

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM) EM REATOR UASB PARA REMOÇÃO DE SULFATO E MANGANÊS

C.A. BARROS.¹, A.C.L. RIZZO¹, C.D. CUNHA¹, T. A. OLIVEIRA²

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM),

²Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

cbarros@cetem.gov.br – arizzo@cetem.gov.br – ccunha@cetem.gov.br

RESUMO

A geração da Drenagem Ácida de Minas (DAM) é um problema ambiental por apresentar acidez elevada e alta concentração de metais. Para o tratamento desse tipo de efluente, tem-se a utilização de processos biológicos, que empregam micro-organismos anaeróbios, podendo apresentar remoção de sulfato, alcalinização do meio e precipitação de metais. Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar o tratamento da DAM, pelo processo anaeróbio, principalmente pelo uso das BRS em reator UASB, visando diminuir, concentrações de sulfato e manganês, presentes no efluente, por estarem acima dos valores permitidos pelo CONAMA. O sistema experimental foi operado com um efluente sintético, contendo sulfato e manganês; e utilizando-se como inoculo, o lodo de esgoto. Os resultados obtidos indicam a eficiência do emprego do processo anaeróbio para o tratamento de efluentes contendo sulfato, chegando a 95% de remoção de sulfato (com 2,0g/L de sulfato); e 98% de remoção de manganês (com 45mg/L de manganês).

1. INTRODUÇÃO

As reservas de carvão mineral no Brasil totalizam aproximadamente $2,482 \times 10^6$ toneladas (DNPM, 2011) respondendo por apenas 0,1% das reservas mundiais e 0,1% da produção total global (LOPES, SANTO e GALATTO, 2009). As maiores reservas estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC) e Paraná (PR), correspondendo a aproximadamente 54%, 43% e 1,5%, respectivamente, das reservas nacionais (DNPM, 2011). Nas minas de Santa Catarina, a maior parte (73%) é rejeito piritoso, retirado ao longo do processo de beneficiamento que é feito visando o aproveitamento mais econômico do carvão mineral (LOPES, SANTO e GALATTO, 2009).

A exploração do carvão teve como consequência negativa a grande quantidade de resíduos sólidos ricos em sulfeto, gerados a partir das operações de extração e processamento mineral. Esses resíduos são, muitas vezes, depositados de forma inadequada, causando um impacto ambiental significativo na biota local. No caso de Santa Catarina o principal problema é a contaminação de corpos hídricos superficiais e subterrâneos, uma vez que as minas foram abertas perto de cursos d'água. Estima-se que dois terços desses cursos estejam contaminados pela atividade mineradora (GALATTO et al., 2007). Em contato com o oxigênio, água e micro-organismos da flora local, os resíduos minerais ricos em sulfetos geram uma solução aquosa ácida denominada drenagem ácida de mina (DAM). Além de ser extremamente ácida e conter grande quantidade de sulfato, a DAM é enriquecida em ferro, alumínio e metais pesados, como chumbo, manganês e cádmio, podendo conter até radionuclídeos como o tório e o urânio (RUBIO e SILVA, 2009). O tratamento desse tipo de efluente é realizado utilizando-se tecnologias convencionais, sendo normalmente ineficientes e/ou com custos elevados. Portanto, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas, como a utilização de processos biológicos, que vêm ganhando importância em função do bom desempenho apresentado e dos baixos custos operacionais envolvidos. Dentre os processos biológicos que vêm sendo estudados para o tratamento da DAM, tem-se a utilização de micro-organismos anaeróbios (como as BRS – bactérias redutoras de sulfato). Essa alternativa tecnológica interessante é por apresentar diversos benefícios ambientais e econômicos, podendo se tornar uma opção eficaz e economicamente viável na remoção de sulfato, alcalinização de efluentes industriais e precipitação de metais (BARROS et al, 2012).

As DAMs mais frequentes são provenientes de transformações ocorridas no rejeito da mineração de minérios e carvões contendo sulfetos minerais. Dessa forma, o sulfeto proveniente, basicamente da pirita e de outros minerais, é oxidado em um processo catalisado por bactérias e arqueas, formando sulfatos e resultando, ainda, em baixos valores de pH e elevadas concentrações de metais dissolvidos (RUBIO e TESSELE, 2002).

