

EMPREGO DO AÇO INOXIDÁVEL 304 PARA A SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS¹

Joner Oliveira Alves²
Jorge Alberto Soares Tenório³

Resumo

Os negócios gerados pela nanotecnologia em 2010 envolveram cerca de US\$400 bilhões no mundo. Este trabalho realizou um estudo sobre o emprego do aço inoxidável 304 na síntese de nanotubos de carbono tendo resíduos sólidos como matérias-primas. Amostras de bagaço da cana-de-açúcar, resíduo de milho (DDGS), pneus inservíveis e garrafas PET pós-consumo foram queimadas em atmosfera controlada. Os gases gerados foram submetidos a uma tela de inoxidável 304, que atuou como catalisador na produção dos nanomateriais. A cromatografia gasosa foi utilizada para verificar a influência do catalisador nas emissões gasosas. Análises via MEV e MET foram utilizadas para a verificação da formação dos nanomateriais. Os resultados apontaram uma diminuição das emissões de hidrocarbonetos leves e a formação de nanotubos de carbono de parede múltiplas com comprimentos de 20 a 50 µm e diâmetros entre 20 e 200 nm. Portanto, o aço inoxidável 304 pode ser empregado como catalisador na produção de nanotubos de carbono.

Palavras-chave: Aço inoxidável; Catalisador; Nanotubos de carbono; Resíduo.

USE OF 304 STAINLESS STEEL FOR THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES FROM SOLID WASTES

Abstract

The business generated by nanotechnology in 2010 involved about US\$400 billion worldwide. This project conducted a study with the use of 304 stainless steel in the synthesis of carbon nanotubes with solid wastes as raw materials. Samples of sugarcane bagasse, corn residue (DDGS), scrap tires and post-consumer PET bottles were burned in a controlled atmosphere. The gases generated were subjected to a mesh of 304 stainless steel, which served as catalyst in the production of nanomaterials. Gas chromatography was used to analyze the influence of the catalyst in the gas emissions. SEM and TEM analysis were used to verify the formation of nanomaterials. Results showed a decrease of light hydrocarbons emissions and the formation of multi-wall carbon nanotubes with lengths of 20-50 µm and diameters in the range of 20-200 nm. Therefore, 304 stainless steel can be applied as a catalyst in the production of carbon nanotubes.

Key-words: Stainless steel; Catalyst; Carbon nanotubes; Waste.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Pesquisador pleno, Centro de Pesquisa - ArcelorMittal Inox Brasil, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

³ Professor titular, Escola Politécnica - Universidade de São Paulo (USP), Doutor em Engenharia Metalúrgica.



1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis possuem amplo mercado consumidor devido à sinergia entre suas diferentes propriedades e aplicações. Entre as principais qualidades deste material estão a excelente resistência à ação de meios oxidantes, propriedades mecânicas que permitem seu uso em um grande número de projetos e uma aparência superficial que o faz adequado em aplicações onde a estética é importante.⁽¹⁾ O presente trabalho apresenta uma nova tecnologia baseada na aplicação do aço inoxidável 304 como catalisador dos gases gerados durante a queima de resíduos sólidos. Com este processo visa-se a síntese de nanotubos de carbono.

A nanotecnologia tem despertado o interesse de diversas áreas devido às enormes possibilidades de aplicações. Segundo a Agência Brasil,⁽²⁾ os produtos com base em nanotecnologias desenvolvidos originalmente no Brasil geraram cerca de R\$115 milhões em 2010, números que tendem a aumentar devido aos incentivos governamentais (o tema está incluído no Plano de Ação 2007/2010: Ciência, Tecnologia e Inovação - Pitce e na Política de Desenvolvimento Produtivo - PDP). Considerando o mercado mundial, a estimativa de negócios que envolveram nanotecnologia no mesmo ano é da ordem de US\$383 bilhões.⁽²⁾ Dentre os produtos de nanotecnologia, os nanotubos de carbono (CNTs) destacam-se como os mais promissores. Os CNTs possuem inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas devido às suas excepcionais propriedades, tais como alta resistência química, resistência à oxidação e à temperatura, baixa densidade, transporte elétrico, altíssima resistência mecânica, flexibilidade e resistência à ruptura.⁽³⁻⁵⁾

Dentre as diversas técnicas para produção de nanomateriais, a deposição química de vapor (*Chemical vapor deposition* - CVD) possui destaque devido ao menor custo e a possibilidade de ser operada continuamente, uma vez que pode ser adicionada uma fonte contínua de carbono. A CVD consiste na decomposição de um gás (fonte de carbono) através do emprego de um catalisador, à pressão atmosférica sob temperaturas de 500°C-1.100°C.^(6,7)

