

Actividade catalítica de CaO extraído de ossos de origem bovina para reação de transesterificação

Albano Kanga Manuel^{1,2}, Pedro Guilherme João^{1,2}, Isaú Alfredo Bernardo Quissindo ³, Kabongo Mutobola Celestino^{2,4}

¹Faculdade de Engenharia da Universidade Agostinho Neto, Luanda-Angola.

²Laboratório de Catálise, Química Fina e Energias Renováveis (LACAFINER), Luanda-Angola.

³Faculdade de Ciências Agrárias da Universidade José Eduardo dos Santos (UJES), Huambo-Angola. (Autor para correspondência: kabongomutobola19@gmail.com).

⁴Instituto Superior Politécnico do Moxico (ISPM), Moxico-Angola.

Artigo do evento: Edição Especial – Angola Submetido em: 21/04/2021 Revisado em 15/05/2021 e aceito em: 18/05/2021

RESUMO

Neste estudo fez-se um estudo comparativo de síntese de biodiesel por reacção de transesterificação de óleo de *mufuko* com o metanol em presença de NaOH e de um catalisador composto de 97,50% de CaO e 1,75% de MgO extraído de ossos de origem bovina. Esse catalisador foi preparado por extracção dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} dos ossos com o ácido acético e precipitação em CaCO_3 e MgCO_3 seguida de calcinação à 550 °C para obter o CaO e MgO. A activação do catalisador realizou-se à 200 °C. A análise deste catalisador por tomografia e RX-D mostrou uma estrutura cristalina abrasiva e uma forma paralelepipedica com uma densidade de 3.30 g/cm³. A síntese de biodiesel realizada usando NaOH como catalisador apresentou um rendimento de 74.6% enquanto com este catalisador, o rendimento situou-se em torno de 69.8%, mas ambos os processos têm uma taxa de conversão de 94.20%. O biodiesel obtido por reacção de transesterificação catalisada por CaO e MgO enquadra-se nos valores limites admissíveis dos padrões internacionais de qualidade definidos pelas normas ASTM-D e EN/ISO. Assim este trabalho aporta um novo processo de preparação de um catalisador heterogéneo à base de CaO e MgO; a baixo custo e eficiente para ser usado na síntese de biodiesel com vantagem ambiental, pois valoriza o uso de resíduos de matérias orgânicas.

Palavras-Chaves: Transesterificação, Biodiesel, Catalisador de CaO e MgO, Ossos de bovinos.

Catalytic efficiency of bone extracted CaO for the trans-sterification reaction

ABSTRACT

In this work, it was made a comparative study of biodiesel synthesis by transesterification reaction of *mufuko* oil with methanol in the presence of NaOH and a heterogeneous catalyst based on CaO and MgO extracted from bovine bones. The catalyst was prepared by extraction of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions from bones with acetic acid, and precipitation of CaCO_3 and MgCO_3 followed by calcination at 550 °C to obtain CaO and MgO. The activation of the catalyst was performed at 200 °C. The CaO and MgO composition of the catalyst was 97.50% and 1.75% respectively. Tomography analysis showed an abrasive crystalline structure and RD-X showed a parallelepiped shape with a density of 3.30 g/cm³. The biodiesel synthesis carried out using NaOH as catalyst showed a yield of 74.6% while with CaO, the same was around 69.8%, but both of them have 94.20% of conversion taxes. The biodiesel obtained by our heterogeneous catalyst falls within the admissible limit values of the international quality standards defined by ASTM-D and EN/ISO. Thus, this study provides a new process of preparation of heterogeneous catalyst based on CaO and MgO, low cost and efficient to be used in the synthesis of biodiesel with an environmental advantage because values the use of waste organic matter.

Keywords: Transesterification, Biodiesel, CaO and MgO catalyst, Bovine bones.

Manuel, A.K., João, P.G., Quissindo, I.A.B., Celestino, K.M. (2021). Actividade catalítica de CaO extraído de ossos de origem bovina para reação de transesterificação. *Meio Ambiente (Brasil)*, v.3, n.4, p.02-13.



1. Introdução

De modo geral, o biodiesel é definido como um mono-alquil éster de ácidos gordos provenientes de óleo vegetal ou animal e é produzido principalmente pela reacção de transesterificação desses óleos em presença de um álcool de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol ou butanol. Esse processo diminui a viscosidade do óleo e conseqüentemente, melhora o desempenho de motor diesel (Shu & Yang, 2017).