A digestão anaeróbia é um processo biológico realizado por micro-organismos que, na ausência de oxigênio molecular, promovem a transformação de matéria orgânica complexa, como carboidratos, proteínas e lipídeos, em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas (SANTOS, 2007; CHERNICHARO, 2007).

A produção de sulfeto é o processo de redução de sulfato e outros compostos à base de enxofre, que são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação biológica de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias, denominadas bactérias redutoras de sulfato (BRS) (AQUINO e CHERNICHARO, 2005; CHERNICHARO, 2007).

As bactérias redutoras de sulfato toleram temperaturas na faixa de -5 a 75° C e valores de pH variando entre 5 e 9,5, apresentando, assim, considerável adaptação às mais variadas condições ambientais anaeróbias. A necessidade de um baixo potencial de oxi-redução restringe sua atividade a ambientes redutores. Estas bactérias causam alterações físicas e

químicas do meio, como: formação de sulfeto, que por reduzirem o potencial de oxi-redução permitem a sobrevivência apenas de micro-organismos anaeróbios; liberação de substância tóxica (H_2S); alteração do pH do sistema, alcalinização do meio; remoção de carga orgânica e remoção de H_2 (SANTOS, 2007).

Estudos sobre a aplicabilidade de reatores anaeróbios especificamente para remoção de sulfato e metais em efluentes industriais, ainda são relativamente poucos e a tecnologia está em constante desenvolvimento (BARROS *et al*, 2012).

O reator anaeróbio do tipo fluxo ascendente com leito de lodo (UASB) foi inicialmente desenvolvido na Holanda. O processo consiste em um fluxo ascendente de efluente através de um leito de lodo com perfil denso e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação, próximas ao fundo (leito de lodo), até o perfil de um lodo mais disperso e leve, próximo ao topo do reator (manta de lodo) (CHERNICHARO, 2007). É constituído basicamente de um tanque cilíndrico ou retangular, vertical, contendo na parte superior um sistema de separador trifásico sólido/líquido/gás (RIZZO e LEITE, 2004). A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação (leito e manta de lodo), sendo a mistura do sistema promovida pelo fluxo ascendente do afluente e das bolhas de gás gerado. O afluente é alimentado pelo fundo e o efluente deixa o reator através de um decantador interno localizado na parte superior do mesmo. Um dispositivo de gases e sólidos fica localizado abaixo do decantador, cujo objetivo é a separação dos gases contidos na mistura líquida, de tal forma, que propicie condições para a sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que estas retornem à câmara de digestão, ao invés de serem arrastados para fora do sistema (CHERNICHARO, 2007).

A estimativa de Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um indicativo indireto de compostos orgânicos no efluente, evidenciando a eficácia da operação em termos de consumo de matéria orgânica. Essa estimativa é utilizada para a redução do sulfato presente no efluente que pode ser feita respeitando a relação DQO/sulfato (razão entre a concentração de matéria orgânica expressa em termos de demanda química de oxigênio, DQO, e a concentração de sulfato) cujo valor é de 0,67. Esse valor permite a conversão do sulfato a sulfeto concomitantemente à remoção de matéria orgânica. Teoricamente, para essa relação, há sulfato suficiente no meio para que toda matéria orgânica presente seja utilizada pelas BRS, podendo o reator operar exclusivamente em condições sulfetogênicas (CHERNICHARO, 2007).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o tratamento de um efluente sintético de mineração de carvão através do processo anaeróbio, valendo-se principalmente da atividade de bactérias redutoras de sulfato (BRS), em biorreator do tipo UASB.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema de tratamento biológico utilizado é composto por um tanque de alimentação, uma bomba peristáltica, um reator anaeróbio de fluxo ascendente com leito de lodo (UASB), com capacidade de 10L, e um sistema de coleta de biogás (Figuras 1a e 1b). O reator foi inoculado (parte inferior do biorreator UASB) com 5,6 litros de lodo anaeróbio, procedente do Centro Experimental de Tratamento de Esgotos da UFRJ (CETE/UFRJ) (Figura 1c).

