorrentes da produção da farinha de trigo, como a casca (CAS), e o pó de filtro (PF). Os materiais percussores foram moídos e peneirados com uma peneira com abertura de 300 mesh. As amostras do material precursor foram secas em estufa, a 110 °C por 24 horas.

Inicialmente foi realizada a ativação física, para isso 100 g das amostras foram carbonizadas em uma mufla nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C por 3 h. Depois da ativação física foi realizada a ativação química das amostras, adicionando-se 200 mL de solução de peróxido de hidrogênio (20% v/v) às amostras carbonizadas. Em seguida, as amostras foram colocadas em Erlenmeyers sob agitação magnética por 20 min. Transcorrido esse tempo foi feita a lavagem da amostra com água gelada, para retirada do peróxido de hidrogênio, e filtração a vácuo. Após a filtração, as amostras foram colocadas em uma estufa de 100 °C para secagem (adaptado de SOUZA; ANTUNES; CONCEIÇÃO, 2013). Depois de secas, as amostras foram armazenadas em dessecador até o momento das análises e ensaios de adsorção.

Em seguida, foi realizada a determinação da área superficial específica, assim como das demais informações acerca da porosidade das amostras de carvão ativado, através do método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) em um analisador de área superficial NOVA da QUANTACHROME INSTRUMENTS (modelo 1200e).

Os testes de capacidade de adsorção foram feitos em triplicata a partir de soluções de dois corantes, o corante azul de metileno e o corante índigo carmim, nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 50 e 70 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25 °C). O pH foi mantido em 5 utilizando um tampão (ácido acético/ acetato de sódio). Para a obtenção das isotermas de adsorção, foi transferido para um Erlenmeyer de 250 mL quantitativamente 50 mL da solução de corante e 0,3 g do adsorvente. Esses Erlenmeyers foram colocados sob agitação a uma velocidade de 200 rpm, com o auxílio de um agitador magnético por 1 h. Após, aproximadamente 1,0 mL das soluções eram transferidas dos Erlenmeyers para os tubos de ensaios com auxílio de uma micropipeta. Em seguida, foram colocados em uma centrífuga a uma rotação de 3.500 rpm durante 20 min para a separação do carvão. A leitura da absorvância das soluções foi realizada em um espectrofotômetro da SHIMADZU (modelo UV - 1800) no comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) de 645 nm para o azul de metileno e 610 nm para o índigo carmim. Os dados experimentais obtidos para as amostras foram ajustados utilizando-se o modelo de Freundlich (equação 1) (MOUTA et al., 2008):

$$\log []_{\text{ads}} = \log K_F + n \log C_e \quad (1)$$

em que:

[]_{ads}: quantidade de soluto adsorvido (mg kg⁻¹);

C_e: concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹);

n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F: coeficiente de capacidade de adsorção de Freundlich (mg kg⁻¹)

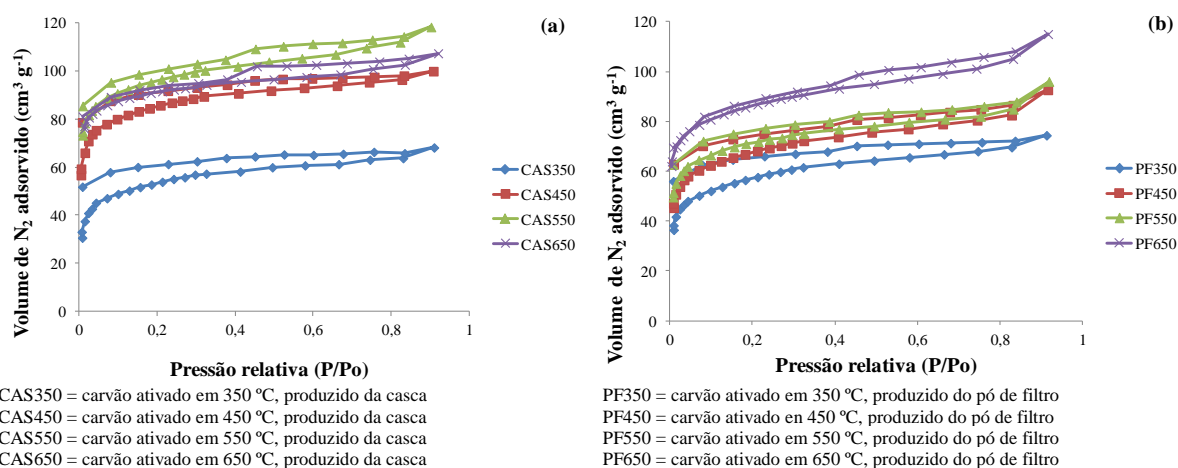
3 Resultados e discussão

Na Figura 1 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂, a -196 °C, dos carvões ativados preparados a partir de casca e de pó de filtro. Considerando que o formato da isoterma relaciona-se ao tipo de porosidade do sólido, pode-se concluir que as isotermas obtidas assemelham-se às do tipo IV, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), e que são características de sólidos contendo mesoporos.



