



**PROGRAM KREATIVITAS MAHASISWA**

**SINTESIS MEMBRAN SILIKA NANOPORI  
BERBAHAN DASAR AMPAS TEBU**

**BIDANG KEGIATAN:  
PKM-GT**

Diusulkan oleh :

- 1. Randi Abdur Rohman (G44070062/2007)**
- 2. Endah Ratna Puri (G84070026/2007)**
- 3. Ade Evan Erviana (G44080083/2008)**

**INSTITUT PERTANIAN BOGOR  
BOGOR  
2010**

## HALAMAN PENGESAHAN

1. Judul Kegiatan : SINTESIS MEMBRAN SILIKA NANOPORI BERBAHAN DASAR AMPAS TEBU
2. Bidang Kegiatan : ( ) PKM-AI                   (√) PKM-GT
3. Ketua Pelaksana Kegiatan
  - a. Nama Lengkap : Randi Abdur Rohman
  - b. NIM : G44070062
  - c. Jurusan : Kimia
  - d. Universitas/Institut/Politeknik : Institut Pertanian Bogor

Menyetujui,  
Sekertaris Departemen Kimia

Bogor, 25 Maret 2010  
Ketua Pelaksana Kegiatan

Dra. Sri Sugiarti  
NIP. 19701225 199512 2 001

Randi Abdur Rohman  
NIM.G44070062

Wakil Rektor  
Bidang Akademik dan Kemahasiswaan

Dosen Pendamping

Prof. Dr. Ir Yonny Koesmaryono, MS  
NIP. 19581228 198503 1 003

Dra.Sri Muljani, MS  
NIP.19630401 199103 2 001

## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur kami panjatkan kepada Allah SWT Sang Maha Kuasa atas segala karunia-Nya sehingga dapat menyelesaikan PKMGT yang berjudul **“SINTESIS MEMBRAN SILIKA NANOPORI BERBAHAN DASAR AMPAS TEBU”**. Judul ini kami angkat atas dasar situasi kurangnya pemanfaatan limbah tebu yang dimiliki Indonesia dan juga permasalahan kandungan logam berat pada limbah industri. Shalawat serta salam tercurah kepada manusia paling tawazun sekaligus suri tauladan bagi umat manusia Rasulullah Muhammad SAW yang berkat jasanya kami kita dapat merasakan nikmatnya Islam dan ilmu pengetahuan.

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Dra. Sri Muljani, MS. yang telah memberi bimbingan kepada kami dalam menyusun tulisan ini sehingga dapat selesai dengan baik. Meskipun telah berusaha dengan segenap kemampuan, tetapi kami menyadari bahwa karya ilmiah ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu, dengan kerendahan hati kami menerima adanya kritik dan saran yang membangun dari pihak manapun demi perbaikan di masa yang akan datang. Akhir kata kami ucapkan selamat membaca. Semoga penulisan PKM-GT ini dapat bermanfaat bagi pembaca pada khususnya dan masyarakat pada umumnya.

Bogor, 25 Maret 2010  
Penyusun,

*Randi Abdur Rohman  
Endah Ratna Puri  
Ade Evan Erviana*

## **DAFTAR ISI**

KATA PENGANTAR.....	.iii
DAFTAR ISI.....	.iv
RINGKASAN.....	.v
PENDAHULUAN.....	1
Latar Belakang.....	1
Tujuan.....	2
Manfaat.....	3
GAGASAN.....	4
Kondisi Kekinian.....	4
Solusi yang Ditawarkan.....	4
Pembuatan Membran.....	6
KESIMPULAN.....	7
DAFTAR PUSTAKA.....	7
LAMPIRAN.....	vi

