

Shrinkage Control Simulation in Production Process Copper Sulfate Pentahydrate

Wilmer Atoche, Msc.¹, Fredy Huayta, Msc.¹

¹ Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú, watoche@pucp.edu.pe, fhuayta@pucp.edu.pe

Abstract— This article shows the production process of copper sulfate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, which identifies the sources that generated losses, control indicators are determined and losses are simulated using computational tools process. Copper sulfate is used by the mining industry, which uses it as activating reagent in flotation concentrator plants zinc and lead ores, and may be destined to agriculture, livestock, chemicals and textiles. The production of copper sulfate is mainly with scrap copper and sulfuric acid, by the leaching process. To ensure proper use of sulfuric acid (solvent controlled) and identify copper losses was necessary to describe the flows and operations.

It makes the material balance, identifies sources of losses, indicators are constructed and using a simulation model of the production process of the quarry, in order to plan and control the losses generated in the process of obtaining sulfate copper, using experimental data from a processing plant located in the city of Lima.

Keywords— Simulation, copper sulfate pentahydrate

Digital Object Identifier (DOI): <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2015.1.1.102>

ISBN: 13 978-0-9822896-8-6

ISSN: 2414-6668

13th LACCEI Annual International Conference: “Engineering Education Facing the Grand Challenges, What Are We Doing?”
July 29-31, 2015, Santo Domingo, Dominican Republic

ISBN: 13 978-0-9822896-8-6

ISSN: 2414-6668

DOI: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2015.1.1.102>

Simulación de Control de Mermas en el Proceso de Producción de Sulfato de Cobre Pentahidratado

Wilmer Atoche, Msc¹, Fredy Huayta, Msc²,

¹Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú, watoche@pucp.edu.pe

²Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú, fhuayta@pucp.edu.pe

Abstract—This article shows the production process of copper sulfate pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, which identifies the sources that generated losses, control indicators are determined and losses are simulated using computational tools process. Copper sulfate is used by the mining industry, which uses it as activating reagent in flotation concentrator plants zinc and lead ores, and may be destined to agriculture, livestock, chemicals and textiles. The production of copper sulfate is mainly with scrap copper and sulfuric acid, by the leaching process. To ensure proper use of sulfuric acid (solvent controlled) and identify copper losses was necessary to describe the flows and operations.

It makes the material balance, identifies sources of losses, indicators are constructed and using a simulation model of the production process of the quarry, in order to plan and control the losses generated in the process of obtaining sulfate copper, using experimental data from a processing plant located in the city of Lima

Keywords—Simulation, copper sulfate pentahydrate

I. INTRODUCCIÓN

El cobre, materia prima principal del sulfato de cobre, al igual que otros metales, puede ser reciclado un número ilimitado de veces sin perder ni degradar sus propiedades químicas o físicas, siendo uno de los materiales que más son reciclados [9]. El proceso de reciclado del cobre consta básicamente de la recolección y clasificación de las chatarras de cobre en función de sus niveles de pureza, Si el residuo de cobre está mezclado con otros minerales, este cobre se destina para otros fines [3].

El proceso de producción de sulfato de cobre pentahidratado a partir de la chatarra de cobre seleccionada sigue básicamente los siguientes dos etapas de procesamiento [6]: en la primera etapa se produce el proceso unitario, donde ocurre la reacción del cobre con el ácido sulfúrico y la segunda etapa ocurre las operaciones unitarias, de cristalización, escurrimiento, secado, cernido y molienda. La reacción se realiza a 90 °C en un reactor por lotes donde ocurre la oxidación del cobre en presencia e aire y ácido sulfúrico en medio acuoso, y tiene una duración de 10 horas, por lo que el tiempo de elaboración del producto final es alto, aproximadamente 18 horas.

El sulfato de cobre es utilizado, en grandes volúmenes, en la industria minera como agente activador en el proceso de flotación de minerales. El sulfato de cobre, por su alta solubilidad con el agua, es usado como ingredientes en alimentos de animales, en la agricultura por su efectiva acción fungicida y en tratamiento de aguas, eliminando algas y malos olores [2]. También es utilizado como algicida en aguas de piscinas, lagos y reservas acuíferas, y en otras aplicaciones tales como tratamiento de alcantarillas, preservación de madera, pigmentos, usos veterinarios y químicos.

