

改性栗壳吸附重金属离子的动力学及热力学研究

徐进栋, 季 聪, 冯 凡, 吕瑞阳, 田 园, 陈 晨
(江苏科技大学环境与化学工程学院 环境工程系, 江苏 镇江 212018)

摘要: 对改性板栗壳吸附Cr(VI)、Cu(II)及Ni(II)3种重金属离子过程的动力学和热力学进行研究。结果表明: 改性板栗壳吸附Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种混合离子时存在拮抗的竞争关系, 竞争吸附顺序为Cu(II) < Ni(II) < Cr(VI); 与单独吸附过程相比, 混合吸附平衡时, 改性板栗壳对3种离子相应的去除率均有所降低, Cr(VI)去除率比单独吸附时降低20.2%, Cu(II)和Ni(II)分别降低40.7%和35.6%; 拟二级动力学方程能很好地描述Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)在改性板栗壳上的单独和混合吸附过程, 结果表明此3种重金属离子在改性板栗壳表面以化学吸附为主; 热力学研究数据表明: 改性板栗壳对Cr(VI)的吸附为吸热反应, 对Cu(II)和Ni(II)的吸附为放热反应。

关键词: 改性板栗壳; 吸附; 重金属; 动力学; 热力学

中图分类号: X705

文献标志码: A

DOI:10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2016.06.013

Study of Dynamics and Thermodynamics of Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions by Modified Chestnut Shell

Xu Jindong, Ji Cong, Feng Fan, Lv Ruiyang, Tian Yuan, Chen Chen

(Department of Environmental Engineering, School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212018, China)

Abstract: In this paper, dynamics and thermodynamics of the mixed adsorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) by modified chestnut shell was studied. The results showed that antagonism competition relation existed among Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) when the ions were absorbed onto the modified chestnut shell, with the order in competitive adsorption of Cu(II) < Ni(II) < Cr(VI). In comparison to the separate adsorption process, when the mixed adsorption reached equilibrium, the removal rate of the three ions in the mixed adsorption declined. The removal rate of Cr(VI) decreased by 20.2% and that of Cu(II) and Ni(II) decreased by 40.7% and 35.6% respectively. The quasi secondary dynamic equation described well the separate and mixed adsorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) on the modified chestnut shell, indicating that the three heavy metal ions on the surface of modified chestnut shell were given priority to chemical adsorption. Data from the thermodynamics research showed that the adsorption of Cr(VI) on modified chestnut shell was endothermic reaction, while that of Cu(II) and Ni(II) was exothermic reaction.

Keywords: Modified Chestnut Shell; Adsorption; Heavy Metal; Dynamics; Thermodynamics

CLC number: X705

重金属污染物毒性大, 处理难度高, 可对生态环境及其中的生物体产生潜在的危害, 经食物链富集最终影响人类的健康。重金属中的铬离子在水体中主要以Cr(VI)和Cr(III)形式存在^[1]。Cr(VI)摄入过多会引起皮肤过敏、痉挛、肝损伤、胃溃疡等; 铜离子在水中通常以Cu(II)形式存在, 当生物体内的Cu(II)达到一定含量时, 会

出现铜中毒; 镍离子是最常见的致敏性金属, 约有20%左右的人对镍离子过敏^[2]。在与人体接触时, 镍离子可以通过毛孔和皮脂腺渗透到皮肤里面去, 从而引起皮肤过敏发炎引起皮炎和湿疹。吸附法是通过多孔性吸附材料络合及螯合等作用有效去除废水中重金属污染的一种常用方法。以该方法处理重金属污染, 适用范围广、效率高、