A reacção ocorre em meio catalítico homogéneo ou heterogéneo e pode ser influenciada por alguns factores como a pureza dos reagentes, o tipo de álcool, o tipo de catalisador, o rácio molar óleo/ álcool, a agitação da mistura, a temperatura e o tempo de reacção.

A catálise homogénea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante para a produção de biodiesel, devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência. Mas os catalisadores homogéneos têm a desvantagem de encontrarem-se na mesma fase que os reagentes, os produtos e os resíduos, exigindo vários métodos de separação e lavagem, o que dificulta a etapa final de purificação do biodiesel obtido (Singh & Prata, 2014).

A transesterificação catalítica por ácido não é muito utilizada, principalmente pelo facto de ser uma reacção mais lenta do que a de catálise básica. Contudo, apresenta a vantagem de não ser afetada pela presença de ácidos gordos livres na matéria-prima, de não produzir sabão durante a reacção e de catalisar simultaneamente reacções de esterificação e transesterificação (Cordeiro, 2014).

A catálise heterogénea usando CaO e SrO, pode alcançar rendimentos de cerca de 98% e os catalisadores são facilmente removidos do processo por simples filtração, mas o custo da sua preparação é mais elevado (Wenlei, Hong, & Lingong, 2017). Assim urge preparar um catalisador heterogéneo de baixo custo. Para tal a matéria prima deve ser abundante, de baixo custo e ambientalmente sustentável. Neste trabalho, à semelhança dos investigadores (Gustavo, 2016) que prepararam o catalisador a partir de cascas de ovo de galinha para a transesterificação, propõe-se preparar um catalisador à base de óxido de cálcio extraído de ossos de origem bovina cujos resíduos constituem um problema ambiental.

2. Material e Métodos

2.1. Material

Os materiais usados para precipitação do cálcio e magnésio são os seguintes:

- Tubo de ensaio, pipeta e funil;
- Lamparina, tripé e rede do amianto;
- Pinça de madeira;
- Proveta;
- Balança;
- Vaso de erlenmeyer;
- Placa de aquecimento.

2.2. Métodos de preparação

Para a preparação do catalisador adaptou-se a metodologia de Paul Colsar (1980), que consiste numa lixiviação total em ácido sulfúrico de minerais heterogénitos de cobre e cobalto seguida de precipitação selectiva em função de pH e do potencial de oxidação-redução de cada metal. Assim a obtenção do CaO e MgO a partir dos ossos de origem bovina pode-se efectuar por três vias nomeadamente:

1. Extração selectiva dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} dos ossos por dissolução em CH_3COOH a 10% seguida de sua precipitação com Na_2CO_3 para obtenção de CaCO_3 e MgCO_3 . Estes sais foram submetidos à calcinação a 550 °C para formação do CaO e MgO .
2. Lixiviação completa de ossos em H_2SO_4 concentrado precipitando os iões Ca^{2+} e Mg^{2+} em CaSO_4 e MgSO_4 que foram submetidos à calcinação a 500 °C para obtenção de CaO e MgO .
3. Pirólise directa de ossos a 900 °C para a obtenção da cinza composta de CaO e MgO .

As etapas de preparação do catalisador a partir de ossos de origem bovina pela primeira via são:

1. Extração de cálcio de ossos de origem bovina por lixiviação em ácido acético;
2. Precipitação de cálcio e magnésio com Na_2CO_3 ;
3. Secagem e tratamento térmico do catalisador a 550 °C;
4. Caracterização físico-química e aplicação na transesterificação;
5. Avaliação da reação e eficiência econômica

A caracterização do catalisador foi feita pelos métodos de tomografia 3D, RX-D e Microscopia Eletrônica de Varredura. O estudo da cinética da reação e da taxa de conversão do óleo para o biodiesel foi realizado aplicando-se o método diferencial e monitorando o índice de acidez em função do tempo (Colsar, 1980). A eficiência do catalisador CaO foi avaliada por comparação com a do NaOH nas mesmas condições de trabalho.

