

# FACTORES QUE AFECTAN LA TEXTURA Y ESTRUCTURA DE Ti(R)-MCM-41

J. M. Martínez Rosales\*

T. Klimova Berestneva\*\* y J. Ramírez Solís\*\*

## RESUMEN

Se ha estudiado el efecto que tienen el método de remoción del surfactante y el contenido de titanio sobre la estructura y propiedades texturales de los materiales mesoporosos Ti-MCM-41. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por fisisorción de  $N_2$ , fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de alta resolución (HREM), espectroscopía FT-Raman y de reflectancia difusa UV-vis. (DRS). Entre los dos métodos de remoción del surfactante estudiados, la aplicación de un disolvente polar (solución de  $H_2SO_4$  0.05 M en etanol) resultó ser más efectivo para remover el surfactante y disminuir la destrucción del material mesoporoso durante la calcinación. Las muestras tratadas con este método presentaron un mayor orden en el arreglo hexagonal de los poros (HREM, DRX) y áreas superficiales más grandes. El efecto del aumento del contenido de  $TiO_2$  en los sólidos sintetizados se traduce en una disminución significativa de la intensidad del pico característico de MCM-41 ( $2\theta = 2.2-2.5^\circ$ ) y de las características texturales ( $S_{BET}$ , volumen de poros), lo que indica que durante la síntesis no es posible incorporar más de 10 mol. % de  $TiO_2$  al MCM-41.

## ABSTRACT

Studied was the effect surfactant removal and titanium content have on the structure and textural properties of Ti-MCM-41 mesoporous materials. The synthesized solids were characterized by  $N_2$  adsorption, X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (DRX), electronic microscopy of high resolution (HREM), and FT-Raman and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Between the two methods of surfactant removal studied, the application of a polar solvent (solution of 0.05 M  $H_2SO_4$  in ethanol) was to be more effective in removing the surfactant and diminishing the destruction of mesoporous material during calcination. The samples treated by this method showed a more ordered hexagonal pore arrangement (HREM, XRD) and larger surface area. The effect of an increase in  $TiO_2$  content in synthesized solids translates itself into a significant decrease of the peak intensity characteristic of Ti-MCM-41 ( $2\theta = 2.2-2.5^\circ$ ) and textural properties ( $S_{BET}$  pore volume), which indicates that during the synthesis it is not possible to incorporate more than 10 mol. % of  $TiO_2$  into the MCM-41 framework.

**Palabras clave:** Ti-MCM-41, textura, estructura, remoción del surfactante.

**Key words:** Ti-MCM-41, texture, structure, surfactant removal.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la necesidad de aumentar la eficiencia de los catalizadores industriales de diferentes procesos catalíticos (hidrotratamiento de las fracciones pesadas del petróleo, oxidación de moléculas orgánicas, síntesis orgánica fina, etc.) ha impulsado el estudio y desarrollo de nuevas formulaciones catalíticas, basadas en la aplicación de nuevas fases activas, soportes con una estructura porosa adecuada al tipo de moléculas a procesar, con una funcionalidad ácida modificada, etc. En la búsqueda de nuevos soportes catalíticos la atención de muchos investigadores es atraída por materiales mesoporosos de la

sado el estudio y desarrollo de nuevas formulaciones catalíticas, basadas en la aplicación de nuevas fases activas, soportes con una estructura porosa adecuada al tipo de moléculas a procesar, con una funcionalidad ácida modificada, etc. En la búsqueda de nuevos soportes catalíticos la atención de muchos investigadores es atraída por materiales mesoporosos de la

\* Centro de Investigaciones en Química Inorgánica, Universidad de Guanajuato, Unidad Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. (36050), México.