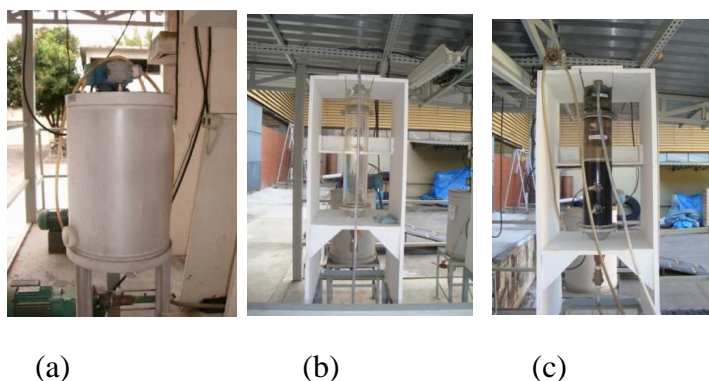


Figura 1: Sistema de Tratamento Biológico: (a) tanque de alimentação, (b) reator do tipo UASB em testes operacionais, e (c) reator do tipo UASB em operação.

Foi realizada seleção prévia do lodo anaeróbio a ser utilizado como inóculo do reator do tipo UASB. Dentre as fontes disponíveis no Rio de Janeiro (local de condução dos experimentos), optou-se pela coleta do lodo proveniente do Centro Experimental de Tratamento de Esgotos da UFRJ (CETE). O monitoramento do processo de digestão anaeróbia, com o tempo de 250 dias foi realizado com os seguintes parâmetros: controle do tempo de retenção hidráulica (TRH) do biorreator; contagem de bactérias redutoras de sulfato (BRS), determinação sólidos voláteis totais (SVT) no lodo anaeróbio; medidas de pH, potencial redox (Eh), alcalinidade, determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) total e sulfato, no afluente e efluente.

Optou-se primeiramente pela utilização do lactato de sódio, como fonte de carbono, sendo posteriormente incorporado ao lactato, glicerina em proporções gradativas (até 20%). Foi adicionado ao afluente sintético além da fonte de energia, íon sulfato, na forma de sulfato de sódio; e macronutrientes necessários ao desenvolvimento do inóculo, como uréia e ácido orto-fosfórico, fontes de nitrogênio (0,00525g/L) e fósforo (0,00021g/L), respectivamente.

Para a determinação da DQO (método refluxo fechado com quantificação colorimétrica), do pH, Eh, alcalinidade total, SVT, e concentração de íons sulfato em solução

(método gravimétrico), tanto do afluente como do efluente, foram aplicadas as metodologias do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (APHA, 1998). As determinações desses parâmetros foram realizados 2 vezes por semana. A estimativa da população de bactérias redutoras de sulfato (BRS) no lodo anaeróbio, foi realizada empregando-se o método do Numero Mais Provável (NMP) e como meio de cultivo utilizado, meio Postgate B semi-sólido (Postgate, 1984). A determinação quantitativa do valor das concentrações de manganês tanto do afluente quanto do efluente, foi realizada pela Coordenação de Análises Químicas do CETEM (COAM).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Afluente (DAM)

Foi realizada a caracterização físico-química do efluente contaminado pela DAM (drenagem ácida de mina) proveniente região carbonífera de Criciúma (SC) após sofrer um tratamento químico inicial por precipitação alcalina. A referida caracterização contemplou as seguintes análises: pH, acidez, metais (Al, Cu, Fe, Mn e Zn), sólidos totais e sulfato, todas baseadas em metodologias padrão estabelecidas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998. Os resultados desta caracterização inicial foram comparados com os limites estabelecidos na Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece o teor máximo permitido de substâncias potencialmente prejudiciais, lançadas em águas fluviais. Essa caracterização comprovou a necessidade de tratamento do efluente, para a remoção de sulfato e metais, como Mn, Fe e Zn, por se encontrarem acima do limite estabelecido para descarte, como pode ser observado na tabela I. Portanto, a formulação do efluente sintético foi realizada com uma composição diferente da DAM, visando nesse primeiro momento somente a remoção de sulfato, não se adicionando os metais em questão.