(THOMMES et al., 2015). Pinto et al. (2002) também observaram o mesmo tipo de isoterma em estudos referentes à área superficial de carvão ativado comercial, cuja isoterma foi associada a condensação capilar em mesoporos. O ciclo de histerese observado também nas figuras é do tipo B, típico de poros tipo fenda (“Slit-Shape Pores”), na qual a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares. Nesse tipo de poros, a adsorção ocorre pela formação de multicamadas, enquanto que a dessorção, por evaporação capilar (PINTO et al. 2002).

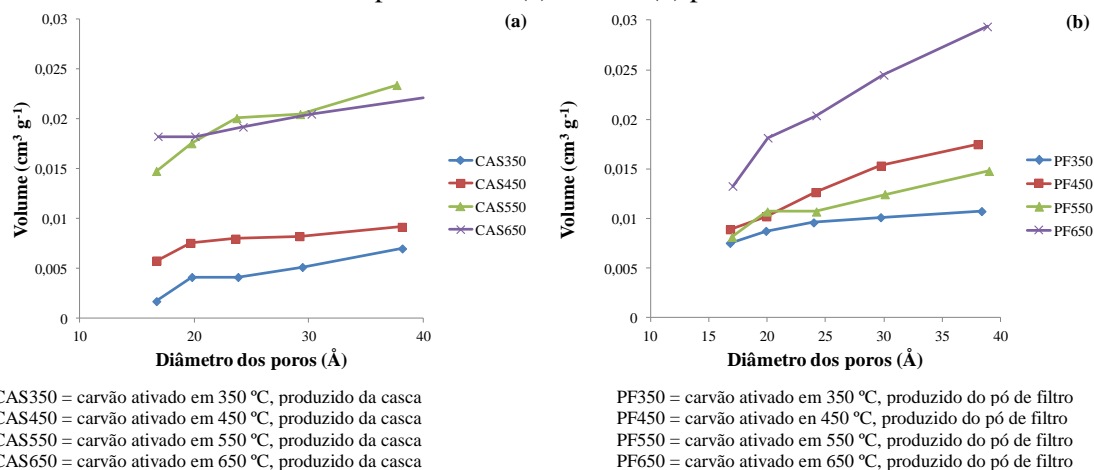
Figura 1 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , a $-196^\circ C$, dos carvões ativados obtidos a partir dos materiais precursores (a) casca e (b) pó de filtro.



A presença ou ausência de histerese nos materiais pode ser explicada devido ao tamanho e formato interno dos poros e ao condensamento de gás nos mesoporos, nos poros os processos de evaporação e condensação do gás são diferentes, dependendo do seu tamanho. A condensação ocorre com maior facilidade nos poros menores, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre moléculas; em menores pressões (CESSA et al, 2009).

A Figura 2 apresenta a distribuição de tamanho dos poros nos carvões ativados. Através dessa figura pode-se confirmar que a estrutura dos carvões ativados é constituída, na maior parte, por mesoporos, tendo em vista que a grande maioria dos poros possui tamanho superior a 20 \AA .

Figura 2 - Distribuição de tamanho dos poros nos carvões ativados produzidos a partir dos materiais precursores (a) casca e (b) pó de filtro





Os carvões ativados são geralmente microporosos, proporcionando alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e diversos solventes. Porém, também devem ter macro e mesoporos que são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorvato para o interior da partícula. Os mesoporosos são utilizados para a adsorção de moléculas maiores como corantes; já os macroporosos, normalmente, são utilizados para transporte de moléculas (NUNES; GUERREIRO, 2011)

Na Tabela 1 pode-se observar que os carvões ativados a partir da temperatura de 450 °C apresentaram valores mais altos de área superficial específica, o que pode estar relacionado ao teor de carbono contido no material precursor.