O processo de catálise é definido pela introdução de um componente (catalisador) com o intuito de acelerar uma reação química, sem que este não se transforme ao final da reação. Neste trabalho foi empregada a catálise de transferência de fase (CTF) que consiste na atuação de um agente transferidor para que ocorra reação entre substâncias que se encontram em fases diferentes. O catalisador forma um par iônico com a espécie química da fase aquosa ou sólida, que dessa forma é extraída para a fase orgânica, reagindo com o substrato presente. Os catalisadores mais utilizados para este processo são os metais de transição, óxidos de metais de transição, zeólitos, sílica e alumina.⁽⁶⁾

Um dos métodos de CTF mais utilizados, a deposição química de vapor (*chemical vapor deposition* - CVD) é caracterizada pela reação entre elementos gasosos e a superfície ativa do catalisador. Os catalisadores comumente empregados neste processo são os metais de transição, principalmente Cr, Co, Ni e Fe.^(6,7) As ligas formadas por metais de transição são conhecidas pela atividade catalítica na decomposição de hidrocarbonetos e formação de carbonetos metaestáveis.⁽⁷⁾ O aço é uma liga constituída por ferro e carbono, sendo que os aços inoxidáveis possuem um percentual máximo de 1,2% de carbono, pelo menos 10,5% de cromo e outros elementos de liga. Tratando-se especificamente dos aços inoxidáveis austeníticos (caso do aço 304), o níquel é um elemento essencial.⁽⁸⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As matérias-primas empregadas neste trabalho foram:

- bagaço da cana-de-açúcar produzido em uma indústria de etanol brasileira;
- grãos secos de destilaria com solúveis (*Distillers dried grains with solubles - DDGS*) produzidos em uma indústria de etanol norte-americana;
- borracha de pneus inservíveis recebidos sem a parte metálica;
- garrafas PET pós-consumo recolhidas em um ambiente residencial.

Em comum, estes resíduos apresentam uma cadeia formada majoritariamente por ligações C-H. A Tabela 1 exhibe as composições químicas destes resíduos.

Tabela 1. Análise química dos resíduos empregados (em % de peso)

	Bagaço	DDGS	Pneus	PET
C	50,5	48,2	85,8	62,6
O	17,5	17,8	---	31,8
K	4,1	7,6	---	---
H	6,7	7,5	7,3	4,7
S	1,7	6,7	2,3	---
N	0,3	3,7	---	---
P	0,5	3,2	---	---
Ca	2,7	0,6	---	---
Fe	4,8	0,5	---	---
Si	7,0	0,3	---	---
Outros	4,2	3,9	4,6	0,9

2.2 Metodologia

O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares em escala laboratorial ligados por um tubo de quartzo. Os fornos possuem capacidade de aquecimento independente, tendo sido empregada uma temperatura variável no forno primário e fixada a temperatura de 1.000°C para o forno secundário. Os experimentos consistiram em duas fases: pirólise/combustão dos resíduos e catálise dos gases gerados. A Figura 1 exhibe uma demonstração geral do processo empregado: o resíduo é inserido no forno primário através do uso de um cadinho de alumina, o efluente da queima atravessa um filtro de carvão de silício e entra em contato com o catalisador alocado no forno secundário.⁽⁹⁾

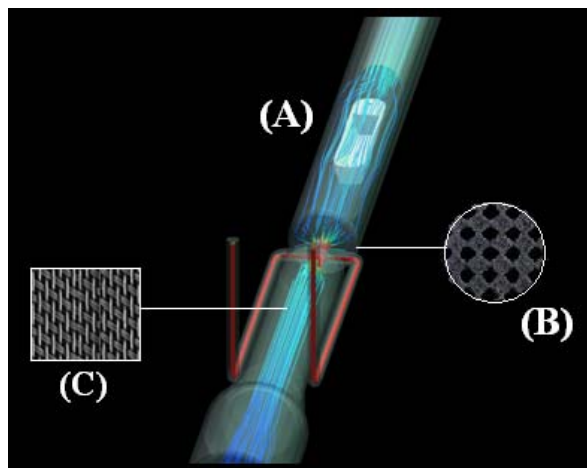


Figura 1 - Demonstração geral do processo: (A) o cadinho é inserido no forno, (B) o filtro retém as partículas sólidas e (C) os gases atingem o catalisador.