Tabela 1. Caracterização da Drenagem Ácida de Mina proveniente de Criciúma (SC)

	Amostra 1	Amostra 2	CONAMA
pH	0,964	0,951	5 -9
Acidez	290 mg/L	291mg/L	
Al	224 mg/L	233 mg/L	-
Cu	0,06 mg/L	0,07 mg/L	1 mg/L
Fe	1,9 g/L	1,9 g/L	15 mg/L
Zn	16,4 mg/L	16,4 mg/L	5mg/L
Sólidos Totais	12,4 mg/L	12,4 mg/L	-
Mn	40,7 mg/L	40,5 mg/L	1 mg/L
SO₄	7,8 g/L	7,8 g/L	250 mg/L

3.2. Caracterização do lodo anaeróbio

Os parâmetros estudados no lodo anaeróbio foram: pH de 7,35; Eh de - 0,37 mV e contagem de BRS de 10^6 NMP/mL de BRS, mostrando um meio neutro, anóxico e uma população relevante de BRS.

3.3. Operacionalização do Reator

Tendo como base a caracterização da DAM apresentada na Tabela 1, para a alimentação do sistema de tratamento anaeróbio, optou-se pela preparação de um efluente sintético contendo lactato de sódio e glicerina como fontes de carbono, nas proporções de 80% e 20%, respectivamente; sulfato de sódio, em concentrações de 0,5g/L a 7,0g/L de sulfato; sulfato de manganês $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na concentrações de 45mg/L do íon Mn^{2+} e macronutrientes necessários ao desenvolvimento do inoculo (uréia e ácido orto-fosfórico, fontes de nitrogênio e fósforo, respectivamente).

3.4. Monitoramento da Bioativação e Tratamento do Efluente Sintético

Os valores médios de pH e alcalinidade do afluente sintético; e de pH, Eh e alcalinidade, do efluente; podem ser verificados a tabela 2.

Tabela 2. Média dos valores dos parâmetros de monitoramento do Biorreator anaeróbio tanto no afluente quanto no efluente, no período de 22 meses.

	Afluente Sintético	Efluente
pH	7,63	8,75
Eh	-15	-313
Alcalinidade	175	771

Pode-se observar que o valor médio mensal de pH e da alcalinidade no efluente mostraram valores superiores aos do afluente. Isso pode ser devido à presença de bicarbonato, gerado na redução do sulfato pelas BRS (Gonçalves, 2001).

O valor médio de Eh apresentados na tabela 2, medido no efluente do reator indica que no seu interior há um baixo potencial de oxi-redução, consequentemente, apresenta um ambiente favorável ao crescimento de bactérias anaeróbias incluindo as BRS, cuja faixa ótima de cultivo e crescimento destas é de -150 a -200mV (Postgate, 1984 apud Gonçalves, 2001).

Pelos resultados apresentados no Gráfico 1, verifica-se que houve um aumento significativo na porcentagem de remoção do sulfato quando se aumentou a relação DQO/Sulfato, chegando a média de 95% no mês 8, correspondendo a adição de íon sulfato, na concentração aproximada de 2g/L. A queda da remoção apresentada após esse período, pode estar associada ao impacto causado pelo aumento da concentração de sulfato ao efluente

sintético. Em seguida verifica-se um novo aumento gradual da remoção de sulfato, sendo superior a 50%.

No final do mês 12, procedeu-se a um novo aumento da concentração de sulfato na alimentação do biorreator (com incremento gradual de 4,0g/L a 7,0 g/L de sulfato de sódio), sendo identificada a consequente queda na remoção de sulfato, que oscilou de 40% a 16% aproximadamente em 4 meses. Ainda fez-se necessário a introdução do metal de interesse (manganês) no afluente para verificação também da eficiência de sua remoção. Estes fatos não proporcionaram a adequada adaptação do lodo anaeróbico ao aumento da concentração do íon sulfato e introdução do manganês em solução, acarretando consequente queda na eficiência de redução de sulfato como pode ser observado no mês de 18, que ficou abaixo de 10%. Contudo, ao retirar o manganês e diminuir a concentração de sulfato de 7,0g/L para 4,0g/L, no afluente sintético, observa-se um aumento na remoção do íon sulfato de 40%, aproximadamente, a partir do mês 21, demonstrando que a população microbiana se encontra, possivelmente, mais adaptada às alterações efetuadas no afluente sintético.