收稿日期: 2016-05-21

基金项目: 江苏科技大学2014年研究生科研实践计划(YSJ14S-20)基金资助

作者简介: 徐进栋(1989-), 男, 硕士研究生。研究方向: 污染控制化学。E-mail: 897254728@qq.com

通信作者: 田 园, E-mail: tty1974.ok@163.com

速度快,且操作简单,资金耗费小。农林废弃物,来源广泛,价格低廉,其含有的羰基、碳酰基、酚、多糖和氨基等多种功能基团,对金属离子具有很强的亲和力,已成为处理重金属废水的理想吸附材料来源。近些年来,以农林生物质为原料制备吸附剂的研究越来越多,制备过程中往往对天然材料进行一定的化学改性,使所制备的吸附剂更加高效低廉^[3-8]。文章通过改性板栗壳吸附剂对Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种离子进行单独吸附和混合吸附,探究了温度及吸附时间对3种离子吸附的影响机制,并结合实验分析了3种离子在改性板栗壳表面的吸附动力学和吸附热力学。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所采用板栗壳取自当地市售板栗,经手工去除果肉及杂质,用清水冲洗干净、晾干,放入电热鼓风干燥箱中60℃下干燥24 h。干燥至恒重后,用粉碎机粉碎过420 μm筛,装入广口瓶备用。

配制同为100 mg/L的Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)的母液于1 L容量瓶中,根据实验需要进行稀释、混合,配制不同初始浓度的模拟废水。

1.2 实验及测定方法

1.2.1 实验方法 准确移取50 mL不同质量浓度的废液于200 mL锥形瓶中,用0.1 mol/L NaOH或0.1 mol/L HCl调节溶液的初始pH值,加入一定量的吸附剂进行振荡吸附。采用单因素变量法,考察单一离子与混合离子条件下,吸附温度和吸附时间对重金属离子吸附效果的影响。

实验采用重金属离子的去除率(R)和单位质量的吸附量(Q):

$$R = \frac{(c_0 - c_i)}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(c_0 - c_i) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: c_0 —吸附前的溶液中重金属离子浓度(mg/L); c_i —吸附后的溶液中重金属离子浓度(mg/L); V —废液体积(L); m —吸附剂质

量(g)。

1.2.2 重金属离子浓度的测定方法 3种重金属离子浓度的检测方法见表1。

表1 3种离子的检测方法

离子	检测方法
Cr(VI)	二苯碳酰二肼(DPC)显色法 ^[9]
Cu(II)	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 ^[9]
Ni(II)	丁二酮肟分光光度法 ^[9]

根据表1中3种方法测得Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种离子标准工作曲线的 R^2 值分别为0.998 9、0.999 1、0.999 1。

2 结果与分析

2.1 吸附时间的影响

单独吸附过程中吸附时间对去除率影响见图1,混合吸附过程中吸附时间对去除率影响见图2。

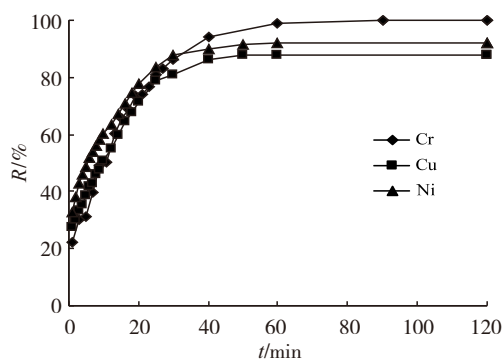


图1 单独吸附过程中吸附时间对去除率的影响

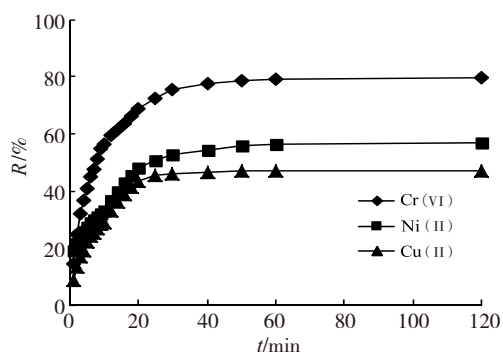


图2 混合吸附过程中吸附时间对去除率的影响

由图1、2看出,改性板栗壳对重金属离子去除率的显著增加主要集中在吸附过程的前60 min内。在单独吸附时的前30 min,改性板栗壳对3种重金属离子的去除率均以近乎正比例直线的趋势迅速上升,30 min时对Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)的去除率分别为86.2%、81.0%和87.9%,是