## RINGKASAN

Pertumbuhan industri yang pesat mengakibatkan banyak limbah yang dibuang dan permasalahan yang kompleks bagi lingkungan. Limbah yang sangat berbahaya dan berdaya racun tinggi umumnya berasal dari hasil pembuangan industri, terutama industri kimia dan industri logam. Pencemaran oleh bahan-bahan industri mengandung bahan berbahaya, misalnya logam berat seperti merkuri (Hg), kadmium (Cd), dan plumbo (Pb) cenderung meningkatkan kasus keracunan dan gangguan kesehatan masyarakat (Sugijanto *et al* 1991). Tebu (*Saccharum officinarum*) merupakan tanaman yang melimpah di Indonesia karena tanaman ini hanya tumbuh di daerah beriklim tropis. Proses ekstraksi cairan tebu yang diolah di pabrik memiliki hasil samping berupa ampas tebu. Berdasarkan data dari Pusat Penelitian Perkebunan Gula Indonesia (P3GI) sebanyak 60% ampas tebu yang dihasilkan dimanfaatkan sebagai bahan bakar, bahan baku untuk kertas, bahan baku industri kanvas, indusrti jamur, dan lain-lain. Oleh karena itu, diperkirakan sebanyak 40% dari ampas tebu tersebut belum dimanfaatkan.

Pembuatan membran silika dengan bahan dasar ampas tebu ini sebagai wujud pemanfaatan limbah menjadi sesuatu yang bernilai ekonomis tinggi. Kandungan  $\text{SiO}_2$  pada ampas tebu sebesar 62.748% sehingga dapat diambil sikinya untuk dijadikan bahan baku dalam pembuatan membran (Wibowo 1998). Penggunaan membran silika nanopori dari bahan dasar ampas tebu merupakan solusi yang efisien dan tepat untuk pengolahan limbah industri.

Preparasi membran dengan CTAB (surfaktan nonionik) dan pengadukan ultrasonik dilakukan agar pori membran yang terbentuk berukuran nano. Ukuran nanopori bertujuan agar membran silika dapat menjerap semua logam berat yang terkandung dalam limbah industri. Hasil pembuangan limbah industri yang telah melewati membran sudah terbebas dari logam berat yang dapat mencemari lingkungan sehingga membran silika nanopori berbahan dasar ampas tebu ikut berkontribusi dalam upaya pelestarian lingkungan biota air.

## **DAFTAR RIWAYAT HIDUP**

**1. Ketua Pelaksana Kegiatan**

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| a. Nama Lengkap                    | : Randi Abdur Rohman                            |
| b. NIM                             | : G44070062                                     |
| c. Tempat/Tanggal lahir            | : Bogor, 3 Oktober 1988                         |
| d. Fakultas/Departemen             | : Matematika dan Ilmu Pengetahuan<br>Alam/Kimia |
| e. Perguruan Tinggi                | : Institut Pertanian Bogor                      |
| f. Karya ilmiah yang pernah dibuat | : -   |

**2. Anggota Pelaksanaan Kegiatan**

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| a. Nama Lengkap                    | : Endah Ratna Puri                                 |
| b. NIM                             | : G84070026  |
| c. Tempat/Tanggal lahir            | : Bandung, 18 Mei 1989                             |
| d. Fakultas/Departemen             | : Matematika dan Ilmu Pengetahuan<br>Alam/Biokimia |
| e. Perguruan Tinggi                | : Institut Pertanian Bogor                         |
| f. Karya ilmiah yang pernah dibuat | : -  |

**3. Anggota Pelaksanaan Kegiatan**

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| a. Nama Lengkap                    | : Ade Evan Erviana                              |
| b. NIM                             | : G44080083                                     |
| c. Tempat/Tanggal lahir            | : Majalengka, 20 Agustus 1989                   |
| d. Fakultas/Departemen             | : Matematika dan Ilmu Pengetahuan<br>Alam/Kimia |
| e. Perguruan Tinggi                | : Institut Pertanian Bogor                      |
| f. Karya ilmiah yang pernah dibuat | : -   |

## **NAMA DAN BIODATA DOSEN PENDAMPING**

1. Nama Lengkap dan Gelar : Dra.Sri Muljani, MS.
2. NIP : 196304011991032001
3. Jabatan Fungsional : Dosen
4. Fakultas/Departemen : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam/  
Kimia
5. Bidang Keahlian : Membran Organik dan Anorganik

## PENDAHULUAN

### Latar Belakang

Kemajuan teknologi dan perkembangan kegiatan industri membawa dampak negatif bagi lingkungan. Pertumbuhan industri yang pesat mengakibatkan banyak limbah yang dikeluarkan dan permasalahan yang kompleks bagi lingkungan. Limbah yang sangat berbahaya dan berdaya racun tinggi umumnya berasal dari hasil pembuangan industri, terutama industri kimia dan industri logam. Oleh karena itu, proses penanganan limbah menjadi bagian yang sangat penting dalam industri. Logam berat termasuk bahan berbahaya dan beracun (B3) yang pada kadar tertentu dapat membahayakan lingkungan sekitarnya karena bersifat toksik bagi hewan dan manusia (La Grega 2001).