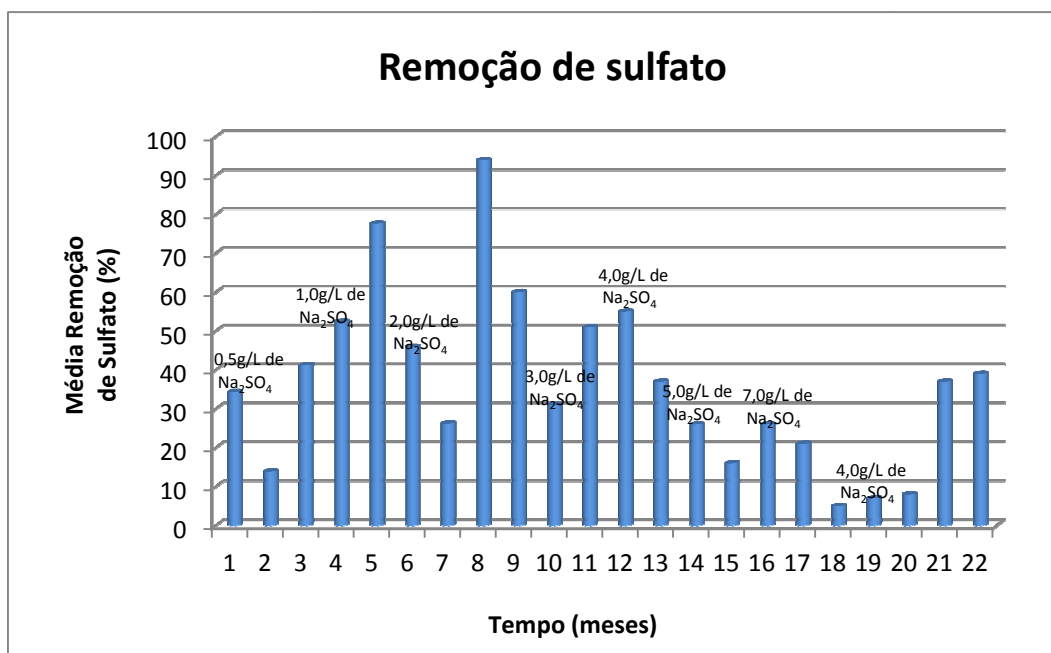


Gráfico 1. Resultados do monitoramento da concentração de sulfato, em 22 meses de tratamento de DAM sintética.

A análise da demanda química de oxigênio DQO foi realizada no afluente e no efluente do reator. Verifica-se no Gráfico 2, a análise da remoção de DQO nos 22 meses de monitoramento. Pode-se observar que o consumo de matéria orgânica variou de 7% a 70%

em média no período dos meses 1 a 22. A remoção de DQO mostrou-se efetiva pelo fato das condições experimentais do meio serem favoráveis à atividade das bactérias anaeróbias presentes no lodo, ou seja, com pH acima de 5,5; valor do potencial de oxi-redução (Eh) menor que -100mV, pois ambos os fatores podem limitar o tratamento da DAM (ALMEIDA, 2005); e a utilização de lactato de sódio como substrato. Nos períodos que ocorre a baixa remoção de DQO, pode ser devido ao aumento da concentração de sulfato ou à inserção da glicerina (meses 12 a 14) ou à inserção do manganês (mês 18), ao meio. Esses resultados mostram um ligeiro desequilíbrio do sistema devido às mudanças realizadas no afluente sintético. Nos períodos que são observados aumento na porcentagem de remoção de DQO, atingindo valores máximos de 52% e 39%, indicam uma possível adaptação das bactérias anaeróbias às mudanças realizadas no afluente sintético.

Destaca-se que foi controlada a relação DQO/Sulfato no afluente, visto ser este um fator fundamental na determinação da concentração de matéria orgânica a ser adicionada no afluente sintético sob a forma de lactato de sódio e glicerina. Vale ressaltar que os meses em que foi observada a queda da remoção de DQO, a relação DQO/Sulfato foi menor que 0,67.