吸附平衡时3种离子对应去除率值的70%~80%。120 min后对3种重金属离子的吸附都达到吸附平衡,去除率分别为99.9%、88.0%和92.3%。这是由于在吸附过程的初始阶段,改性板栗壳表面可与重金属离子进行结合的活性基团较多,吸附过程活跃,速率较快;30 min后,参与结合的活性基团逐渐减少,吸附速率开始下降。

与单独吸附过程相比,混合吸附过程中改性板栗壳对3种离子相应的去除率均有所降低。吸附平衡时,Cr(VI)比单独吸附时去除率降低20.2%,Cu(II)和Ni(II)比单独吸附时分别降低40.7%和35.6%。因此在此3种离子的混合吸附过程中,3种离子存在竞争,属于拮抗关系。

2.2 吸附温度的影响

单独吸附过程中温度对去除率的影响见图3。混合吸附过程中温度对去除率的影响见图4。

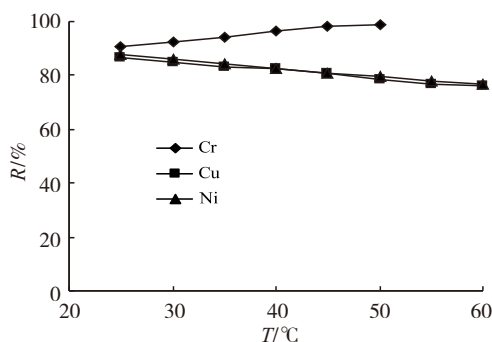


图3 单独吸附过程中温度对去除率的影响

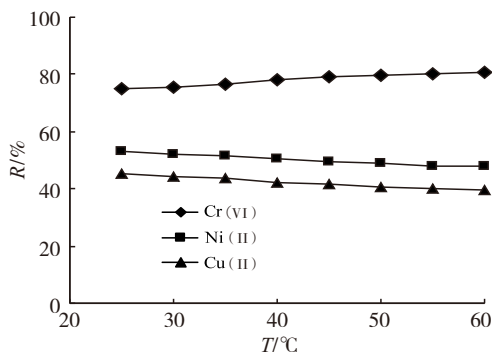


图4 混合吸附过程中温度对去除率的影响

由图3、4可知,无论单独吸附还是混合吸附过程,改性板栗壳对Cr(VI)的去除率均随着温度的升高而升高;对Cu(II)和Ni(II)的去除率随温度的升高而降低。其结果表明改性板栗壳对Cr(VI)的吸附为吸热过程,对Cu(II)和Ni(II)的吸附

为放热过程。

单独吸附中,当温度由25 °C上升到45 °C时,Cr(VI)的去除率由91.8%上升至98.3%,这可能是有部分Cr(VI)在吸附过程中还原为Cr(III)^[10];而Cu(II)和Ni(II)的去除率分别由25 °C时的86.8%和88.0%下降为45 °C时的81.1%和80.9%,说明升高温度反而使得此两种离子向解吸方向进行。

混合吸附中,改性板栗壳对Cr(VI)的去除率在25 °C条件下为74.8%,比相同条件下单独吸附时下降17.0%;对Cu(II)和Ni(II)的去除率在25 °C时分别为45.2%和52.9%,比单独吸附时分别下降41.6%和35.1%。

2.3 吸附动力学

采用以固体吸附容量为基础,广泛应用于固液系统吸附中的Lagergren拟一级动力学模型^[11]、吸附作用符合化学吸附作用假设为基础的Lagergren拟二级动力学模型^[11]以及解释吸附过程中扩散机理的颗粒内部扩散吸附模型^[12]对改性板栗壳在单独及混合条件下分别吸附Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种重金属离子的过程进行拟合。表达方程式分别为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$q_t = K_d t^{1/2} + I \quad (5)$$

式中 q_e —吸附反应平衡时的吸附量 (mg/g);
 q_t —板栗壳在 t 时刻对应的吸附量 (mg/g);
 K_1 —拟一级速率常数 (min^{-1}); K_2 —拟二级吸附速率常数 ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$); t —吸附时间 (min);
 k_d —颗粒内部扩散速率常数 ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$);
 I —关于吸附剂表面边界层厚度的一个常数 (mg/g)。