2.3 Catalisador

O catalisador empregado neste trabalho foi o aço inoxidável do tipo 304, apresentado na forma de uma tela vazada com 157 fios/cm² e diâmetros de 0,02 mm. As telas foram utilizadas como recebidas (sem pré-tratamentos), tendo apenas sido realizada a limpeza com acetona antes de cada experimento. A Tabela 2 apresenta a especificação dos componentes de liga para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016.⁽¹⁰⁾

Tabela 2 - Componentes de liga (em % de peso) para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016⁽⁹⁾

Cr	Ni	Mn	Si	N	C	P	S
18,00-20,00	8,00-10,50	≤2,00	≤1,00	≤0,10	≤0,08	≤0,05	≤0,03

Como se tratou de um trabalho de caráter exploratório, para os ensaios preliminares foram utilizados volumes reduzidos da tela, visando uma economia deste material, sendo assim peças circulares com diâmetros de aproximadamente 20 mm foram empregadas (Figura 2-A). Após o estabelecimento das condições de trabalho finais, foi adotado um novo formato para as telas metálicas, visando um maior contato entre a superfície da tela e o fluxo de gases, possibilitando uma maior coleta de material. Peças de 300x100 mm foram enroladas em forma tubular com cerca de 40 mm de diâmetro (Figura 2-B).



Figura 2 - Amostras da tela de aço inoxidável utilizada nos experimentos preliminares (A) e finais (B).

2.4 Caracterizações

Amostras dos efluentes gasosos foram coletadas na saída do forno secundário e analisadas em um aparelho de cromatografia gasosa modelo HP-6890.

Partes de diferentes regiões da tela metálica foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Hitachi 4800 e em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) modelo JEOL 1010 (tensão de aceleração de 70 kV). A Figura 3 exemplifica a coleta de material para análise.

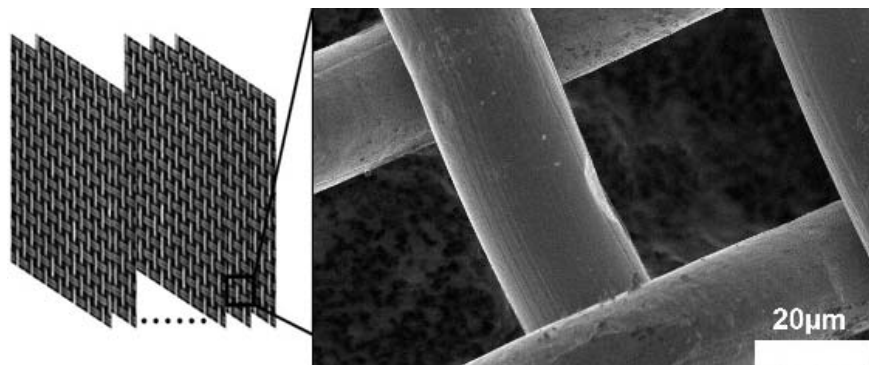


Figura 3 - Imagem MEV da tela catalisadora (magnificação de 3.000x).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Avaliação das Emissões Gasosas e da Influência do Sistema Catalisador

Na Figura 4 são apresentadas as emissões dos principais hidrocarbonetos leves produzidos durante a queima dos resíduos, com e sem o uso da tela metálica, proporcionando uma avaliação da influência do uso do catalisador. Metano, etileno, acetileno e benzeno foram os principais hidrocarbonetos encontrados, sendo que traços de tolueno, etano, propano, propileno, etilacetileno e etilbenzeno também foram detectados.^(11,12)