Regulasi pemerintah (KEP-51/MENLH/10/1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair bagi Kegiatan Industri) mengatur batas kadar maksimum logam pada limbah yang akan dibuang. Kadar maksimum Cr, Cu, Fe, dan Mn dalam limbah industri yang diperbolehkan berturut-turut adalah 0.5mg/L, 2mg/L, 5 mg/L, dan 2 mg/L. Setiap penanggung jawab kegiatan industri wajib melakukan pengelolaan limbah cair sehingga mutu limbah cair yang dibuang ke lingkungan tidak melampaui Baku Mutu Limbah Cair yang telah ditetapkan.

Tebu (*Saccharum officinarum*) merupakan tanaman yang melimpah di Indonesia karena tanaman ini hanya tumbuh di daerah beriklim tropis. Tebu digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan gula. Proses ekstraksi cairan tebu yang diolah di pabrik memiliki hasil samping berupa ampas tebu. Ampas tebu yang dihasilkan dari satu pabrik sekitar 35–40% dari berat tebu yang digiling (Indriani dan Sumiarsih 1992). Berdasarkan data dari Pusat Penelitian Perkebunan Gula Indonesia (P3GI) sebanyak 60% ampas tebu yang dihasilkan dimanfaatkan sebagai bahan bakar, bahan baku untuk kertas, bahan baku industri kanvas, industri jamur, dan lain-lain. Oleh karena itu, diperkirakan sebanyak 40% dari ampas tebu tersebut belum dimanfaatkan.

Pembuatan membran silika dengan bahan dasar ampas tebu ini sebagai wujud pemanfaatan limbah agar menjadi sesuatu yang bernilai ekonomis tinggi.

Nilai ekonomis dari ampas tebu akan semakin tinggi apabila dilakukan proses lanjutan yaitu dengan memanfaatkan limbah tebu menjadi membran silika nanopori yang digunakan sebagai filter logam berat pada aliran limbah industri. Wibowo (1998) menemukan bahwa sebesar 62.748% silika diperoleh dari ampas tebu yang telah dibakar pada temperatur 200-300° C selama 2 jam. Silika adalah salah satu bahan anorganik yang memiliki sifat stabil terhadap pengaruh mekanik, panas, pelarut organik, dan kondisi pH ekstrem (Mulder 1996), sehingga silika dari ampas tebu dapat dibuat menjadi membran penyaring limbah logam berat industri.

Limbah industri yang mengandung logam berat tidak dapat dibuang langsung ke sungai, waduk atau laut karena keberadaan logam berat sangat berbahaya bagi kehidupan manusia, hewan, dan lingkungan. Salah satu cara yang dapat dikembangkan untuk mengolah limbah cair yang mengandung logam berat adalah penggunaan membran (Mallia dan Till 2003). Membran berfungsi memisahkan material berdasarkan ukuran dan bentuk molekul, menahan partikel yang berukuran lebih besar dari pori-pori membran, dan melewatkannya partikel yang berukuran lebih kecil (Mulder 1996). Penggunaan membran silika dari bahan dasar ampas tebu merupakan solusi yang efisien dan tepat untuk pengolahan limbah industri. Membran sintetis ini dibuat dengan ukuran nanopori sehingga dapat menjerap semua logam berat yang terkandung dalam limbah industri.

## Tujuan

Tujuan dari penulisan topik membran silika nanopori dari ampas tebu dalam mengikuti PKMGT adalah

1. Menjajaki pemanfaatan limbah tebu sebagai bahan baku membran silika nanopori untuk menjerap logam berat limbah industri.
2. Menjajaki peningkatan nilai guna dan nilai ekonomis limbah tebu dengan memanfaatkannya menjadi bahan dasar pembuatan membran silika nanopori yang berdaya jual tinggi.
3. Menjajaki efektivitas ukuran nanopori pada membran silika dari bahan dasar ampas tebu sebagai penjerap logam berat.