单独吸附过程的拟一级动力学曲线见图5;单独吸附过程的拟二级动力学曲线见图6;混合吸附过程的拟一级动力学曲线见图7;混合吸附过程的拟二级动力学模型曲线见图8;单独吸附过程的动力学拟合公式见表2;混合吸附过程的动力学拟合公式见表3。

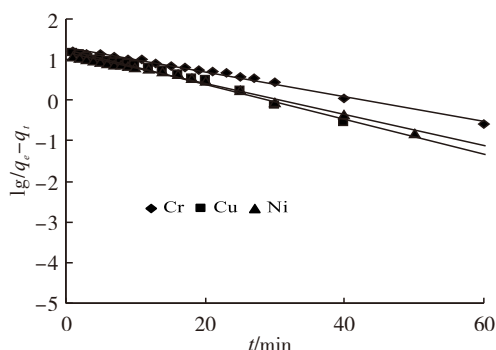


图5 单独吸附过程的拟一级动力学曲线

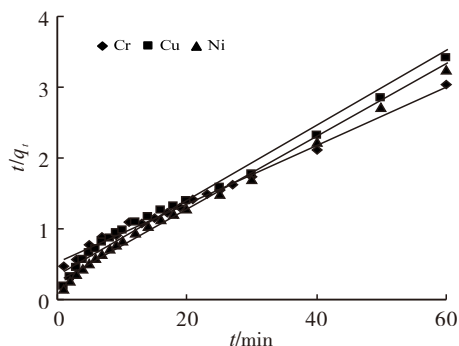


图6 单独吸附过程的拟二级动力学曲线

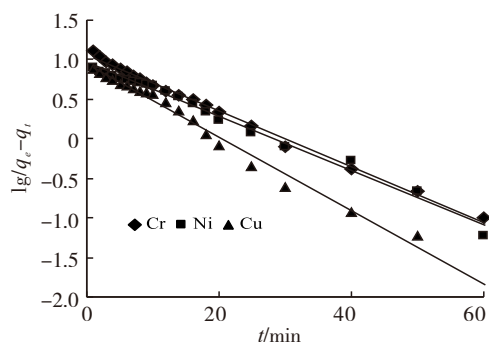


图7 混合吸附过程的拟一级动力学曲线

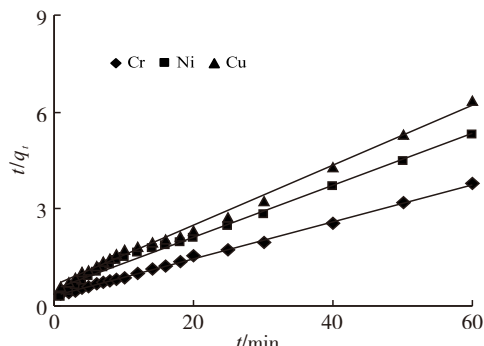


图8 混合吸附过程的拟二级动力学模型曲线

表2 单独吸附过程的动力学拟合公式

类型	重金属离子	拟合公式	R^2
拟一级动力学方程	Cr(VI)	$\lg(q_e - q_t) = -0.0301t + 1.2942$	0.9909
	Ni(II)	$\lg(q_e - q_t) = -0.0381t + 1.1635$	0.9897
	Cu(II)	$\lg(q_e - q_t) = -0.0492t + 1.2608$	0.9808
拟二级动力学方程	Cr(VI)	$t/q_t = 0.0414t + 0.5245$	0.9981
	Ni(II)	$t/q_t = 0.0515t + 0.2422$	0.9976
	Cu(II)	$t/q_t = 0.0530t + 0.3411$	0.9943