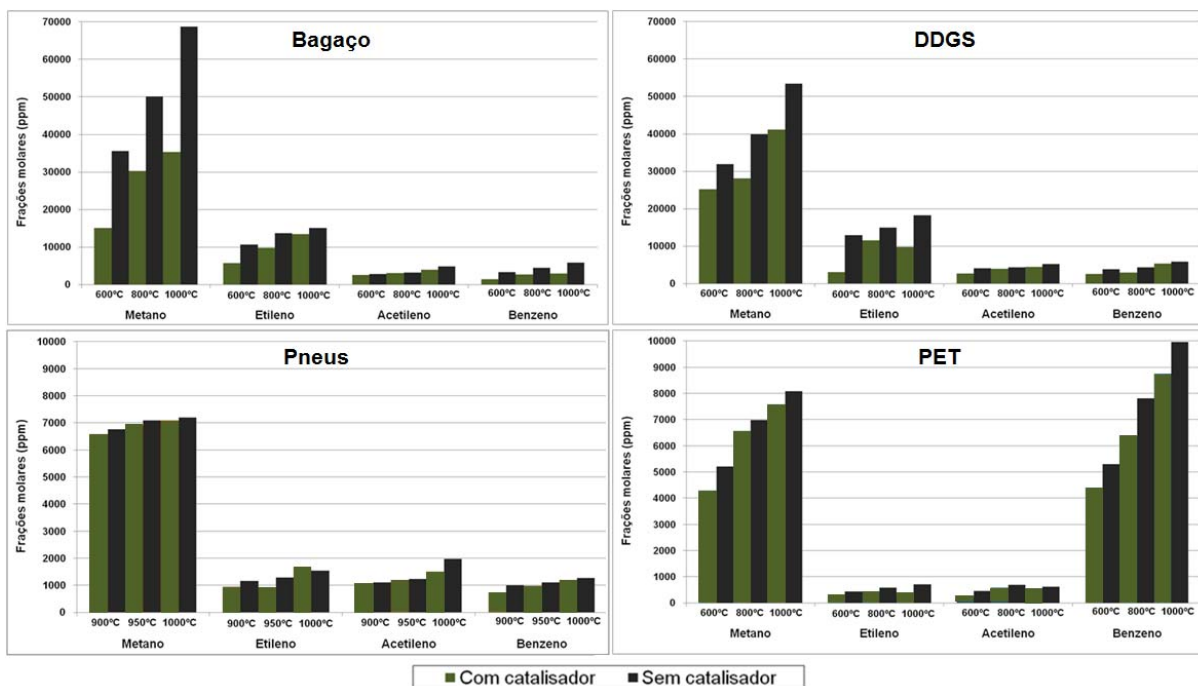


Figura 4 - Emissões dos principais hidrocarbonetos leves (em ppm) gerados durante a queima dos resíduos - com e sem o emprego do catalisador.

Através de uma análise da Figura 4 é possível afirmar que o emprego do sistema catalisador ocasionou uma desejável redução nas emissões dos hidrocarbonetos. O processo de síntese empregado neste trabalho é baseado na deposição química de vapor (CVD), a qual consiste em reações de desidrogenação térmica através do uso de um catalisador composto de um metal de transição empregado para "quebrar" os hidrocarbonetos gasosos em $C_{(sólido)}$ e H_2 (equação 1). Na superfície ativa do metal de transição ocorre a decomposição catalítica dos hidrocarbonetos em carbono e hidrogênio, seguida por uma difusão do carbono sobre a superfície do metal, até a solução torna-se saturada. A supersaturação da solução resulta na precipitação de partículas sólidas de carbono na superfície do metal. Os hidrocarbonetos com maiores emissões neste trabalho (metano, benzeno, etileno e acetileno) tiveram seu uso como matéria-prima para a produção de nanotubos de carbono investigados, com sucesso, em trabalhos anteriores.⁽¹³⁻¹⁶⁾ Portanto, os hidrocarbonetos gasosos gerados pela queima dos resíduos podem ser considerados importantes fontes de carbono para o crescimento de nanotubos de carbono.



3.2 Caracterização dos Materiais Produzidos

As Figuras 5 e 6 exibem as micrografias dos nanomateriais sintetizados na superfície da tela do aço inoxidável 304 através do emprego de diferentes resíduos como matérias-primas. Para a obtenção destas imagens foram empregados os microscópios eletrônicos de varredura (Figura 5) e de transmissão (Figura 6).

De um modo geral, fazendo uma análise das micrografias exibidas na Figura 5 é possível observar a tela de aço inoxidável ao fundo com as ramificações dos nanomateriais impregnados na superfície de um modo não uniforme. A partir da observação destas imagens é possível confirmar a teoria anteriormente proposta, na qual foi afirmado que os nanotubos são formados nas partículas sólidas de carbono que ficaram precipitadas na superfície do metal. A seguir são apresentadas ponderações sobre os resultados obtidos para cada matéria-prima empregada.

3.2.1 Bagaço da cana-de-açúcar

Uma alta densidade de emaranhados de fibras de nanomateriais foi formada, como exibido na Figura 5. Os nanomateriais abrangem a tela catalisadora de forma irregular. Os experimentos realizados com temperaturas de pirólise mais baixas (600°C) apresentaram um volume de nanomateriais superior aos que foram produzidos com temperaturas de pirólise elevadas (1.000°C).