## **Manfaat**

Penulisan PKM-GT ini dapat bermanfaat bagi pihak pemerintah, industri gula, industri kimia, kalangan industri pada umumnya, masyarakat, dan bagi akademisi. Manfaat tersebut di antaranya

1. Pemerintah dapat mengembangkan limbah tebu secara lebih optimum sehingga dapat menambah penghasilan negara.
2. Pengembangan produk membran silika nanopori akan memicu jiwa kreatif dan inovatif industri gula untuk meningkatkan nilai guna dan nilai ekonomis dari ampas tebu.
3. Industri kimia dan kalangan industri pada umumnya dapat mengatasi penjerapan logam berat dengan menggunakan membran silika nanopori ini sehingga bisa menjadi solusi alternatif untuk mengatasi permasalahan limbah industri saat ini.
4. Masyarakat sekitar kawasan industri memperoleh lingkungan perairan yang sudah terbebas dari logam berat berbahaya limbah industri.
5. Kalangan akademisi dapat menambah khazanah ilmu pengetahuan dan menjadikan tulisan ini sebagai bahan rujukan dalam membuat karya tulis lainnya.

## **GAGASAN**

### **Kondisi Kekinian Gagasan**

Kegiatan pembangunan kawasan industri dan pertambangan berdampak positif bagi masyarakat luas, yaitu menciptakan lapangan kerja baru bagi penduduk di sekitarnya. Namun, keberhasilan tersebut diikuti oleh dampak negatif yang merugikan masyarakat dan lingkungan. Pembangunan kawasan industri menimbulkan permasalahan lingkungan bagi masyarakat sekitarnya, yaitu pencemaran bahan berbahaya dan beracun (B3) melalui limbahnya. Limbah

industri yang dibuang ke badan air atau sungai dan lingkungan sekitarnya dapat mencemari tanah dan air.

Pencemaran oleh bahan-bahan industri mengandung bahan berbahaya, misalnya logam berat seperti merkuri (Hg), kadmium (Cd), dan plumbo (Pb) cenderung meningkatkan kasus keracunan dan gangguan kesehatan masyarakat (Sugijanto *et al* 1991). Penyebab utama logam berat menjadi bahan pencemar berbahaya karena logam berat tidak dapat dihancurkan (*nondegradable*) oleh organisme hidup dan terakumulasi ke lingkungan, terutama mengendap di dasar perairan membentuk senyawa kompleks bersama bahan organik dan anorganik secara adsorpsi dan kombinasi. Biota di perairan yang tercemar logam berat dapat mengakumulasi logam berat tersebut dalam jaringan tubuhnya. Makin tinggi kandungan logam berat dalam perairan maka semakin tinggi kandungan logam berat yang terakumulasi dalam tubuh hewan tersebut (Rai *et al* 1981).

### **Solusi yang Ditawarkan**

Solusi yang diterapkan untuk pengolahan limbah industri saat ini melalui beberapa tahapan, yaitu secara fisik, kimia, dan biologis. Tahapan fisik yang dilakukan adalah pengolahan bau, kekentalan, dan kekeruhan. Tahapan kimia dilakukan dengan menggunakan bahan kimia agar kandungan limbah yang berbahaya dan beracun menjadi ramah lingkungan sedangkan tahapan biologis dilakukan dengan mendegradasi limbah dengan bantuan mikroorganisme. Pengolahan limbah dengan cara ini tidak praktis sehingga solusi yang kami tawarkan adalah mengolah limbah industri dengan menggunakan membran. Membran mengolah limbah melalui 2 tahap sekaligus yaitu secara fisika dan kimia. Limbah yang telah dilewatkan dalam suatu membran akan berkurang kekeruhannya, karena membran tersebut hanya melewatkkan partikel yang berukuran lebih kecil dari pori membran tersebut. Secara kimia partikel yang larut dan tidak larut akan terjerap dalam membran apabila ukurannya lebih besar dari pori membran tersebut.