Na análise da actividade catalítica de NaOH e $\text{CaO} + \text{MgO}$ na reação de transesterificação foi utilizada a fórmula proposta por Colsar (1980):

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k \cdot t,$$

Onde:

- A é a concentração de ácido graxo após um certo tempo de reação.
- A_0 é a concentração de ácido graxo no início da reação.

As unidades de cada variável são:

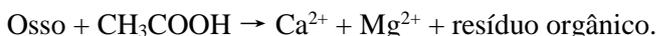
- Tempo de reação: min
- Concentração: mg KOH / g
- Constante de velocidade - k : L / mol.s

Os resultados da constante de velocidade de reação são mostrados na tabela 3:

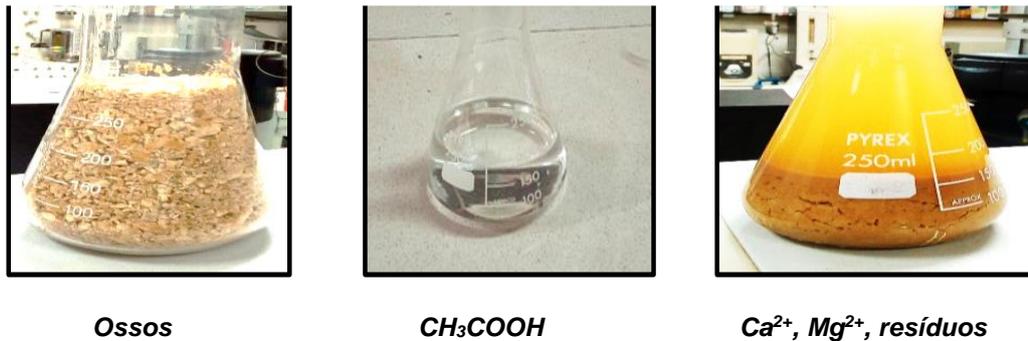
3. Resultados e discussão

3.1 Preparação do catalisador

A preparação do catalisador CaO a partir de ossos de origem bovina foi realizada nas três vias de procedimento citadas acima. A primeira rota é extrair cálcio dos ossos com CH_3COOH (Lixiviação):



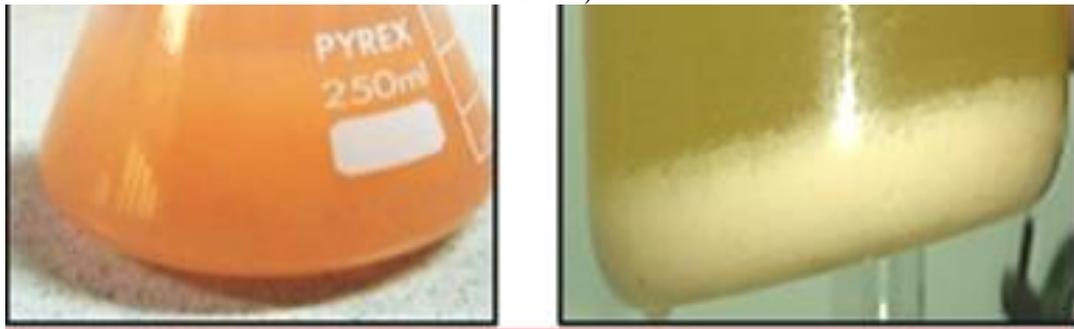
A Figura 1 mostra os reagentes ósseos, ácido acético e a solução de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} com resíduos.

Figura 1 - Ossos triturados (a esquerda), o ácido acético (ao meio) e o resultado do processo de lixiviação (a direita)

Fonte: Autores (2021)

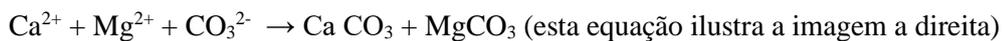
O ácido acético foi separado seletivamente o cálcio e o magnésio, feitos após a análise do molho de temperos alimentares com vinagre. Sabe-se que o vinagre é composto principalmente por ácido acético, a partir do qual era utilizado para a operação de extração de cálcio de ossos triturados. Isso foi feito em 3 (três) horas na temperatura de 85 e 100 °C e uma agitação de cerca de 300 r / min. Neste processo, os resíduos orgânicos foram separados da solução de $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Ca}$ e $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mg}$ por filtração. Foi adicionado NaOH anidro a 50% p / v até precipitação de MgO a pH 13 separado também por filtração.