Con la finalidad de optimizar el proceso de obtención del sulfato de cobre pentahidratado, a partir de los datos experimentales obtenidos, de una planta de procesamiento ubicado en la ciudad de Lima, se modelara las pérdidas generadas en las operaciones unitarias.

II. PROCESO

A. Productos y Materias Primas en la planta de producción de sulfato de cobre pentahidratado

Los productos finales obtenidos de Planta son:

Sulfato de Cu Pentahidratado tipo feed

Sulfato de Cu Pentahidratado tipo técnico 2

Las materias primas que ingresan al proceso:

La materia prima principal es el Cu como chatarra y el ácido sulfúrico con 98% de pureza.

La materia prima secundarias son los agregados (sulfato de cobre solido) y el agua madre (sulfato de cobre en solución).

B. Proceso y operaciones en la planta de producción de sulfato de cobre pentahidratado

Antes de iniciar la descripción del proceso tener en consideración que la alimentación de Cu (chatarra) hacia los reactores puede ser con “Cu brillante” o “Cu quemado”.

El proceso se inicia con la alimentación de Cu “Brillante” hacia los reactores, seguidamente se añade aire para que el Cu reaccione con el oxígeno (O_2)

generándose el óxido de cobre (CuO) para que este óxido se convierte en sulfato de cobre (CuSO₄) se le añade Ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 98% de pureza y agua madre (sulfato de cobre diluido). El proceso de reacción se efectúa en un reactor de lecho fijo, el tiempo de duración es, aproximadamente de 10 horas y para acelerar el proceso se eleva la temperatura a 90 °C. Se obtiene una solución de sulfato de cobre de 180 a 190 g de Cu / litro de solución, una vez alcanzada esta concentración, la solución rica en Cu es traspasada al Floculador, en el cual precipitarán algunas impurezas generadas en la reacción.

Para asegurar que todas las impurezas son eliminadas, la solución rica en Cu, es filtrada (Filtro e mangas). Seguidamente esta solución filtrada es alimentada a un cristalizador que se encuentra a una temperatura aproximada de 30°C.

Con la finalidad de separar los cristales (sulfato de Cu pentahidratado) de la solución, la cosecha es alimentada a una centrifuga estática o de flujo continuo. Esto dependerá del producto final que se quiera obtener.

Para finalizar el proceso, si el producto es Feed, los cristales son secados, mezclados con aditivos para darle la caracteriza adecuada y finalmente envasados.

A continuación se presenta el diagrama de flujo en el cual se indican los flujos de alimentación de pérdidas y producto final.

C. Diagrama de flujo del Proceso de sulfato de cobre pentahidratado (Feed)

En siguiente diagrama de flujo se presenta los flujos de entrada del material a procesar, los flujos de salida y los equipos del proceso.

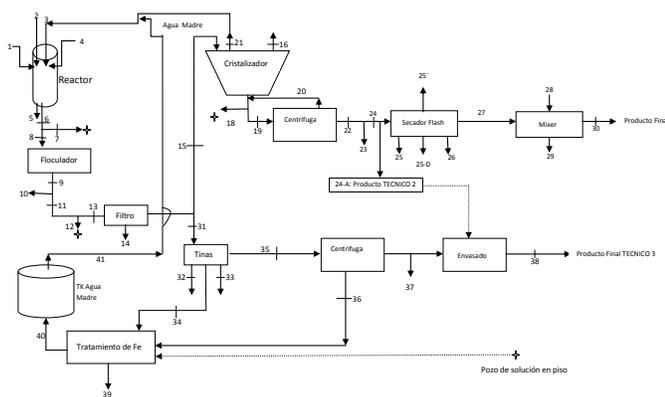


Fig. 1 Diagrama del proceso de sulfato de cobre pentahidratado.

D. Descripción del diagrama de flujo

Flujo 1: Se alimenta el cobre sólido a los reactores.

Flujo 2: Ingresa Ácido Sulfúrico a los reactores.

Flujo 3: Se recircula Agua Madre (solución de sulfato de cobre) a los reactores.

Flujo4: Ingresa material para reprocesar, esto son los cristales de sulfato de cobre pentahidratado que se obtiene de algunas etapas del proceso.

Flujo5: Se generan pérdidas de cobre por falta de capacidad en el reactor.

Esto se califica como merma.