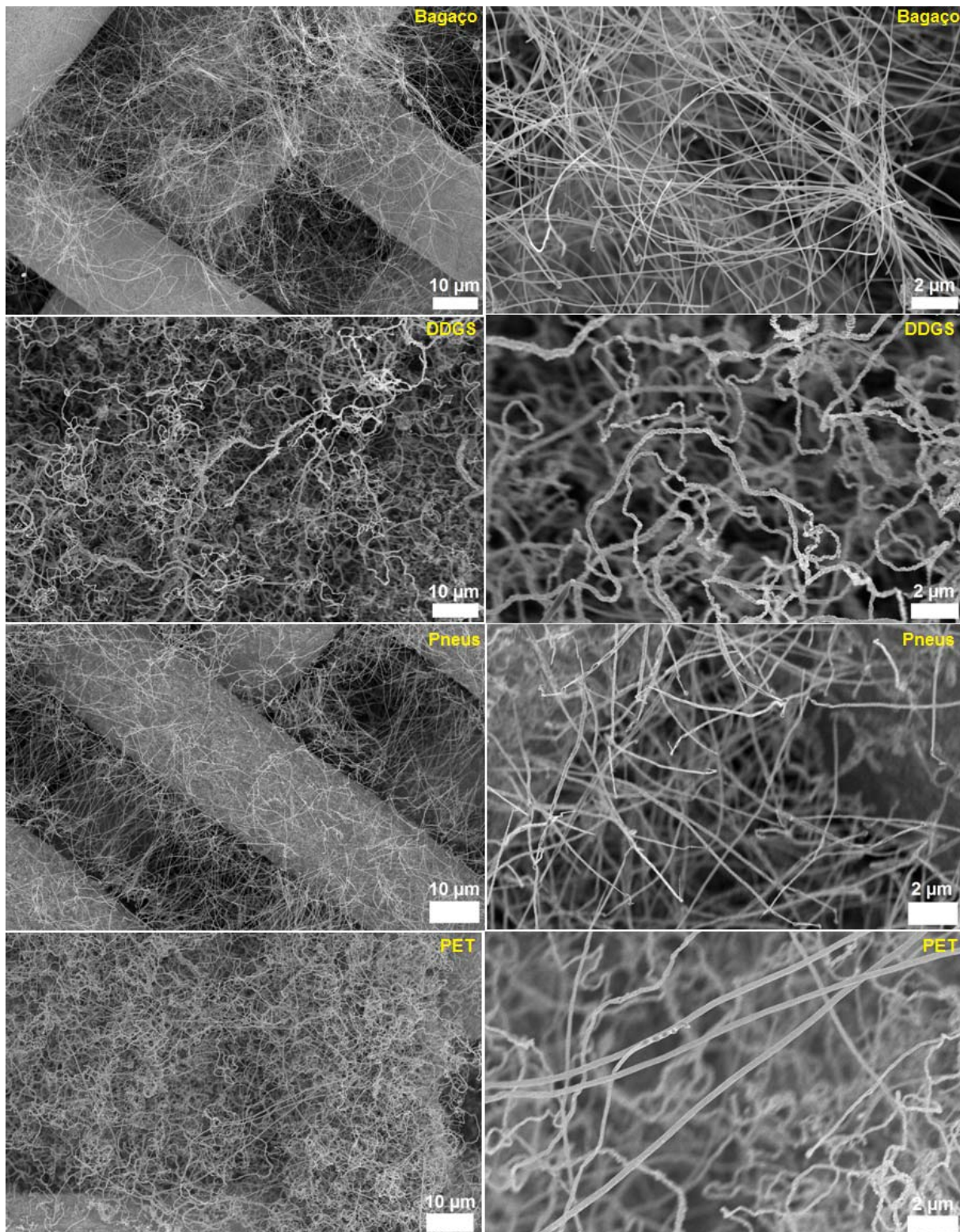


Figura 5 - Imagens MEV dos nanomateriais produzidos com o emprego dos diferentes resíduos.