Notou-se que o magnésio não se esgotou. Em seguida, Ca^{2+} foi precipitado em CaCO_3 pela adição de Na_2CO_3 como mostrado na Figura 2 a seguir, à direita um sedimento orgânico e um estouro de solução de cálcio e magnésio com cerca de 11,24 mg / mL% e 4,1 mg / mL, respectivamente.

Figura 2 – Lixiviação de Ca^{2+} e Mg^{2+} (imagem à esquerda) e precipitado de Ca^{2+} e Mg^{2+} em CaCO_3 e MgCO_3 (imagem à direita)

Fonte: Autores (2021)

Nesta figura pode-se observar um precipitado de cor branca no fundo do vaso de Erlenmeyer constituído de CaCO_3 e MgCO_3 resultante da seguinte reação:



Repetiu-se várias vezes o processo de extração para otimizar a mesma. Depois da precipitação, formou-se um precipitado de cor branca no fundo do vaso de Erlenmeyer, constituído de CaCO_3 e MgCO_3 resultante das seguintes reações. Em seguida o bicarbonato de cálcio e de magnésio foram calcinados à 550 °C para produzir o óxido de cálcio e o óxido de magnésio segundo a reação:



Os óxidos de cálcio e de magnésio foram recalcinados antes de serem colocados na forma de pastilhas de 0.5 mm de diâmetro e 2 mm de altura como ilustra a figura 3:

Figura 3 – Catalisador à base de CaO em forma de pastilha



Fonte: Autores (2021)

Este catalisador em forma de pastilha foi submetido à uma temperatura de 200 °C durante 5 horas para aumentar o tamanho e pores como a sua activação.

Neste procedimento o catalisador não apresenta nenhum traço de sulfuretos nem de fosfatos que são considerados como venenos catalíticos. Esta técnica é de baixo custo e o catalisador não necessita de refinação.

A caracterização do catalisador foi feita usando a tomografia-3D, a RX-D e a Microscopia de Varrido Electrónico (STEM).

Depois da caracterização do catalisador fez-se a síntese do biodiesel por reacção de transesterificação e um estudo cinético da reacção por monitorização do índice de acidez em função do tempo. Os parâmetros cinéticos foram determinados aplicando o método integral de análise.

A segunda rota de preparação do CaO consistiu na precipitação de Ca^{2+} e Mg^{2+} em CaSO_4 e MgSO_4 utilizando H_2SO_4 concentrado (Figura 4) seguida da calcinação desses precipitados a 550 °C para obtenção de CaO, MgO e sulfetos.

Figura 4 – Precipitado branco de CaSO_4 e MgSO_4



Fonte: Autores (2021)

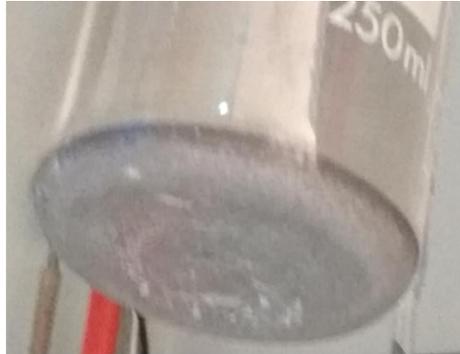
No mesmo método proposto por Paul Colsar, que utiliza ácido sulfúrico para operação de lixiviação total de cobre e cobalto seguida de precipitação diferencial por variação de pH, o mesmo utilizado para

dissolver o osso bovino por dissolução de toda matéria orgânica e precipitar cálcio e magnésio em pH inferior a 4. Este precipitado foi levado à calcinação com dessulfuração cujo resultado da análise por volumetria complexa acima referida.

A terceira via de preparação do catalisador CaO é a pirólise óssea a 900 °C obtendo uma cinza composta por 55,42% de CaO, 4,82% de MgO e 42,4% de fosfatos.

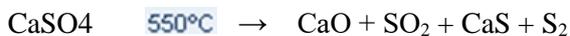
Para a obtenção do CaO, os fosfatos foram removidos com solução de ácido cítrico a 10%. A cinza passa da cor cizenta para a cor branca cinza consistindo em 86,75% de CaO, 4,82% de MgO e 9,2% de fosfatos.