Su determinación se calculara por pesada, recogiendo las muestras que han sido tiradas al piso.

Flujo 6: Salida de solución concentrada de sulfato de cobre de los reactores.

Flujo 7: En el proceso de la instalación de la manguera, para que la solución del reactor sea trasvasada al floculador, se genera pérdidas de solución por derramamiento. Su medición se determinara midiendo el volumen derramado.

Flujo 8: Entrada de solución concentrada de sulfato de cobre de los reactores hacia el Floculador.

Flujo 9: Salida de la solución concentrada de sulfato de cobre del Floculador hacia el filtro de mangas.

Flujo 10: En el proceso de la instalación de la manguera, para que la solución del floculador sea alimentada al filtro manga y la eliminación de las impurezas. Se generan pérdidas que son almacenadas en tinas.

La pérdida se cuantificara midiendo el volumen.

Flujo 11: Ingreso de la solución concentrada de sulfato de cobre del floculador hacia conexiones.

Flujo 12: En las conexiones de las mangueras entre el floculador y el filtro de mangas se percibe pérdidas por derrame.

La pérdida se cuantificara midiendo el volumen.

Flujo 13: Entrada de la solución concentrada de sulfato de cobre desde el floculador hacia el filtro de mangas.

Flujo 14: En proceso de filtrado las impurezas que son adheridas a las mangas, parte de ellas son derramadas a una tina que se consideran como perdidas.

La pérdida se cuantificara midiendo el volumen.

Flujo 15: Salida de la solución concentrada de sulfato de cobre, libre impurezas, desde el filtro de mangas hacia el cristalizador.

Flujo 16: En el proceso de enfriamiento utilizando el ventilador se percibe perdidas de sulfato de cobre pentahidratado.

Esto califica como merma.

El material perdido en este proceso se atrapa colocando una malla adsorbente alrededor del cristizador, su cuantificación se realizara por pesada.

Flujo 17: Alimentación de la mezcla de cristales y solución de cobre hacia una centrifuga continua.

Flujo 18: Proceso de recirculación de sulfato de cobre.

La pérdida de la solución se cuantificara midiendo el volumen.

La pérdida de los cristales se cuantificara por pesada.

Flujo 19: Ingreso de la mezcla de cristales y solución de cobre solución hacia la centrifuga continua, para su procesamiento.

Flujo 20: En el proceso de centrifugación se obtienen los cristales con un porcentaje de humedad y la solución que es recirculado al proceso de centrifugación.

Flujo 21: Una vez concluido el proceso de separación de los cristales de la solución, esta solución conocida como agua madre es recircula a los reactores.

Flujo 22: Los cristales de sulfato de cobre pentahidratado que son obtenidas de la centrifuga con cierta humedad serán almacenadas, en recipientes (costales), para ser secadas y tamizadas.

Flujo 23: En proceso de almacenamiento en los costales (Big Bag), se observa que partículas sólidas son adheridas a la superficie de los costales, esto genera pérdidas.

Esto califica como merma.

Su cuantificación se determinara por diferencia de pesos de un costal nuevo y un costal ya utilizado.

Flujo 24: Ingreso de Sulfato de cobre pentahidratado desde la centrifuga continua hacia el Secador y tamizador.

Flujo 24-A: El producto Final obtenido es el Técnico 2. Es te producto se obtiene de la alimentación de Cu quemado a los reactores y siguiendo todo los procesos mencionados anteriormente.

Flujo 25: En el proceso de secado y tamizado se pierde material, que cae al piso. El material que cae al piso es recolectado y pesado.

Flujo 25”: El material arrastrado por el aire es determinado por balance de masa en el proceso de secado.

Flujo 25-D: El proceso de secado y tamizado se pierde material, que es acumulado en ducto del

secador. El material acumulado es recolectado y pesado.

Flujo 26: En el proceso de tamizado (zaranda) el material que no cumple con cierta granulometría es considerado como técnico 3.

Su cuantificación se realiza por pesada.

Flujo 27: El producto (Sulfato de cobre pentahidratado seco) que cumple con las especificaciones granulométricas es alimentado hacia el mixer.

Flujo 28: ingreso de aditivo Anticaking, es para el producto final no se humedezca y no se forme grumos.

Flujo 29: En el proceso de envasado cierto material cae al piso es recolectado esto es considerado como pérdida.