表3 混合吸附过程的动力学拟合公式

类型	重金属离子	拟合公式	R^2
拟一级动力学方程	Cr(VI)	$\lg(q_e - q_t) = -0.0353t + 1.0583$	0.9946
	Ni(II)	$\lg(q_e - q_t) = -0.0342t + 0.9628$	0.9897
	Cu(II)	$\lg(q_e - q_t) = -0.0463t + 0.9422$	0.9854
拟二级动力学方程	Cr(VI)	$t/q_t = 0.0595t + 0.2845$	0.9991
	Ni(II)	$t/q_t = 0.0831t + 0.4741$	0.9963
	Cu(II)	$t/q_t = 0.0985t + 0.5414$	0.9967

由图5~8和表2、表3可知,单独吸附和混合吸附过程中,以拟二级动力学方程对改性板栗壳吸附Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种重金属离子过程的拟合均优于拟一级动力学;单独吸附中Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种离子的拟二级动力学方程分别为: $t/q_t = 0.0414t + 0.5245$ 、 $t/q_t = 0.0530t + 0.3411$ 、

$t/q_t = 0.0515t + 0.2422$, 线性相关系数分别为0.9981、0.9943和0.9976;混合吸附中Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种离子的拟二级动力学方程分别为: $t/q_t = 0.0595t + 0.2845$ 、 $t/q_t = 0.0985t + 0.5414$ 、 $t/q_t = 0.0831t + 0.4741$, 线性相关系数分别为0.9991、0.9967和0.9963。这表明Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种

重金属离子在改性板栗壳表面的吸附以化学吸附为主,离子与改性后的板栗壳表面的基团发生了电子转移、化学键的变化等化学反应过程。

以内扩散模型对改性板栗壳吸附3种重金属离子过程进行拟合的结果见图9和表4。

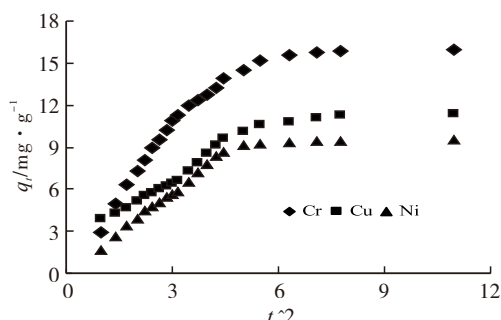


图9 混合吸附过程的内扩散吸附模型曲线

表4 竞争吸附过程的内扩散模型参数

重金属离子	K_d	R^2
Cr(VI)	1.136 2	0.727 5
Cu(II)	0.882 2	0.819 2
Ni(II)	0.944 9	0.730 2

图9中可看出3种离子的吸附量与吸附时间的平方根成多线性关系。说明改性板栗壳对此3种重金属离子的吸附并非一种扩散形式形成,即吸附过程并非只靠内扩散控制^[13]。图9中的3种重金属离子曲线的斜率总体呈由大变小的趋势,说明吸附过程中内扩散速率先大后小。原因是吸附初始阶段主要呈现表面吸附,改性板栗壳表面有大量的可与重金属离子结合的活性基团,吸附速率较快;随着活性基团被占据,吸附进入第二阶段即孔道内扩散吸附,颗粒内扩散起主要作用,吸附速率随之降低^[14]。Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)3种离子的 K_d 分别为1.136 2、0.882 2和0.944 9,说明改性板栗壳对3种离子的竞争吸附顺序为Cu(II) < Ni(II) < Cr(VI)。

2.4 吸附热力学

将图3、4中数据带入如下热力学方程中^[15]。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

$$K_C = c_1 / c_2 \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (8)$$

即:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

式中: K_C —浓度平衡常数; c_1 、 c_2 —吸附平衡后吸附剂上的金属离子浓度,吸附平衡后溶液中剩余的金属离子浓度; R —摩尔气体常量, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$; T —热力学温度,单位为K;