Figura 5 – Remoção de fosfatos por dissolução em ácido cítrico



Fonte: Autores (2021)

De fato, a lixiviação com ácido sulfúrico envolveu a formação do sulfato de cálcio. A calcinação da calcinação produz óxido de cálcio, óxido de enxofre e sulfuretos, conforme ilustrado pela seguinte equação:



Da mesma forma, a calcinação direta a 900 °C também produz sulfuretos e fosfatos pelo osso que continham esses elementos em sua composição.

Quando se observou o processo de lixiviação com ácido acético, observou-se extração seletiva por dissolução de cálcio e magnésio. A partir disso, a preparação do catalisador CaO foi utilizada neste trabalho com este procedimento que não apresenta quaisquer vestígios de sulfuretos ou fosfatos que são considerados, além dos custos adicionais de reagentes e refino, como veneno catalítico (inibidor catalítico).

3.2 Rendimento da extração de cálcio de ossos bovinos e sua composição

O rendimento de extração é a relação percentual entre a quantidade extraída de cálcio (g) ou magnésio e a quantidade do mesmo contido na amostra. A sua composição química foi determinada por volumetria por complexação. A tabela 1 apresenta o rendimento de extração de cálcio e a sua composição.

Tabela 1 - Rendimento de extracção pro ácido acético de cálcio do osso e sua composição

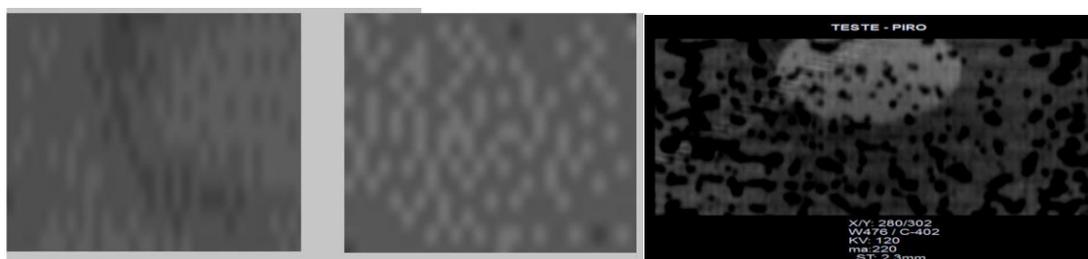
Amostra	Ossos triturados (g).	Cálcio: no osso (g).	Cálcio extraído (g).	Rendimento de extracção (%).	Composição CaO (%)	CaO recalcinado (%)
1	100	68.45	37.60	54.95	91.60	97.50
2	100	68.45	37.90	55.32	91.40	97.60
3	100	68.45	37.90	55.31	91.90	97.70
4	100	68.45	37.70	55.14	91.70	97.40
5	100	68.45	37.80	55.22	91.50	97.50
Média	68.45	37.70	52.21		91.60	97.55

Fonte: Autores (2021)

O rendimento de extração por lixiviação com ácido acético é de 52.21% e a composição de CaO é de 91.60. Depois de recalcinação à 550°C obtiveram-se teores em CaO e de MgO de 97,50% e 1,75% respectivamente.

3.3. Caracterização físico-química do catalisador preparado por lixiviação

A figura 6 mostra os resultados obtidos da análise de estrutura por RX-D, da densidade e morfologia por tomografia -3D e microscopia de varrido respectivamente.

Figura 6 - Morfologia e estrutura do novo catalisador

Fonte: Autores (2021)

A estrutura do óxido do cálcio é de tipo cristalino abrasivo em forma paralelepípedica. A densidade é 3.30 g/cm³ e sua composição de 97.5%.

3.4. Actividade catalítica de NaOH e CaO + MgO na reação de transesterificação

A atividade catalítica de NaOH e (CaO + MgO) foi determinada pelo rendimento da reação em biodiesel obtido (tabela 2).

Os resultados da determinação da atividade de NaOH são apresentados na tabela 2. Observa-se nesta tabela a evolução da taxa de conversão de óleo em biodiesel em função do tempo.