Su cuantificación se realiza por pesada.

Flujo 30: El producto final obtenido es el Sulfato de cobre pentahidratado con Anticaking que va ha salir del mixer.

Flujo 31: Solución concentrada de sulfato de cobre, libre impurezas, desde el filtro de mangas hacia el cristizador tipo tina. Esta solución se obtiene de la alimentación de Cu quemado a los reactores.

Flujo 32: En la cosecha de los cristales, cierta cantidad de cristales caen al piso al momento del trasvase de la tina hacia el recipiente que trasladara los cristales húmedos hacia la centrifuga estática.

Su cuantificación se realiza por pesada.

Flujo 33: En el proceso de trasvase de la tina hacia el recipiente que trasladara los cristales húmedos hacia la centrifuga estática, se aprecia derrame de solución de sulfato de Cu hacia el piso.

Esto califica como merma.

La pérdida de la solución se cuantificara midiendo el volumen.

Flujo 34: En la cosecha de los cristales, los cristales son separados de la solución de sulfato de Cu. Si la solución contiene bajo porcentaje de Fe se recircular nuevamente a los cristalizadores, si el porcentaje Fe es elevado entonces se trasladara a la tina de tratamiento de Fe.

Flujo 35: La cosecha de cristales de las tinas se trasladan en recipientes cúbicos hacia la centrifuga Manual.

Flujo 36: En el proceso de centrifugación se obtiene los cristales de sulfato de cobre pentahidratado (tipo 3) y la solución de sulfato de cobre, esta solución es alimentada a la tina de tratamiento de Fe. Este proceso no se aprecia ninguna tipo de perdida.

Flujo 37: En el traslado de los cristales de la centrifuga hacia el proceso de envasado, y en el proceso de envasado se observa caída de cristales hacia el piso.

Su determinación se calculara por pesada, recogiendo las muestras que han sido derramados en el piso.

Flujo 38: Producto Final Técnico 3.

Flujo 39: En el proceso de sedimentación del Fe, el sedimento obtenido es desechado, se ha observado que dicho sedimento contiene cierto porcentaje de solución de sulfato de cobre.

Esto califica como merma.

Su cuantificación se determinara calculando el porcentaje de solución en el precipitado.

Flujo 40: Recuperación de Agua Madre. Luego del tratamiento de Fe del líquido contaminado se recupera parte de este líquido como agua madre que va ser depositado en los tanques de almacenamiento.

Flujo 41: El agua madre contenida en los tanques de almacenamiento va ser recirculada nuevamente hacia los reactores, observándose de esta manera un proceso cíclico para este líquido con bajo contenido de Cu.

E. Radiografía de indicadores

Los indicadores RDIM (Radiografía de indicadores de mermas), se expresan en kg de cobre (Cu) por día de producción en dos turnos de 12 horas.

En general lo que prima en los cálculos son las cantidades de Cu en peso, pero en varios procesos y flujos se ha aplicado, mediciones de densidades, proporciones y cálculos en base longitud, volumen o cubicaje. Esto se describirá más adelante, en cada proceso.

Cabe destacar que se han preparado las tablas, RDIM considerando el procesamiento de Cu “Brillante” y Cu “Quemado”, enfocándose en los siguientes casos:

RDMI de cobre irrecuperable y

RDMI de cobre recuperable

RADIOGRAFIA DE INDICADORES DE MERMAS DE COBRE IRRECUPERABLES

En la tabla 1, se muestran valores de **mermas irrecuperables**, señalando los valores promedio (o

estándar) y el rango de valores, (valor mínimo y valor máximo).

Tabla 1: Mermas de Cu irrecuperables

Equipos	Flujos	Mínimo	Promedio	Máximo
Reactor	5	3,06	25,70	33,66
Cristalizador	16	0,15	0,16	0,17
Centrifuga	23	0,21	0,23	0,24
Tinas de cristalización	33	0,05	0,06	0,14
Secador flash	25	80,72	83,72	86,72
Tinas de tratamiento	39	25,08	27,07	29,09
TOTAL		109,3	136,95	150,71

*Mermas de Cu (kg)/ Por día de producción (24 horas)

RADIOGRAFIA DE INDICADORES DE MERMAS DE COBRE RECUPERABLES

En la tabla 2, se muestran valores de **mermas recuperables**, señalando los valores promedio (o **estándar**) y el rango de valores, (valor mínimo y valor máximo).