改性板栗壳对3种重金属离子吸附的热力学线性拟合结果见图10、图11和表5、表6。

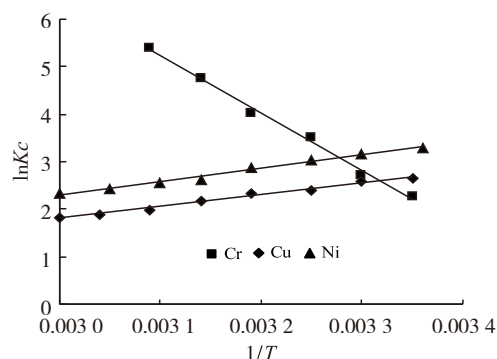


图10 单独吸附过程的 $\ln Kc$ 与 $1/T$ 的线性关系

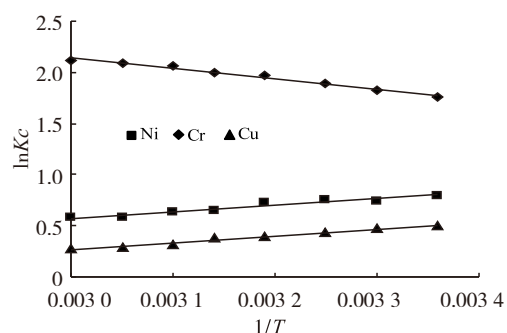


图11 混合吸附过程的 $\ln Kc$ 与 $1/T$ 的线性关系

表5 单独吸附过程的热力学拟合公式

重金属离子	趋势线公式	R^2
Cr(VI)	$\ln Kc = -1\ 2061(1/T) + 42.61\ 4$	0.995 0
Ni(II)	$\ln Kc = 2\ 797.7(1/T) - 6.092\ 8$	0.985 6
Cu(II)	$\ln Kc = 2\ 499(1/T) - 5.689\ 4$	0.992 3

表6 混合吸附过程的热力学拟合公式

重金属离子	趋势线公式	R^2
Cr(VI)	$\ln Kc = -1\ 009.699(1/T) + 5.165\ 5$	0.982 3
Ni(II)	$\ln Kc = 633.87(1/T) - 1.328\ 1$	0.939 9
Cu(II)	$\ln Kc = 659.93(1/T) - 1.707\ 3$	0.980 7

根据公式8和公式9结合图10和图11中线性方程的斜率和截距计算出相应的吸附过程反应焓变和熵变,结果见表7及表8。

表7 单独吸附过程中改性板栗壳吸附Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)的热力学参

离子	温度/K	K_c	ΔG /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS /(kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH /(kJ·mol ⁻¹)	结论
Cr(VI)	298	9.63	-5.22	0.354	100.27	吸热反应; 高温下为自发过程
	303	15.24	-6.99			
	308	33.71	-8.76			
	313	56.82	-10.53			
	318	115.64	-12.30			
	323	220.22	-14.07			
Cu(II)	298	14.34	-35.38	0.049	-20.78	放热反应; 低温下为自发过程
	303	13.21	-35.63			
	308	11.12	-35.87			
	313	10.12	-35.12			
	318	8.87	-36.36			
	323	7.34	-36.61			
	328	6.62	-36.85			
	333	6.20	-37.10			
Ni(II)	298	26.57	-38.37	0.050 7	-23.26	放热反应; 低温下为自发过程
	303	23.29	-38.62			
	308	20.99	-38.88			
	313	17.81	-39.13			
	318	13.89	-39.38			
	323	11.94	-39.64			
	328	11.16	-39.89			
	333	10.43	-40.14			

表8 混合吸附过程中改性板栗壳吸附Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)的热力学参数

离子	温度/K	K_c	ΔG /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS /(kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH /(kJ·mol ⁻¹)	结论
Cr(VI)	298	5.82	-4.394	0.042 9	8.39	吸热反应; 高温下为自发过程
	303	6.20	-4.609			
	308	6.62	-4.823			
	313	7.13	-5.038			
	318	7.33	-5.252			
	323	7.85	-5.467			
Cu(II)	298	2.23	-1.248	0.014 2	-5.48	放热反应; 低温下为自发过程
	303	2.09	-1.177			
	308	2.11	-1.106			
	313	2.08	-1.035			
	318	1.92	-0.964			
	323	1.89	-0.893			
	328	1.80	-0.822			
	333	1.79	-0.751			
Ni(II)	298	1.65	-2.032	-0.01 1	-5.31	放热反应; 低温下为自发过程
	303	1.60	-1.977			
	308	1.54	-1.922			
	313	1.49	-1.867			
	318	1.42	-1.812			
	323	1.38	-1.757			
	328	1.34	-1.702			
	333	1.32	-1.647			