\*\* UNICAT, Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Lab 225, Conjunto E, Cd. Universitaria, México D. F. 04510 (México). Fax: (525) 622-53-66; E-mail: klimova@servidor.unam.mx

Recibido: 21 de Junio de 1999

Aceptado: 1 de Noviembre de 2000

familia MCM-41, sintetizados recientemente (Kresge y col., 1992; Franke y col., 1995), los cuales poseen áreas superficiales altas (800-1400 m<sup>2</sup>/g) y poros de diámetro entre 20 y 100 Å. En la síntesis de MCM-41 las micelas del surfactante orgánico se usan como agentes-directores de la estructura ("structure-directing agents"), alrededor de las cuales se organizan las especies inorgánicas, normalmente silicatos, presentes en la mezcla reaccionante. Al extraer el componente orgánico, queda el sólido inorgánico con un arreglo hexagonal de poros. El material MCM-41 formado por el SiO<sub>2</sub> puro es bastante inerte químicamente, lo que limita su aplicación como catalizador ó soporte catalítico. Por lo tanto, en los últimos años, se han hecho muchos esfuerzos para incorporar Al, Ti, Zr, B, V, etc. en la estructura de la MCM-41 (Tanev y col., 1994; Maschmeyer y col., 1995), para dar al material la acidez deseada o propiedades óxido-reducción.

La incorporación de titanio en la MCM-41, es muy interesante debido a una amplia gama de posibles aplicaciones de estos materiales. Anteriormente, diferentes zeolitas microporosas con base en sílica modificada con titanio fueron usadas como catalizadores activos en oxidación (Perego y col., 1986; Tuel y col., 1993; Tatsumi y col., 1990). Por ejemplo, las zeolitas TS-1 y TS-2 fueron activas y selectivas para la oxidación de fenol a catecol e hidroquinona (Reddy y col., 1998; Thangaraj y col., 1990; Romano y col., 1989), olefinas a epóxidos (Clerici y col., 1991; Khouw y col., 1993) y alcanos a alcoholes y cetonas. La zeolita Ti-β fue aplicada para la oxidación de cicloalcanos, ciclohexenos y alcoholes cíclicos (Blasco y col., 1993; Corma y col., 1994). En este caso, la zeolita Ti-β resultó más activa para la oxidación de moléculas cíclicas que las zeolitas TS-1 y TS-2, lo que fue atribuido al tamaño mayor de sus poros (Cambor y col., 1992 y 1993). Sin embargo, la oxidación de moléculas grandes (de tamaño mayor de 7 Å), que se usan frecuentemente en la síntesis fina, no puede ser realizada eficientemente con las zeolitas cristalinas

microporosas que existen hoy en día, debido a que el tamaño de sus poros es tan pequeño que no permite la difusión de moléculas grandes a su interior. Para extender el proceso de oxidación y aplicarlo tanto a las moléculas de substrato grandes como pequeñas, es necesario disponer del material formado por los óxidos de titanio y silicio pero con la porosidad en el intervalo de los mesoporos. Para este fin podrían ser aplicados los nuevos materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con titanio.

Otra aplicación interesante que podrían encontrar los sólidos Ti-MCM-41 es como soporte en los catalizadores de hidrotreamiento (HDT). Esto se debe a que la titanio se conoce como un soporte que promueve la actividad de las fases activas de Ni y Mo. La desventaja de TiO<sub>2</sub> pura como soporte es su baja área superficial específica (10-30 m<sup>2</sup>/g). Un material que contenga el titanio, pero con el área específica en un orden mayor, tal como Ti-MCM-41, permitiría obtener un catalizador de HDT varias veces más activo que el soportado en TiO<sub>2</sub>.

Por todo lo anterior, se puede concluir que los soportes y catalizadores basados en nuevos materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 presentan interés y pueden ser aplicados en diferentes campos de la química catalítica industrial. Sin embargo, actualmente no se conoce claramente el efecto que tiene sobre las propiedades físico-químicas de los MCM-41 obtenidos, la naturaleza y cantidad de titanio incorporado, así como la influencia de diferentes variables de síntesis. En el presente trabajo se analiza el efecto que tiene el contenido de titanio y el método de remoción del surfactante sobre las propiedades texturales y estructurales de los materiales Ti-MCM-41.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los materiales mesoporosos tipo MCM-41 fueron sintetizados de acuerdo a la metodología reportada anteriormente (Franke y col., 1995),