Tabela 1 - Valores de área específica, volume e raio médio de poros dos carvões ativados de casca e pó de filtro

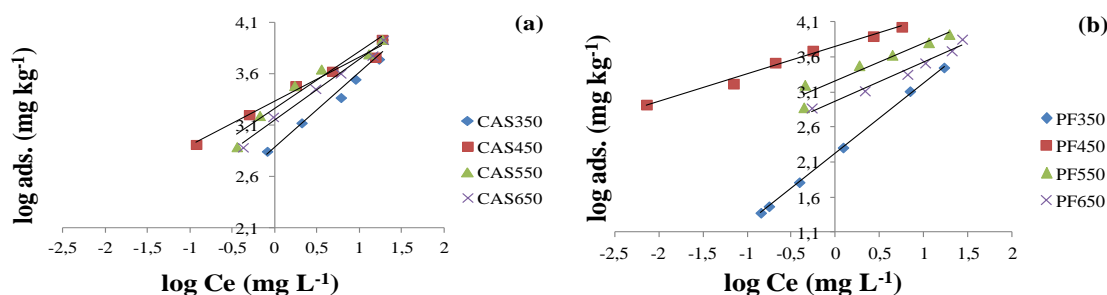
Amostra	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Raio médio dos poros (Å)
CAS350	170	0,105	12,4
CAS450	265	0,155	11,7
CAS550	296	0,183	12,4
CAS650	275	0,166	12,1
PF350	183	0,115	12,6
PF450	213	0,143	13,4
PF550	222	0,149	13,4
PF650	268	0,178	13,3

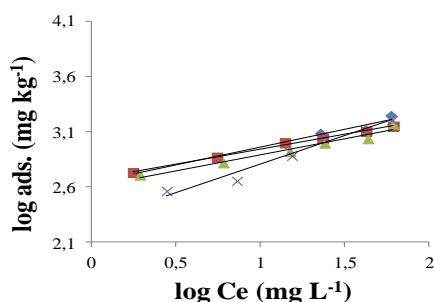
CAS350 = carvão ativado em 350 °C, produzido da casca
CAS450 = carvão ativado em 450 °C, produzido da casca
CAS550 = carvão ativado em 550 °C, produzido da casca
CAS650 = carvão ativado em 650 °C, produzido da casca
PF350 = carvão ativado em 350 °C, produzido do pó de filtro
PF450 = carvão ativado em 450 °C, produzido do pó de filtro
PF550 = carvão ativado em 550 °C, produzido do pó de filtro
PF650 = carvão ativado em 650 °C, produzido do pó de filtro

A área superficial das amostras aumentou com o aumento da temperatura de ativação dos carvões, exceto para a amostra de casca em 550 °C, onde a área superficial do carvão foi maior do que para os outros carvões da mesma espécie. O aumento da temperatura, associada à ativação também com o agente químico, possibilitou que a área superficial específica do material fosse aumentada. O processo de ativação possibilita o aumento do diâmetro dos poros menores, e a desobstrução e criação de novos poros nos materiais (MANOCHA, 2003). Quanto maior a temperatura de ativação, maior é a eliminação de gases, uma vez que os átomos de carbono mais reativos (insaturados) são eliminados como CO. A perda seletiva de carbono produz um aumento da porosidade, de forma que os microporos do material sejam acessíveis, nesse caso, o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação (RODRÍGUEZ; MOLINA, 2002).

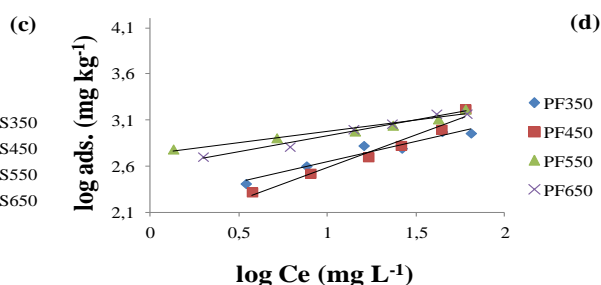
O modelo de Freundlich (Figura 3) foi o que proporcionou o melhor ajuste, indicando que a adsorção ocorre com formação de multicamadas (fisiossorção).

Figura 3 - Isotermas de Freundlich na forma linearizada, utilizando as amostras de carvão, obtidas a partir dos materiais precursores e adsorvatos: (a) casca com azul de metileno; (b) pó de filtro com azul de metileno; (c) casca com índigo carmim; (d) pó de filtro com índigo carmim.