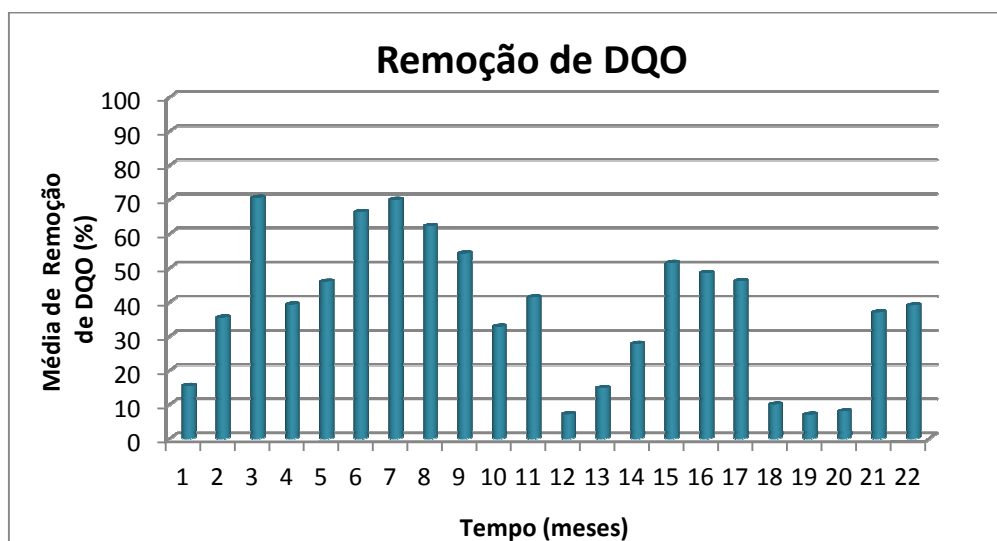


Gráfico 2. Resultados do monitoramento da Demanda Química de Oxigênio (DQO), em 22 meses de tratamento de DAM sintética.

A figura 2 apresenta os resultados da análise de remoção do manganês em 21 dias de tratamento, no mês 18. Observa-se que houve uma remoção significativa do metal, variando de 98% a 83%, com 1,9 mg/L e 7,7 mg/L, respectivamente, de Mn^{2+} residual, próximo da concentração permitida pela legislação, que é de 1,0 g/L. Esses resultados indicam que o tratamento utilizando bactérias anaeróbias em reator UASB, é adequado para a remoção do

metal em questão. Seria necessário, no entanto, mais tempo de acompanhamento do processo a complementação da avaliação da eficácia deste tratamento, visto que as bactérias anaeróbias necessitariam de longo tempo para adaptação às novas condições do meio.