usando sílica coloidal Ludox TM-40 (40 % en peso de SiO<sub>2</sub>, Aldrich), n-butóxido de titanio (97 % pureza, Aldrich) y, como surfactante, cloruro de hexadeciltrimetilamonio (solución acuosa, 25% en peso, Aldrich). El gel de hidróxidos de silicio y titanio formado en presencia del surfactante se mantuvo en una autoclave 24 horas a 104 °C con agitación lenta y presión autógena. El sólido recuperado por filtración, antes de ser calcinado (600 °C, 22 h), fue sometido a la extracción del surfactante mediante dos métodos seleccionados. El método 1 consistió en el lavado del sólido con alcohol etílico absoluto en un aparato de Soxhlet durante 8 h. En el método 2, el surfactante fue extraído con una solución 0.05 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en etanol manteniendo la mezcla a reflujo durante 4h. Los materiales mesoporosos fueron sintetizados con las siguientes relaciones molares  $R = \text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) = 0.0; 0.022; 0.043; 0.081; 0.100 \text{ y } 0.267$ . Los sólidos obtenidos se denominarán como MCM-41 (para  $R = 0.0$ ) y como Ti(R)-MCM-41 (para  $R$  entre 0.022 y 0.267).

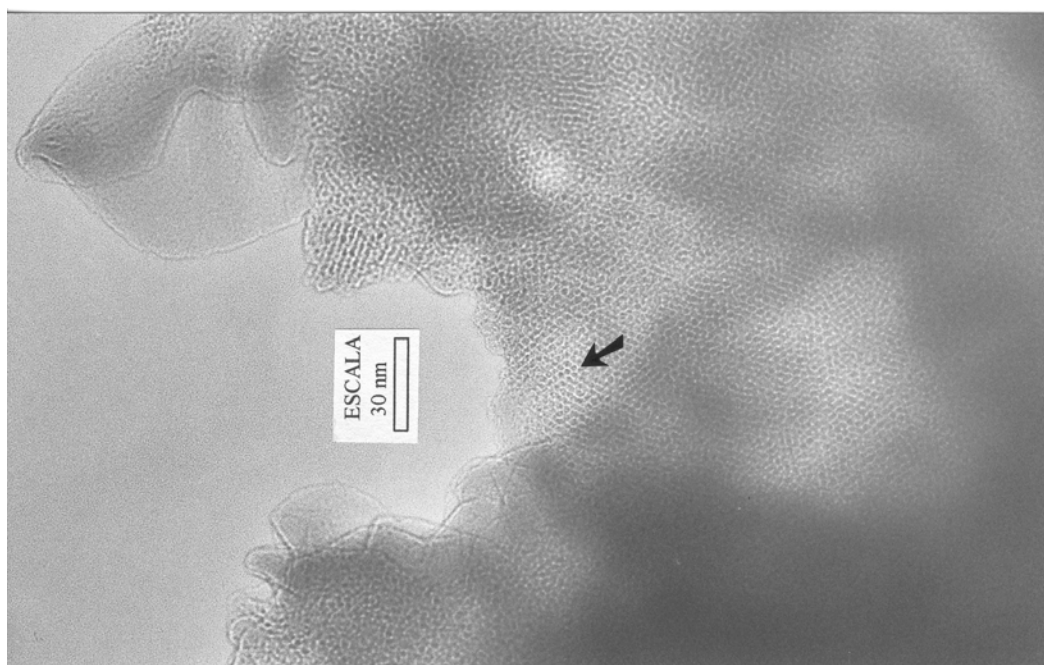
Las muestras preparadas fueron caracterizadas por fisisorción de N<sub>2</sub> a -196 °C (ASAP

2000, Micromeritics), difracción de rayos X (difractómetro D 5000 con ánodo de Cu a 35 kv, 30 mA y 1°(2Θ)/min), fluorescencia de rayos X (espectrómetro SRS 3000, fuente de excitación de Rh), espectroscopía Raman (Nicolet 950 FT, detector de InGaAs, fuente de láser Nd-YAG) y de reflectancia difusa UV-Visible (espectrómetro NIR 5E Cary, referencia BaSO<sub>4</sub>), así como por microscopía electrónica de alta resolución HREM (microscopio TEM 2010 JEOL).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis elemental realizado por fluorescencia de rayos X mostrados en la Tabla 1, indican que la composición química de los sólidos mesoporosos Ti(R)-MCM-41, obtenidos después de la calcinación, concuerda con la relación de los óxidos TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> utilizada en la síntesis. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución muestran que los materiales sintetizados tienen un arreglo de poros hexagonal correspondiente a la estructura tipo MCM-41 (Figura 1) (Beck y col., 1996).