Tabla 2: Mermas de Cu recuperables

Equipos	Flujos	Mínimo	Promedio	Máximo
Reactor	7	0,52	4,80	8,39
Floculador	10	0,72	10,09	18,65
Conexión	12	0,09	0,80	1,04
Filtro	14	0,17	2,83	5,38
Cristalizador	18	3,13	6,16	8,39
Secador flash	25	21,17	31,13	49,16
Mixer	29	1,01	2,59	6,56
Tinas de cristalización	32	3,31	4,19	9,92
Centrifuga manual	37	5,88	10,65	19,64
TOTAL		36,21	73,44	127,36

*Mermas de Cu (kg)/ Por día de producción (2 turnos de 12 horas)

III. MODELO DE SIMULACIÓN Y RESULTADOS OBTENIDOS

A. Descripción del Modelo

El modelo de simulación se basa en los valores obtenidos en la radiografía de indicadores de merma de la tabla 1, que son las mermas irreversibles (perdidas en el proceso). Los resultados obtenidos son para una jornada

de trabajo de dos turnos de 12 horas. Se puede asumir que las pérdidas siguen una distribución beta y en algunos puntos de flujo siguen una distribución normal. Se usa Simulación de Montecarlo [8],[10], para obtener los valores diarios en cada punto de flujo. Los valores simulados diarios se usan para proyectar las mermas de cobre en un mes estándar. La tabla 3 muestra la distribución usada para punto de flujo

Tabla 3: Distribuciones usadas en los puntos de flujo de merma

Equipos	Flujos	Distribución	Media	Desviación
Reactor	5	Beta	25,70	5,10
Cristalizador	16	Normal	0,16	0,13
Centrifuga	23	Normal	0,23	0,04
Tinas de cristalización	33	Beta	0,06	0,02
Secador flash	25	Normal	83,72	6,45
Tinas de tratamiento	39	Normal	27,08	4,12

B. Resultados Obtenidos del Modelo

La tabla 4 muestra los valores simulados de merma para 5 réplicas, cada replica simula un día.

Tabla 4: Simulación de mermas de Cu irrecuperables (Kg)

Equipos (Flujo)	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Reactor (5)	13,6	25,7	33,6	32,1	28,1
Cristalizador (16)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Centrifuga (23)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Tinas de cristalización (33)	0,05	0,06	0,09	0,08	0,07
Secador flash (25)	83,3	80,2	86,7	84,5	83,2
Tinas de tratamiento (39)	27,4	27,1	25,8	27,9	28,1

La merma diaria irrecuperable es la suma de todas las mermas.

La tabla 5 muestra valores aleatorios usados y los valores de merma simulados diarios para un mes estándar de 30 días.

Tabla 5: Valores obtenidos por simulación (Kg)

Día	Aleatorio	Merma diaria
1	0.38270851	135.3880072
2	0.74734636	140.4373603
3	0.24119734	133.2726416
4	0.64806583	138.9398436
5	0.03031663	127.1283006
6	0.59078271	138.1517406
7	0.28222397	133.9333446
8	0.07249600	129.3202452
9	0.00199151	121.875803
10	0.19387784	132.4285587
11	0.97484567	147.1966236
12	0.38528612	135.4233354
13	0.26154484	133.6069813
14	0.08615268	129.8050962
15	0.15649768	131.6681112
16	0.41798504	135.8660884
17	0.34204374	134.8199216
18	0.0339969	127.3958743
19	0.41171625	135.7819021
20	0.54928627	137.5983982
21	0.41803861	135.8668065
22	0.69877619	139.6768275
23	0.43700084	136.1198463
24	0.09668619	130.1410071
25	0.20936269	132.7167981
26	0.54479485	137.5390475
27	0.87887447	143.0716978
28	0.79034979	141.177972
29	0.09160114	129.982426
30	0.21714438	132.8568908
TOTAL (mes)		4039.187497

Luego usando el teorema de límite central, se comparan con los valores de la radiografía de mermas para el mes estándar. La tabla 4 muestra la comparación y el error para los anteriores datos simulados.