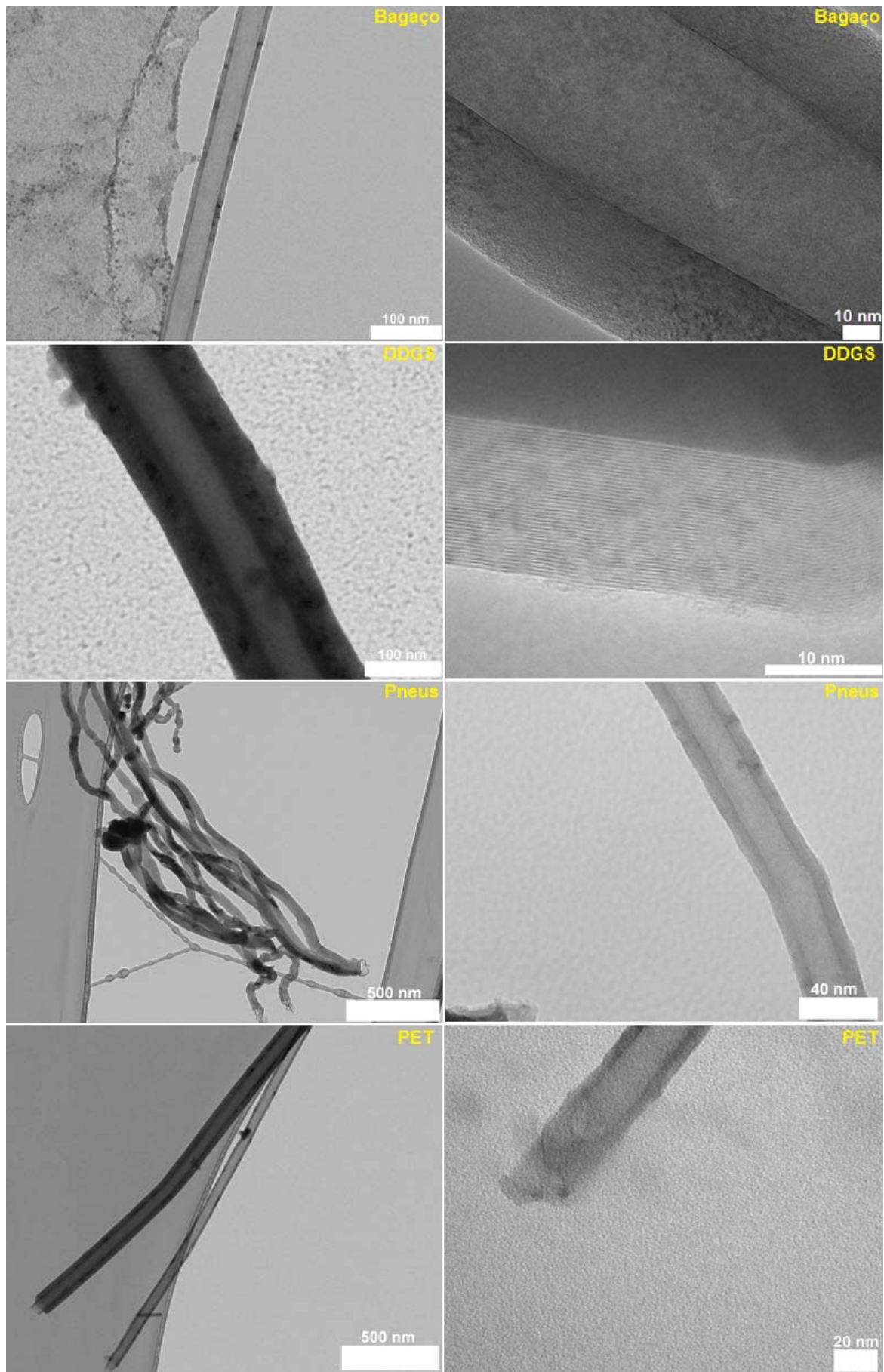


Figura 6 - Imagens MEV dos nanomateriais produzidos com o emprego dos diferentes resíduos.

Tessonnier et al. ⁽¹⁷⁾ investigaram as propriedades químicas e estruturais de alguns tipos de nanotubos de carbono atualmente comercializados. Dentre os nanotubos analisados no citado trabalho, dois tipos apresentaram características estruturais semelhantes aos produzidos neste trabalho: o NC 3100 da empresa Nanocyl S.A. (Bélgica) e o Baytubes da Bayer MaterialScience AG (Alemanha), sendo que estas empresas são duas das maiores produtoras mundiais de nanomateriais.

As imagens MEV relatadas aos experimentos com o uso do bagaço apontam a formação de fios longos com comprimentos entre 20 μm e 50 μm , sendo que comprimentos maiores chegaram a ser registrados em outras imagens, porém com um menor volume produzido.