**Figura 1.** Micrografía (HREM) de materiales mesoporosos tipo MCM-41 (Ti(R)-MCM-41) modificados con titanio.



**Tabla 1.** Composición química de las muestras sintetizadas

Muestra	Composición nominal (%)		Composición real (% en peso)*	
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Ti (0.022)-MCM-41	97.1	2.90	--	--
Ti (0.043)-MCM-41	94.44	5.56	94.75	5.25
Ti (0.081)-MCM-41	89.45	10.54	89.62	10.38
Ti (0.100)-MCM-41	87.2	12.80	87.10	12.90
Ti (0.267)-MCM-41	67.4	32.5	--	--

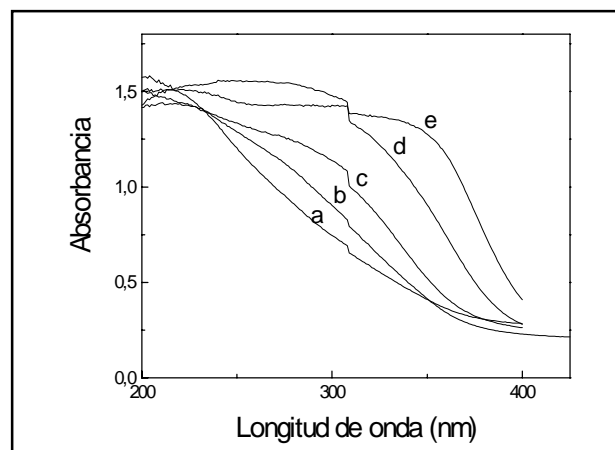
\* Determinada por FRX

A partir de los datos obtenidos de la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis se determinaron interacciones entre TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>. De acuerdo a las anotaciones de Blasco (1995) y Sayari (1995), esta técnica es muy sensible para detectar la presencia de Ti extrared, por ejemplo en estructuras tipo zeolita, por lo que se ha utilizado también por los autores citados en la caracterización de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti. De acuerdo a sus resultados, una banda intensa entre 215 ± 5 nm, es considerada como una evidencia de la presencia de especies de Ti (IV) octaédrico aisladas, con dos moléculas de H<sub>2</sub>O formando parte de la esfera de coordinación del metal. Un hombro de banda detectado a 270 nm corresponde según los autores, a especies de Ti hexacoordinado parcialmente polimerizadas. Otra banda observada a ~330 nm indica la presencia de cristales de TiO<sub>2</sub> (anatasa). En el

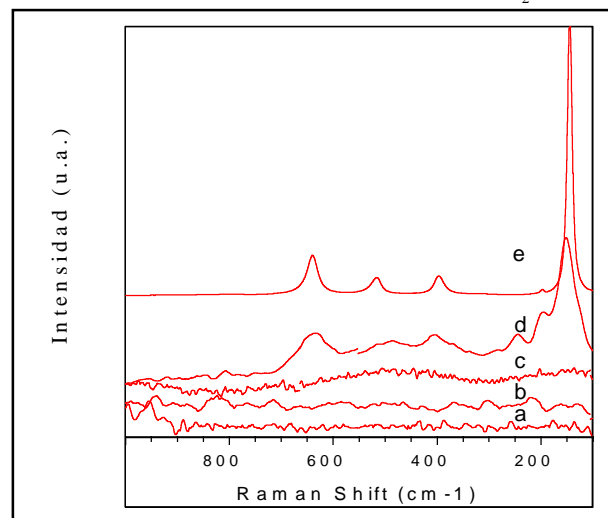
caso de nuestras muestras los resultados obtenidos por éste método, indican un cambio en el carácter de las especies de Ti presentes en Ti(R)-MCM-41 con el incremento del contenido de titanio en la muestra (Figura 2). A contenidos de titanio bajos (R ≤ 0.100), el titanio está enlazado con el silicio por medio de puentes de oxígeno (Ti-O-Si) (Reddy y col., 1997) y, a medida que el contenido de titanio aumenta, se forman enlaces del tipo Ti-O-Ti en mayor proporción y el borde de absorción se desplaza hacia energías menores similares a la del óxido de titanio puro (Figura 2. (e)). Los espectros indican también que no existe una clara formación de partículas cristalinas de anatasa en las muestras con bajos contenidos de TiO<sub>2</sub> (R = 0.022, 0.043 y 0.100).