Kondisi pencemaran lingkungan perairan oleh limbah industri harus segera diatasi untuk keberlangsungan biota air. Solusi yang kami tawarkan adalah dengan

memanfaatkan limbah tebu menjadi membran silika nanopori. Data FAO tahun 2006 tentang negara-negara produsen tebu dunia, Indonesia menduduki peringkat ke-11 dengan produksi per tahun sekitar 25.500 ton yang akan menghasilkan ampas tebu sebanyak 35% kapasitas produksi. Pemanfaatan limbah ini sebagai tindakan untuk meningkatkan nilai guna dan nilai ekonomis dari ampas tebu. Kandungan SiO<sub>2</sub> pada ampas tebu cukup tinggi sehingga dapat diambil sikikanya untuk dijadikan bahan baku dalam pembuatan membran. Membran silika dari ampas tebu dapat digunakan dalam jangka waktu lama karena membran ini memiliki beberapa kelebihan. Kelebihan membran ini adalah stabil terhadap pengaruh mekanik, panas, pelarut organik, dan kondisi pH ekstrem. Membran silika tahan terhadap tekanan tinggi sehingga tidak mudah rusak. Selain itu, dapat digunakan untuk menjerap logam berat pada limbah yang bersifat asam, basa, maupun yang mengandung pelarut organik (Mulder 1996).

Keunggulan penggunaan membran untuk operasi-operasi pengolahan limbah adalah tidak membutuhkan energi yang terlalu besar karena tidak melibatkan perubahan fase dan tidak terlalu menggunakan energi dalam bentuk panas sehingga komponen di dalamnya dapat dipertahankan (Aspiyanto dan Susilowati 2002). Membran diklasifikasikan berdasarkan ukuran pori-porinya, terdiri atas *reverse osmosis* (RO), nanofiltrasi (NF), ultrafiltrasi (UF), dan mikrofiltrasi (MF) (Mallia dan Till 2003). Ukuran pori yang kami tawarkan adalah ukuran nanofiltrasi yang memiliki ukuran pori 0.001µm dan mampu menahan partikel berukuran 50-1000 Da (Mallia dan Till 2003).

Pihak yang dapat mengimplementasikan gagasan ini adalah pihak industri gula dan industri yang menghasilkan limbah logam berat. Apabila industri gula memanfaatkan 40% dari ampas tebu yang belum digunakan menjadi membran silika nanopori, industri tersebut dapat meningkatkan nilai ekonomis dari ampas tebu yang dihasilkan. Bagi industri lainnya, pembuatan membran silika nanopori dapat menjadi solusi terbaik bagi lingkungan sekitar kawasan industri untuk mengatasi pencemaran lingkungan akibat logam berat. Selain pihak industri, pemerintah pun dapat mengimplementasikan gagasan ini. Pemerintah sebagai kontrol dari kegiatan industri dapat menjadi penyedia membran yang ramah

lingkungan dan berkontribusi langsung dalam penyelesaian pencemaran logam berat yang berbahaya bagi lingkungan perairan.

### **Pembuatan Membran**

Sintesis silika dari ampas tebu dilakukan dengan menggunakan teknik pengabuan. Ampas tebu sebanyak 100 kg dicuci dan dibersihkan dengan air dari impuritas akibat kotoran. Proses pengeringan dengan oven pada suhu 190°C selama 30 jam. Pengarangan ampas tebu dilakukan dengan cara dioven pada suhu 300°C selama 15 jam. Proses pengabuan dilakukan untuk mengetahui kandungan abu. Pengabuan dilakukan dengan cara dioven pada suhu 600°C selama 30 jam. Setelah itu dilakukan pemurnian sampel agar silika terpisah dari abu tebu. Metode yang dipakai untuk pemurnian ini adalah metode pengasaman dengan menggunakan larutan HCl pekat. Proses pemurnian dilakukan dengan cara memasukkan sampel berupa abu tebu ke dalam wadah dan dibasahi dengan akuades panas. Selanjutnya ke dalam campuran ditambahkan 10 L HCl pekat dan diuapkan sampai kering. Pengerjaan ini diulangi sebanyak tiga kali. Tuangkan 20 L akuades dan 1 L HCl pekat ke wadah tadi dan biarkan di atas penangas air selama 5 jam. Campuran tersebut kemudian disaring dengan kertas saring bebas abu dan dicuci 20 sampai 25 kali dengan akuades panas. Hasil dari penyaringan berupa residu padat beserta kertas saringnya dipanaskan mula-mula pada suhu 300°C selama 3 jam hingga kertas saring menjadi arang. Kemudian dilanjutkan dengan memanaskan pada suhu 600°C hingga yang tersisa hanya endapan silika ( $\text{SiO}_2$ ) berwarna putih (Harsono 2002).