Imagens obtidas com o Microscópio Eletrônico de Transmissão, exibidas na figura 6, mostraram que os nanomateriais produzidos a partir do bagaço da cana possuem a forma tubular característica dos nanotubos de carbono. Foram produzidos nanotubos com diâmetros entre 20 μm e 50 nm.

As imagens MET evidenciaram a presença de múltiplas camadas de grafeno paralelas ao redor de uma cavidade oca, estrutura esta relacionada aos nanotubos de carbono de parede múltiplas – MWCNTs. ⁽⁵⁾

3.2.2 DDGS

Os experimentos que utilizaram os grãos secos de destilaria com solúveis (DDGS) como matéria-prima geraram um grande volume de materiais com dimensões nanométricas. A tela catalisadora foi completamente coberta como pode ser visto na Figura 5. Diferentemente dos nanomateriais sintetizados a partir do bagaço da cana, os nanomateriais produzidos com o DDGS apresentaram formas retorcidas e irregulares, com uma superfície aparentemente escamosa.

Imagens obtidas com o MET revelaram a formação de nanomateriais e também grafita. Nanofibras de carbono (destacadas na Figura 6) com comprimentos da ordem de 50 μm e diâmetros entre 80 nm e 200 nm foram formados em menor volume. Estruturas semelhantes foram relatadas por Vander Wal, Hall e Berger ⁽¹⁸⁾ durante a síntese de materiais através de hidrocarbonetos gasosos como matéria-prima e com o emprego do aço inoxidável como catalisador. As nanofibras de carbono são materiais compostos por placas de grafite empilhadas ao longo de um eixo com formato de cone. ⁽¹⁹⁾ Através de uma análise da micrografia (obtida com o MET de alta resolução) pertinente aos materiais produzidos a partir do DDGS, localizada à esquerda da Figura 6, é possível observar o enfileiramento das placas de grafite.

Outra estrutura formada em maior volume apresentou paredes corrugadas, com curvaturas acentuadas e superfícies irregulares. Esta estrutura possui a forma da grafita, uma das formas alotrópicas do carbono, assim como o diamante, fulerenos, fibras e nanotubos. A grafita pode ser encontrada na forma mineral ou obtida sinteticamente através de fontes de carbono. ⁽²⁰⁾

3.2.3 Pneus inservíveis

As micrografias apontam que nanoestruturas foram formadas, porém em volume reduzido quando comparadas ao que foi apresentado pelos resíduos da biomassa (bagaço e DDGS). Outro fator de destaque, quando comparadas às estruturas formadas através do emprego de resíduos de pneus e biomassa é relacionado ao tamanho dos fios formados. Menores dimensões dos fios foram relatadas aos pneus, em torno de 30 μm , o que decresce o valor agregado aos nanomateriais.



Através de uma análise das imagens MEV dos materiais produzidos a partir dos pneus é possível observar as dimensões dos fios formados, sendo que comprimentos na ordem de 40 μm foram detectados.

As imagens obtidas com o microscópio de transmissão revelaram que os materiais produzidos apresentaram formas circulares impregnadas sob a superfície de estruturas tubulares, estas estruturas podem ser classificadas como inclusões de negro de fumo (carbono amorfo) nas paredes externas dos nanotubos de carbono.

Os nanomateriais formados com o emprego dos pneus possuem o formato circular e oco dos nanotubos de carbono. Foram constatados CNTs de paredes múltiplas com diâmetro médio de 40 nm.

3.2.4 Garrafas PET pós-consumo

Nos experimentos nos quais foram empregados lotes de garrafas PET pós-consumo foi verificada a formação de nanomateriais apenas quando empregada uma baixa temperatura de combustão (600°C), sendo que para temperaturas mais elevadas (1000°C) foi observada a formação de estruturas características do negro de fumo.

Para a temperatura de combustão de 600°C foi exibido um emaranhado de fibras de carbono com comprimentos na ordem de 40 μm formadas sob a tela catalisadora.

As imagens MET do produto sintetizado a partir da queima de garrafas PET a 600°C comprovou a formação de microfibras com diâmetros entre 90-140 nm, como pode ser observado na Figura 6.

4 CONCLUSÕES

O emprego da tela de aço inoxidável 304 reduziu as emissões dos hidrocarbonetos leves para todas as situações testadas, atuando com destaque no decréscimo das emissões de metano, um dos principais gases agravadores do efeito estufa.