从表7、表8看出,实验所得结论与热力学计算值相吻合。改性板栗壳吸附Cr(VI)过程的 $\Delta H > 0$,为吸热反应;吸附Cu(II)和Ni(II)过程的 $\Delta H < 0$,为放热过程。

3 结论

(1) 改性板栗壳对Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种混合离子存在拮抗的竞争吸附关系;竞争吸附顺序为Cu(II) < Ni(II) < Cr(VI)。与单独吸附过程相比,混合吸附平衡时改性板栗壳对三种离子相应的去除率均有所降低,Cr(VI)去除率比单独吸附时降低20.2%,Cu(II)和Ni(II)分别降低40.7%和35.6%。

(2) 拟二级动力学方程能很好地描述Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)在改性板栗壳上的单独和混合吸附过程,单独吸附中Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种离子的拟二级动力学方程分别为: $t/q_t = 0.0414t + 0.5245$ 、 $t/q_t = 0.053t + 0.3411$ 、 $t/q_t = 0.0515t + 0.2422$,线性相关系数分别为0.9981、0.9943和0.9976;混合吸附中Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种离子的拟二级动力学方程分别为: $t/q_t = 0.0595t + 0.2845$ 、 $t/q_t = 0.0985t + 0.5414$ 、 $t/q_t = 0.0831t + 0.4741$,线性相关系数分别为0.9991、0.9967和0.9963。这表明Cr(VI)、Cu(II)和Ni(II)3种重金属离子在改性板栗壳表面的吸附以化学吸附为主,离子与改性后的板栗壳表面的基团发生了电子转移、化学键的变化等化学反应过程。

(3) 热力学研究数据表明:单独吸附与混合吸附过程中,改性板栗壳对Cr(VI)的吸附均为吸热反应,对Cu(II)和Ni(II)的吸附均为放热反应。

参考文献:

- [1] Liu X L, Wang L J, Chen Y L, et al. Adsorption of heavy metal ions by chelate-fiber prepared by chemical surface modification[J]. Advanced Materials Research, 2011, 308-310:178-181.
- [2] 胡国飞, 孟祥和. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] Vázquez G, Calvo M, Sonia Freire M, et al. Chestnut shell as heavy metal adsorbent: optimization study of lead, copper and zinc cations removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2-3):1402-1414.
- [4] Han X L, Wang W, Ma X J. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(1):1-8.
- [5] 王国惠. 板栗壳对重金属Cr(VI)吸附性能的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 791-794.
- [6] Zou W H, Li K, Bai H J, et al. Enhanced cationic dyes removal from aqueous solution by oxalic acid modified rice husk[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(5):1882-1891.
- [7] Li C, Chen H, Li Z. Adsorption removal of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(5):541-545.
- [8] Lee Sook-Mun, Ong Siew-Teng. Oxalic acid modified rice hull as a sorbent for methylene blue Removal[J]. APCBEE Procedia, 2014, 9:165-169.
- [9] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] Romero-González J, Peralta-Videa J R, Rodríguez E, et al. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2005, 37(4):343-347.
- [11] Barkat M, Nibou D, Chegrouche S, et al. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009, 48(1):38-47.
- [12] Al-Degs Y S, El-Barghouti M I, Issa A A, et al. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies[J]. Water Res, 2006, 40(14):2645-2658.
- [13] Liu W, Vidic R D, Brown T D. Impact of flue gas conditions on mercury uptake by sulfur-impregnated activated carbon[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(1):154-159.
- [14] 尹艳山, 张军, 盛昌栋, 等. NO在活性炭表面的吸附平衡和动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(35):49-54.
- [15] 吴亚男. 板栗壳对重金属离子的吸附性能与吸附机理研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2013.