Preparasi membran, dalam metode ini sebanyak 17 gram silika dicampurkan dengan 35 ml 1-propanol, dan campuran tersebut dimasukan dalam botol 100 ml kemudian disentrifuse dengan kecepatan 600 rpm selama 10 menit. Langkah selanjutnya, tambahkan 3,5 gram CTAB yang telah dilarutkan dalam 9 ml air deionisasi. Larutan tersebut kemudian diaduk dengan ultrasonik selama 10 sampai 15 jam. Tujuan dari penggunaan CTAB (surfaktan nonionik) dan pengadukan dengan ultrasonik agar terbentuk pori membran yang berukuran nano.

Sol silika kemudian dicetak dan dikalsinasi pada suhu 450°C selama 90 menit dengan pendinginan 0,2°C min<sup>-1</sup> (Chowdhury SR *et al* 2006).

## KESIMPULAN

Sintesis membran silika nanopori dengan bahan dasar ampas tebu merupakan solusi yang kami tawarkan untuk mengatasi pencemaran lingkungan kawasan industri dari logam berat. Pemanfaatan ampas tebu ini juga dapat meningkatkan nilai guna dan nilai ekonomis dari limbah. Pembuatan membran silika ini relatif sederhana sehingga baik industri rumah tangga maupun industri besar dapat mengimplementasikan gagasan ini. Keunggulan membran silika nanopori adalah tidak membutuhkan energi yang terlalu besar karena tidak melibatkan perubahan fase. Membran silika ini dibuat dengan ukuran nanopori sehingga dapat menjerap semua logam berat yang terkandung dalam limbah industri. Hasil pembuangan limbah industri yang telah melewati membran sudah terbebas dari logam berat yang dapat mencemari lingkungan sehingga membran silika nanopori berbahan dasar ampas tebu ikut berkontribusi dalam upaya pelestarian lingkungan biota air.

## DAFTAR PUSTAKA

- [FAO] Food Agriculture Organization. 2006. *Major Food and Agricultural Commodities and Producers: Sugar Cane 2006* [terhubung berkala] <http://www.fao.org/es/ess/top/commodity.html>. [19 Mar 2010].
- [MENLH] Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor:KEP-51/MENLH/10/1995 [terhubung berkala] <http://www.bapedal.go.id./kepmen.html>. [16 Mar 2010].
- Aspiyanto dan A Susilowati. 2005. *Prosiding Seminar nasional IV :Aplikasi Kimia dalam pengelolaan Sumber Daya Alam dan Lingkungan*. Lembaga Peneliti Indonesia.
- Chowdhury SR, Alisia MP, Dave HAB, Johan E. 2006. Influence of porous substrate on mesopore structure and water permeability of surfactant

- template mesoporous silika membranes. *Journal of Membrane Science* 277: 6-10.
- Harsono H. 2002. Pembuatan silika amorf dari limbah sekam padi. *Jurnal Ilmu Dasar* 3(2): 98-103.
- La Grega. 2001. *Hazardous Waste Management 2nd ed.* McGraw-Hill Publication Co.
- Malli dan Till. 2003. *Membrane Bioreactors: Waste water treatment application to Achieve High Quality Efluent.* Water Industry Group.
- Rai LL, J Gaur and HD kumar. 1981. *Phycology and heavy Metal Pollution In Biological Review of The Phycology Society.* London: Cambridge University Press.
- Sugijanto, Koeswadji H, Mukono J, Hadiadi H. 1991. Analisis Kadar Merkuri dan Kadnium dalam Beberapa Hewan laut di Muara Sungai Kalimas. *Artikel Lingkungan dan Pembangunan.*
- Wibowo FXN. 1998. Laporan Studi : *Peningkatan Kandungan SiO<sub>2</sub> Abu Ampas Tebu dan Efeknya pada Kuat Desak Beton.* Fak. Teknik UAJY.