A superfície do aço inoxidável 304 contém metais de transição como o Cr, Ni e Mn que reagem com os gases gerados pela queima dos resíduos, quebrando os hidrocarbonetos gasosos em $\text{C}_{(\text{sólido})}$ e H_2 . Nas partículas sólidas produzidas foram verificados emaranhados de nanomateriais com comprimentos de 20 μm a 50 μm e diâmetros entre 20 nm e 200 nm. Dentre os materiais produzidos destacam-se os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, materiais com excelentes propriedades e grande mercado consumidor. Portanto, o aço inoxidável 304 pode ser empregado para a produção de nanomateriais e diminuição da geração de hidrocarbonetos leves.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do período do Dr. Joner O. Alves na Northeastern University (EUA), e ao suporte financeiro concedido pela CAPES (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

REFERÊNCIAS

- 1 CASTRO, G.M. Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ABNT 430. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005, 139 p.
- 2 GANDRA, A., AMADO, A. Mercado brasileiro de nanotecnologia tem grande potencial de crescimento. Agência Brasil. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/noticia/2011-02-18/mercado-brasileiro-de-nanotecnologia-tem-grande-potencial-de-crescimento>>. Acesso em: 04 abr. 2011.



- 3 PITKETHLY, M.J. Nanoparticles as building blocks. *Nano Today*, v. 36, p. 36-42, 2003.
- 4 BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A.A., HEER, W.A. Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, v. 297, p. 787-792, 2002.
- 5 GROBERT, N. Carbon nanotubes - becoming clean. *Materials Today*, v. 10, n. 1-2, 2007, p. 28-35.
- 6 LUCCHESI, A. M., MARZORATI, L. Catálise de transferência de fase. *Química Nova*, v. 23, n. 5, p. 641-652, 2000.
- 7 HERNADI, K., FONSECA, A., NAGY, J. B., SISKÁ, A., KIRICSI, I. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Applied Catalysis A*, v. 199, p. 245-255, 2000.
- 8 ARCELORMITTAL INOX. Aço inoxidável: a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável. ArcelorMittal Inox Brasil, Produtos, 2010.
- 9 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO, MBC, RECYT/ MERCOSUL, CNPq. (Org.). *Nanotecnologia para o mercosul: edição 2010 do prêmio mercosul de ciência e tecnologia*. 1^a ed., Brasília: UNESCO, 2010, p. 57-74.
- 10 ASTM. ASTM E2016 - 06 Standard specification for industrial woven wire cloth. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- 11 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Analysis and control of light hydrocarbon gases in the pyrolysis-combustion process of several solid wastes. In: 140th TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego - EUA. *Proceedings...*, 2011.
- 12 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Análise dos hidrocarbonetos leves gerados durante o processo de pirólise do bagaço da cana-de-açúcar. In: 65^o Congresso da ABM - Internacional, Rio de Janeiro. *Anais...* p. 766-773, 2010.
- 13 YUAN, L., LI, T., SAITO, K. Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames. *Carbon*, v. 41, p. 1889-1896, 2003.
- 14 KHAVRUS', V. A., LEMESH, N. V., GORDEICHUK, S. V., TRIPOL'SKII, A. I., IVASHCHENKO, T. S., STRIZHAK, P. E. Catalytic synthesis of carbon nanotubes from ethylene in the presence of water vapor. *Theoretical and Experimental Chemistry*, v. 42, n. 4234-8, 2006.
- 15 BENITO, A. M., MANIETTE, Y., MUNOZ, E., MARTINEZ, M. T. Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene. *Carbon*, v. 36, n. 5, p. 681-683, 1998.
- 16 ZHONG, G., HOFMANN, S., YAN, F., TELG, H., WARNER, J. H., EDER, D., et al. Acetylene: a key growth precursor for single-walled carbon nanotube forests. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 17321-17325, 2009.
- 17 TESSONNIER, J.-P., ROSENTHAL, D., HANSEN, T.W., HESS, C., SCHUSTER, M.E., BLUME, R., et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*, v. 47, p. 1779-1798, 2009.
- 18 VANDER WAL R. L., HALL L. J., BERGER, G. M. Optimization of Flame Synthesis for Carbon Nanotubes Using Supported Catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, p. 13122-13132, 2002.
- 19 ZABETTA, E. C., HUPA, M. Gas-born carbon particles generated by combustion: a review on the formation and relevance. Report 05-01, Combustion and Materials Chemistry Group, Process Chemistry Centre, Biskopsgatan8, Finland, 2005.
- 20 DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SURIHARA, K., SPAIN, I. L., GOLDBERG, H. A. *Graphite fibers and filaments*. Berlin: Springer, 1988.