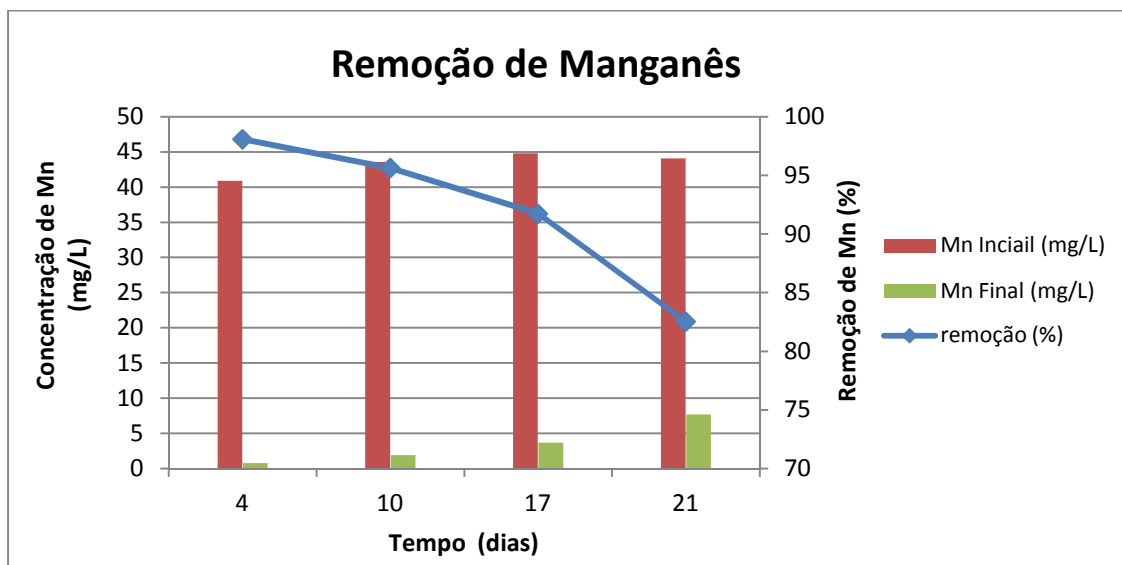


Figura 2. Gráfico com valores de concentração de manganês inicial e final (residual) com a remoção do mesmo

4. CONCLUSÃO

Pode-se verificar com os resultados obtidos neste trabalho, que o tratamento anaeróbio, (especificamente das BRS) de um afluente sintético contendo sulfato, com concentrações acima das permitidas pela legislação, é promissor. Visto que houve uma remoção significativa do íon, chegando a 90%, em janeiro de 2013, cujo valor de íon sulfato no efluente ainda está abaixo da concentração permitida pela legislação.

Neste estudo, o tempo de 2 a 3 meses entre um aumento e outro na concentração de sulfato, mostrou-se mais eficaz na remoção deste íon. Já quando esse período foi reduzido, observou-se impacto negativo na redução de sulfato. Desta forma, pode-se inferir que o tempo de adaptação dos microrganismos à elevação da concentração de sulfato é um fator preponderante para uma melhor resposta no tratamento.

Em relação à remoção de manganês, observa-se uma elevada eficiência após 21 dias, chegando a 98%. Em função dos resultados obtidos, pode-se concluir que o tratamento anaeróbio, com bactérias redutoras de sulfato (BRS), utilizando biorreator UASB, é um tratamento tecnicamente viável, verificando-se porém, que seria necessário um tempo maior

de acompanhamento do processo de tratamento para comprovação da eficácia, tanto para a remoção de sulfato, quanto para a remoção de manganês.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. K. Detecção de bactérias Redutoras de Sulfato em efluente e sedimento de mina de Urânio. Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear, Belo Horizonte, 2005.

APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20^a ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 152-161, jun. 2005.

BARROS, C.A.; RODRIGUES, J. C. ; BRITTO, G.M. DE; CUNHA, C.D.; RIZZO, A.C. de L; Soares, P.S.M. MÉTODOS PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM). Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, n. 65, 59 p., 2012. (Série Tecnologia Ambiental).

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores Anaeróbios - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 5, 2^a edição, DESA-UFGM, 2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Conama nº 430. de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: abr. 2012.

GALATTO, S.L.; BACK, A.J.; LOPES, R.P.; BIF, D.Z, SANTO, E. L. Emprego de coberturas secas no controle da drenagem acidade mina – estudos em campo. In: Engenharia Sanitária e Ambiental. v.12, n.2, p. 229-236, 2007.

GONÇALVES, M. M. M. Remoção de metais pesados de efluentes em biorreator anaeróbio empregando fontes de carbono alternativas. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Química COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 163p., 2001.

LOPES, R.P.; SANTO, E.L., GALATTO, S.L. Mineração de carvão em Santa Catarina: geologia, geoquímica e impactos ambientais. In: MILIOLI, G.; dos SANTOS, R. & CITADINI-ZANETTE, V. (org.) Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina. Curitiba: Juruá, p. 51-70, 2009.

POSTGATE, J. R. The Sulphate Reducing Bacteria, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, London, 1984.

RIZZO, A.C. de L.; LEITE, S.G.F. Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais Pesados de efluentes. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, n. 32, 102 p., 2004. (Série Tecnologia Ambiental).

RUBIO, J.; SILVA, R.D.R. Tratamento ativo de drenagem ácida de minas de carvão: situação atual e tendências tecnológicas. In: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME) Gramado: UFRGS, 2009.

RUBIO, J.; TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M.B.; ALMEIDA, S.L. (Org.). Tratamento de Minérios, 3. ed., Rio de Janeiro: CETEM-CNPq-MCTI, 2002, p. 637-697.

SANTOS, K.D. Remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias através de reator anaeróbio. 2007. 97f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, PB.