De los datos de espectroscopía Raman (Figura 3), técnica más sensible que DRX para detectar especies cristalinas, se observó una disminución de la dispersión de las especies de titanio, a medida que se aumenta su contenido. Solo se detectaron partículas de TiO<sub>2</sub> en la muestra con el contenido más alto de Ti evidenciado por las bandas características de anatasa (640, 515, 398 y 149 cm<sup>-1</sup>) (Balachandran y col., 1982), lo que indica que no es posible incorporar isomórficamente proporciones altas de titanio (R = TiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>) > 0.100) en la red de la MCM-41.

**Figura 2.** Espectros DRS de las muestras Ti(R)-MCM-41 preparadas por el método 1: R = 0.022 (a), 0.043 (b), 0.100 (c), 0.267 (d), y de TiO<sub>2</sub> pura (e).



**Figura 3.** Espectros FT-Raman de las muestras Ti(R)-MCM-41 preparadas por el método 1: R = 0.022 (a), 0.043 (b), 0.100 (c), 0.267 (d), y de TiO<sub>2</sub> pura (e).



Las características texturales obtenidas por el método de fisisorción de N<sub>2</sub> de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 2. Se observa que, en general, MCM-41 posee una área superficial y un volumen total de poro mayores que las muestras de Ti(R)-MCM-41. La incorporación de titanio en MCM-41 produce una disminución de área superficial (S<sub>BET</sub>) y del volumen total de poro (V<sub>p</sub>), aunque el diámetro de poro prácticamente no cambia. Respecto a las isothermas de adsorción-desorción mostradas en la Figura 4, hay un cambio significativo en la forma de la isoterma, debido a la deformación de las paredes por la sustitución isomórfica de Ti por Si en la red estructural. Por otro lado, la comparación de los valores de S<sub>BET</sub> y V<sub>p</sub> de los sólidos preparados usando diferentes métodos de remoción del surfactante indica la importancia de esta etapa de la síntesis. Las muestras Ti(R)-MCM-41 tratadas con la mezcla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOH (método 2) presentan mayores áreas y volúmenes de poro, que las muestras similares lavadas en Soxhlet con etanol. Esto puede deberse, muy posiblemente, a que el método 2, donde además del disolvente polar (EtOH) se usa un componente catiónico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), produce una eliminación más completa del surfactante iónico del sólido sintetizado, lo que minimiza la generación de gases por descomposición del surfactante y evita el colapso de los poros en Ti(R)-MCM-41 durante la calcinación.

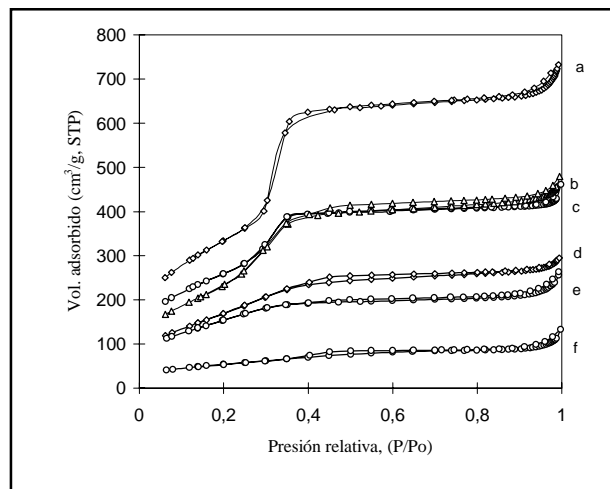
**Tabla 2.** Propiedades texturales de sólidos sintetizados usando dos métodos de extracción del surfactante.