Merma medida	Merma Simulada	Error porcentual
4108.50 Kg	4039.19 Kg	1.68 %

IV. CONCLUSIONES

- La simulación de las mermas de cobre son confiables, los errores cometidos respecto a los indicadores de la radiografía de mermas son mínimas (1.68% para el mes estándar mostrados), esto nos permite proyectar las mermas mensuales y anuales para toda la planta.
- Las pérdidas generadas en el reactor han sido determinadas durante toda la etapa del trabajo, para corroborar el peso Cu caído al piso se tomaron muestras representativas.
- En el cristizador el Flujo 16, en la centrifuga continua Flujo 23, secador flash Flujo 25 y Tina de tratamiento Flujo 39 los valores se mantienen constantes, porque, las mediciones de estas mermas se efectuaron solo una vez.
- De acuerdo a los resultados obtenidos en las mediciones se tienen los siguientes puntos críticos:
 - a. Flujo 5, en el cual se requiere un control adecuado en el proceso de trasvase del cubo hacia el reactor, con ello se podría evitar la caída del cobre al piso.
 - b. Flujo 39, esto se podría evitar, primero drenando el lodo, este proceso no sería recomendable, porque, se requiere mucho tiempo, segundo filtrando el lodo, con este proceso se podría recuperar gran porcentaje de solución que contiene el cobre disuelto
- Del total de mermas **Recuperables**, se ha determinado que aproximadamente entre el 80% y 85% se recircula o se reutiliza en el proceso. Esta afirmación se basa de acuerdo a las mediciones realizadas del flujo de solución, que contiene Cu, que se pierde en la alcantarilla municipal.
- En el FLOCULADOR, Flujo 10, la cantidad de **Recuperables**, se ha determinado solo de la solución, sin considerar la composición de los precipitados.
- De acuerdo a los resultados observados se presentan los siguientes puntos críticos:

- a. Flujo 10, se podría evitar canalizando el sistema, tomando en cuenta que primero se tiene eliminar el precipitado.
- b. Flujo 25, para la medición de este flujo se consideró las pérdidas de materiales, que caen al piso y los que son arrastrados por el aire. Se podría evitar, para el caso sólido, teniendo un sistema de recojo y recirculación al sistema, y para el caso de las partículas que son arrastradas por el aire se recomienda un sistema de captación de polvos (ciclón).
- c. Flujo 37, se evitaría, con un sistema mecánico, tanto para alimentación de la cosecha y el equipo de embolsado.

REFERENCIAS

- [1] Chapman J.S (2003). "Biocide resistance mechanisms". *Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 51, No. 2, pp 133-138.
- [2] Quartarone M., Bellomi and Zingales. (1998). "Using indole (Benzotriazole) to inhibit copper corrosion in aerated 0,5 M sulfuric acid", *The Journal of Science and Engineeringn*, Vol. 54, No. 58.
- [3] Tromans D. y Ahmed T. (1998) "Active/passive behavior of copper in strong sulfuric acid". *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 2, pp 601-608.
- [4] Carey A.E. and Wheatcraft S.W. (1995) "Non-Fickian ionic diffusion across high-concentration gradients". *Water Resources Research*, Vol. 31, No. 9 , pp2213-2218.
- [5] Mohan R., Boateng K.A. and Myerson A.S (2000). "Estimation of crystal growth kinetics using differential scanning calorimetry". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 212, No. 3-4, pp 489-499.
- [6] Mohan R. and Myerson A.S. (2002). "Growth kinetics: a thermodynamic approach". *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, No. 20, pp 4277-4285.
- [7] International Copper Study Group, The World Copper Fact Book. (2009). Lisboa 2010, http://www.icsg.org/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=234&Itemid=61
- [8] Ross, S. M. (1999) *Simulación*, Mexico: Prentice Hall.
- [9] Varela V, Alfredo E. Arias, (2003). "Cinética de la producción de sulfato de cobre pentahidratado a partir de chatarra de cobre. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia [online]*, Vol. 26, No. 2, pp 101-108
- [10] Winston W. L. (2005), *Investigación de operaciones: Aplicaciones y Algoritmos*, Mexico:Thomson

Autorización y renuncia

Wilmer Atoche & Fredy Huayta autorizan a laccei para publicar el escrito en las memorias de la conferencia. laccei o los editores no son responsables ni por el contenido ni por las implicaciones de lo que esta expresado en el escrito.