CAS350 = carvão ativado em 350 °C, produzido da casca
CAS450 = carvão ativado em 450 °C, produzido da casca
CAS550 = carvão ativado em 550 °C, produzido da casca
CAS650 = carvão ativado em 650 °C, produzido da casca



PF350 = carvão ativado em 350 °C, produzido do pó de filtro
PF450 = carvão ativado em 450 °C, produzido do pó de filtro
PF550 = carvão ativado em 550 °C, produzido do pó de filtro
PF650 = carvão ativado em 650 °C, produzido do pó de filtro

A Tabela 2 apresenta os coeficientes de adsorção da isoterma de Freundlich. Comparando-se os carvões ativados entre si, é possível observar que as amostras PF450 e CAS450 apresentaram os maiores valores de K_f , o que indica que a temperatura de 450 °C foi a mais adequada para a ativação. Dentre as amostras, a que apresentou a maior capacidade de adsorção foi a amostra PF450. No entanto, essa amostra apresentou a menor área superficial específica. A alta capacidade de remoção nesse caso pode estar relacionada à maior afinidade química da superfície do carvão ativado com os corantes (PEREIRA et al. 2008).

Além disso, Souza Antunes e Conceição (2013) realizaram estudos utilizando o mesmo agente químico para ativação dos carvões (peróxido de hidrogênio) os quais apresentaram capacidade de adsorção de 357 mg g⁻¹ e uma área superficial de 57,77 m² g⁻¹ a 400 °C, e capacidade de adsorção de 454,54 mg g⁻¹ e uma área superficial de 45,62 m² g⁻¹ a 500 °C. Ou seja, também observaram maior capacidade de adsorção em carvões com menor área superficial, o que foi relacionado a afinidade química da superfície dos carvões com corantes.

Tabela 2 - Coeficientes das isotermas de adsorção de Freundlich

Amostra	Adsorvato	K_f (mg kg ⁻¹)	n	R^2
CAS350	Azul de metileno	751,6	1,36	0,9693
CAS450	Azul de metileno	2.137,9	2,31	0,9824
CAS550	Azul de metileno	1.798,9	1,80	0,9489
CAS650	Azul de metileno	1.393,2	1,69	0,9900
PF350	Azul de metileno	169,6	0,99	0,9996
PF450	Azul de metileno	5.569,3	2,55	0,9888
PF550	Azul de metileno	1815,516	1,85	0,9236
PF650	Azul de metileno	907,8	1,59	0,9745
CAS350	Índigo carmim	430,5	3,10	0,9787
CAS450	Índigo carmim	467,7	3,70	0,9965
CAS550	Índigo carmim	401,8	3,50	0,9608
CAS650	Índigo carmim	195,4	1,95	0,9610
PF350	Índigo carmim	161,4	2,27	0,9418
PF450	Índigo carmim	1393,2	1,70	0,9712
PF550	Índigo carmim	540,7	4,13	0,9559
PF650	Índigo carmim	384,6	2,93	0,9763

K_f = coeficiente de adsorção do íon no solo; n = reatividade dos sítios energéticos do adsorvente

CAS350 = carvão ativado em 350 °C, produzido da casca
CAS450 = carvão ativado em 450 °C, produzido da casca
CAS550 = carvão ativado em 550 °C, produzido da casca
CAS650 = carvão ativado em 650 °C, produzido da casca

PF350 = carvão ativado em 350 °C, produzido do pó de filtro
PF450 = carvão ativado em 450 °C, produzido do pó de filtro
PF550 = carvão ativado em 550 °C, produzido do pó de filtro
PF650 = carvão ativado em 650 °C, produzido do pó de filtro

Comparando-se os resultados encontrados com outros autores (Tabela 3), pode-se observar que as amostras de carvão ativado produzidas apresentam alta capacidade de reter o soluto, o que pode estar associado à presença de mesoporos nos carvões ativados, que são utilizados para a adsorção de moléculas maiores como corantes. (WANG, 2009). Os valores



de n , que indicam a afinidade do soluto pelo sólido e a reatividade dos sítios energéticos, foram maiores que 1 para a maioria das amostras, o que indica a presença de sítios altamente energéticos. Pode-se observar que as amostras que tiveram maiores valores de n foram as amostras ativadas em 450 °C, o que pode sugerir a maior afinidade e reatividade desses sítios ativos, apesar da área superficial específica ter sido menor para essas amostras.