No.	Muestra	Método 1*			Método 2**		
		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
1	MCM-41	1033	0.720	23	1226	1.095	28
2	Ti(0.022)-MCM-41	855	0.650	28	949	0.795	30
3	Ti(0.043)-MCM-41	795	0.512	28	860	0.696	28
4	Ti(0.081)-MCM-41	395	0.238	30	632	0.440	30
5	Ti(0.100)-MCM-41	297	0.195	25	571	0.370	30
6	Ti(0.267)-MCM-41	176	0.167	35	197	0.169	38

\* Método 1: lavado con EtOH en Soxhlet.

\*\* Método 2: lavado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOH a reflujo.

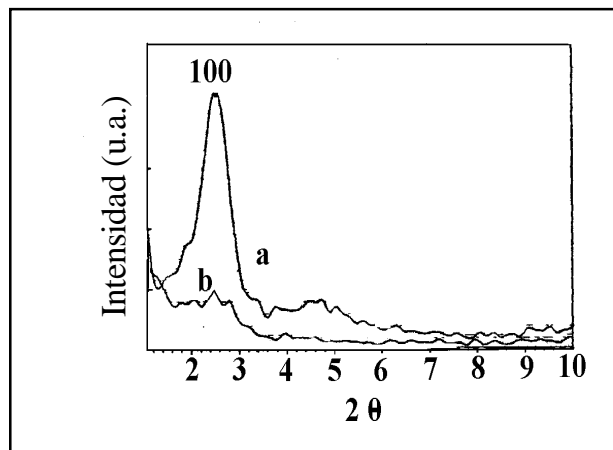
**Figura 4.** Isothermas de adsorción-desorción de: a) MCM-41, b) Ti(0.022)-MCM-41, c) Ti(0.043)-MCM-41, d) Ti(0.081)-MCM-41, e) Ti(0.10)-MCM-41 y f) Ti(0.267)-MCM-41



El análisis por difracción de rayos X de ángulo pequeño, de las muestras preparadas por los métodos 1 y 2, revela que los materiales mesoporosos obtenidos por el método 2 poseen un mayor orden en arreglo hexagonal de los poros que los sólidos lavados por el método 1. Esto se observa en el aumento de la intensidad del pico característico de la MCM-41 en los difractogramas a ángulos bajos 2Θ (alrededor de 2.2-2.5° 2Θ) que representa el espaciado regular de los poros hexagonales d<sub>100</sub> (Figura 5).

Efecto similar, de disminución de la intensidad del pico de (100), se observa también a medida que se aumenta el contenido de titanio en la muestra, lo que indica que en este caso también hay un decremento en la regularidad estructural. Al mismo tiempo, los valores de la distancia interplanar d<sub>100</sub> y el parámetro de red a<sub>0</sub>, calculado por la ecuación a<sub>0</sub> = 2d<sub>100</sub>√3 (Corma y col., 1997), no varían substancialmente cuando las cantidades de titanio incorporado son pequeñas (R = 0.043) manteniendo el mismo valor para los dos métodos de eliminación del surfactante.

**Figura 5.** Difractogramas de muestras Ti(0.022)-MCM-41: a) lavada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOH (método 2) y b) lavada con EtOH en Soxhlet (método 1)



## CONCLUSIONES

Con el método de síntesis utilizado es posible preparar materiales con Ti incorporado en la red de la MCM-41 manteniendo el arreglo hexagonal de los poros.

La incorporación de titanio en la estructura de la MCM-41 produce una reducción del área superficial y del volumen total de poros, así como una disminución del grado de ordenamiento de los poros en el material mesoporoso obtenido.

La dispersión de titanio y el tipo de las especies de titanio presentes en Ti-MCM-41 depende en gran medida de la relación molar TiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>) en el sólido. Sólo es posible incorporar isomórficamente cantidades pequeñas de Ti en la red de la MCM-41 (menos de 10 mol. % de TiO<sub>2</sub>) sin formación de partículas extrared de TiO<sub>2</sub>.