Souza Antunes e Conceição (2013) utilizando também o peróxido de hidrogênio como agente químico para ativação dos carvões observaram maiores valores de n para amostras ativadas em menor temperatura (400 °C). Na Tabela 3, outros autores tiveram valores de n maiores que 1, caracterizando também adsorção favorável, e uma forte interação entre adsorvente e adsorvato.

Tabela 3 - Coeficientes das isotermas de adsorção de Freundlich por diferentes pesquisadores.

Material precursor	Corantes	Valores de n	Valores de K_f (mg g ⁻¹)	Referências
Casca de batata	Azul de metileno	4,38	11,90	(ALFREDO et al., 2015)
Torta de filtro de usinas sucroalcooleiras	Azul de metileno	1,09	59,69	(BERNARDINO et al., 2017)
Cinza leve de carvão	Índigo carmim	3,50	0,82	(CARVALHO et al., 2011)

K_f = coeficiente de adsorção do íon no solo; n = reatividade dos sítios energéticos do adsorvente

4 Conclusão

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se concluir em relação à análise de área superficial específica que o maior valor encontrado foi para a amostra CAS550 (296 m² g⁻¹). A área superficial aumentou com o aumento da temperatura de ativação, o que possibilitou que o material fosse ativado. Também foi possível observar que a estrutura dos carvões ativados é constituída por mesoporos, os quais são utilizados para a adsorção de moléculas maiores como corantes.

As amostras de carvão PF450 e CAS450 foram consideradas as melhores amostras entre as demais para adsorção de corantes, devido os maiores valores de K_f . Nesse caso, a temperatura de 450 °C foi a melhor para a ativação dos carvões. A análise conjunta dos resultados permitiu concluir que os resíduos de farinha de trigo podem ser utilizados para a produção de carvão ativado, sendo que a capacidade de adsorção das amostras pode estar associada com a presença de mesoporos nos carvões, e a afinidade dos sítios ativos do carvão com o adsorvato.

Referências

ALFREDO, A.P.C. et al. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, n. 6, p. 1909–1920, jul. 2015.

BERNARDINO, C.A.R. et al. Preparation of Biochar from Sugarcane By-product Filter Mud by Slow Pyrolysis and Its Use Like Adsorbent. **Waste and Biomass Valorization**, v.8, n.7, p. 2511–2521, Oct. 2017.

BORAH, Lukumoni et al. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 3, Guwahati, v. 3, n. 2, p. 1018–1028, June 2015.

CARVALHO, T.E.M. et al. Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v.289, n.2, p. 617–626, May



2011.

CESSA, R. M. A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 3, p.1153-1162, 2009.

DOTTO, Guilherme Luiz. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande, 2010.

HAMID, S.A., SHAHADAT, M., ISMAIL, S. Development of cost effective bentonite adsorbent coating for the removal of organic pollutant. **Appl. Clay Sci.** v.149, p.79–86. Dec.2017.

HONDA, et al.; Planejamento ambiental e ocupação do solo urbano em Presidente Prudente (SP). **Revista Brasileira de Gestão Urbana**, p.62-73, abr. 2015

MANOCHA, S.M. Porous carbons. **Sadhana**, v.28, p.335–348, Feb. 2003.

MOUTA, E.R., SOARES, M.R., CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.19, n.5, p.996–1009, 2008.

NUNES, C.A., GUERREIRO, M.C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Quim. Nova**, v.34, n.3, p.472–476, jan.2011.

PEREIRA, Elaine et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, jul. 2008.

PINTO, A. C. et al. Produtos naturais: atualidade, desafios e perspectivas. **Quim. Nova**, v.25, p.45-61, 2002

RODRÍGUEZ, F., MOLINA, M. El carbón activado en procesos de descontaminacion. **Catalizadores para la Protección Ambient**, p.163–168, 2002.

SOUZA, K.C., ANTUNES, M.L.P., DA CONCEIÇÃO, F.T. Adsorção do corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Quim. Nova** v.36, n.5, p.651–656, mar. 2013.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v.87, p.1051–1069, Apr. 2015.

VIJAYARAGHAVAN, J., BASHA, S.J.S., JEGAN, J., 2013. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. **J. Urban Environ. Eng.**, v.7, n.1, p.30-47, 2013

WANG, S. Ordered mesoporous materials for drug delivery. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 117, p.1-9, Jan. 2009.