Entre los dos métodos de eliminación del surfactante estudiados, el uso de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en etanol resultó ser más efectivo para remover el surfactante y disminuir la destrucción del material mesoporoso durante la calcinación.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT (proyecto 31215-u) a la DGAPA-UNAM y a la Universidad de Guanajuato, por el apoyo financiero, así como a Juan Pablo Bernal y Patricia Altuzar por la realización de FRX y DRX, respectivamente.

## REFERENCIAS

- Balachandran, U. and Eror, N. G. J., 1982, *Solid State Chem.*, 42, 276.
- Beck, J. S. and Vartuli, J. C. *Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves.* Current Opinion in Solid State & Materials Science. Anthony, K. Cheethany, Hiroo Inokuchi & Sir John Meung Thomas, Editors. Vol. 1 N° 1, February 1996.
- Blasco, T., Cambor, M.A., Corma A. y Pérez-Pariente, J., 1993, *Journal Am. Chem. Soc.*, 115, 11806.
- Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T. y Pérez Pariente, J., 1995. *Journal of Catal.* 156, 65-74
- Cambor, M.A., Corma, A. y Martínez, A., 1992, *Journal. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 589.
- Cambor, M.A., Corma, A. y Pérez-Pariente, J., 1993, *Zeolites*, 13, 82.
- Clerici, M.G., Bartolomeo, A. y Bellussi, G., 1991, *Europ. Patent Appl.*, 412596.
- Clerici, M.G., Bellussi, G. y Romano, U., 1991, *Journal Catal.*, 129, 1.
- Corma, A., Cambor, M.A., Esteve, P., Martínez, A. y Pérez-Pariente, J., 1994, *Journal Catal.*, 145, 151.
- Corma, A., Kan, Q., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J. and Rey, F., 1997, *Chem. Mater.* 9, 2123.

- Franke, O., Rathousky, J., Schulz-Ekloff, G. and Zukal, A., 1995, Synthesis of MCM-41 mesoporous molecular sieves, *Stu. Surf. Sci. Catal.*, 91, 309.
- Huybrechts, D.R.C., Buskens, Ph. L. and Jacobs, P.A., *Sci. Catal.*, 72, 21-31.
- Khouw, C.B., Dartt, C.B., Li, X. and Davis, M.E., *Symposium on New Catalytic Chemistry Utilizing Molecular Sieves, 206<sup>th</sup> National Meeting, American Chemical Society, Chicago, 1993.*
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., 1992, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710.
- Maschmeyer, T., Rey, F., Sankar, G., and Thomas, J. M., 1995. *Nature*, 378, 159.
- Perego, G., Bellussi, G., Como, C., Taramasso, M., Buonomo, F. and Esposito, A., 1986, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28, 129.
- Reddy, J. S., Kumar, R. and Ratnasamy, P., 1990, *Appl. Catal.*, 58, L1.
- Reddy, J. S. and Sivasanker, S., 1992, *Catal. Lett.*, 11, 241.
- Reddy, J. S., Dicko, A. and Sayari, A., 1997, *Synthesis of microporous materials: zeolites, clays, and nanostructures*, Ed. M. Ocelli, H. Kessler, Marcel Dekker, Inc., NY, 405.
- Romano, U., Esposito, A., Maspero, F. and Nery, C., 1989, in *Proceedings of International Symposium on New Developments in Selective Oxidation*, Rimini, Italy, (Centi, G. y Trifiró, F., Eds.), Preprints, B1.
- Sayari, A., Karra, V. R., Reddy, J. S. and Moudrakovski, Y. L. Synthesis, Characterization and Modification of MCM-41 molecular sieves *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 371 1995 Materials Research Society.
- Serrano, D.P., Li, H-X. and Davis, M. E., 1992, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 745.
- Tanev, P. T., Chibwe, M. and Pinnavaia, T. J., 1994, Titanium containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds, *Nature*, 368, 321.
- Tatsumi, T., Nakamura, M., Negishi, S. and Tominages, M., 1990, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 476.
- Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S. P. and Ratnasamy, P., 1990, *J. Catal.*, 130.1.
- Tuel, A. and Ben Taarit, Y., 1993, *Micropor. Mater.*, 1, 179.
- Tuel, A. and Ben Taarit, Y., 1994, *Zeolites*, 14, 272.