Tabela 2 - Taxa de conversão de ácidos gordos em FAAM, biodiesel na transesterificação de óleo com metanol usando NaOH como catalisador

Tempo (min)	I.A (mg KOH/g)	Taxa de conversão (%)
0	5.95	0
15	3.12	47.6
26	2.30	61.4

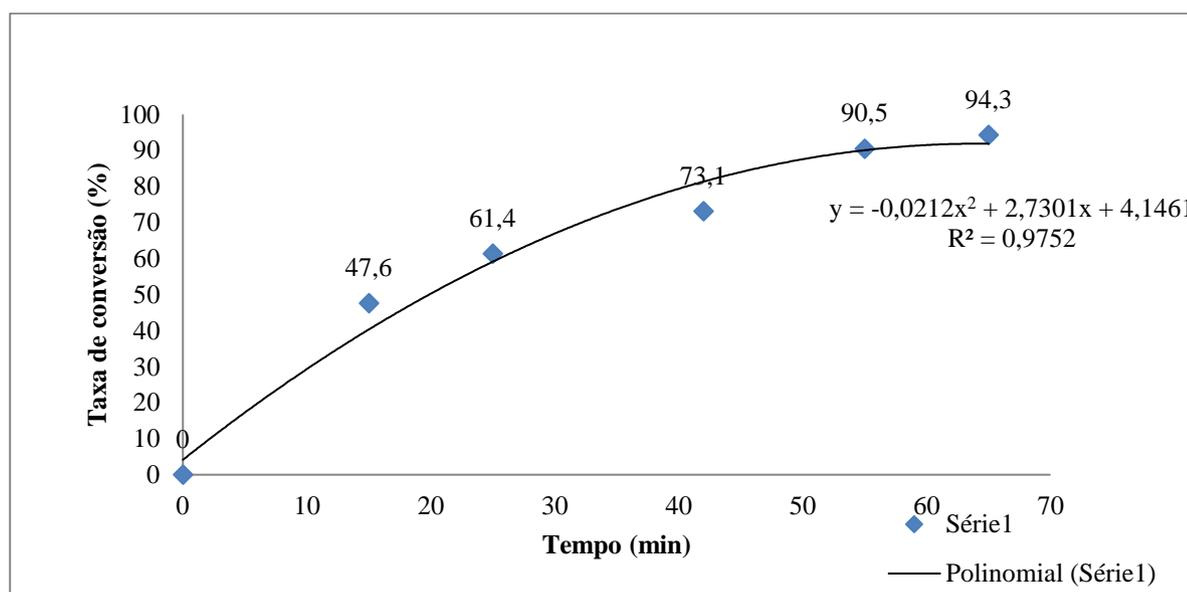
45	1.60	73.1
56	0.58	90.5
70	0.51	94.3

Fonte: Autores (2021)

Observa-se na Tabela 2 a evolução da formação do biodiesel em função do tempo e da taxa de conversão do óleo em biodiesel. Para a determinação da ordem, foi utilizado o método integral de Van'Hoff baseado no cálculo da constante de velocidade específica a partir da expressão da velocidade de reação. Para tanto, foram considerados os dados experimentais de coleta de amostras em diferentes momentos da reação.

Experimentou-se sucessivamente o ajuste dos dados para as diferentes ordens das equações integrais (zero, 1ª e 2ª) a fim de determinar a constante de velocidade específica. A Tabela 3 mostra os cálculos para a determinação desta constante que foi ajustada com a equação do método integral da reação de 2ª ordem.

Figura 7 - A formação de produto em função de tempo (taxa de conversão de ácidos gordos em FAAM) usando NaOH como catalisador



Fonte: Autores (2021)

Como se pode observar na figura 7, a taxa de conversão dos ácidos gordos em mono-metil-ésteres, biodiesel, situa-se em torno de 94.3% depois de 65 minutos de reação

O estudo da cinética para determinar a ordem de reação e a sua constante cinética foi realizado por monitorização do índice de acidez em função do tempo da reação.

Para esse efeito a ordem da reação foi determinada aplicando o método integral de análise a partir de dados experimentais da evolução da concentração da acidez no decurso da reação em função do tempo (tabela 3). Essa ordem é conhecida no momento em que se propõe a equação cinética e a constante específica de velocidade da reação (k) é obtida a partir do cálculo do coeficiente angular da recta construída, figura 8.

A equação cinética que se ajusta aos dados experimentais é de ordem 2 e a sua equação integrada é dada pela expressão descrita no final da metodologia.

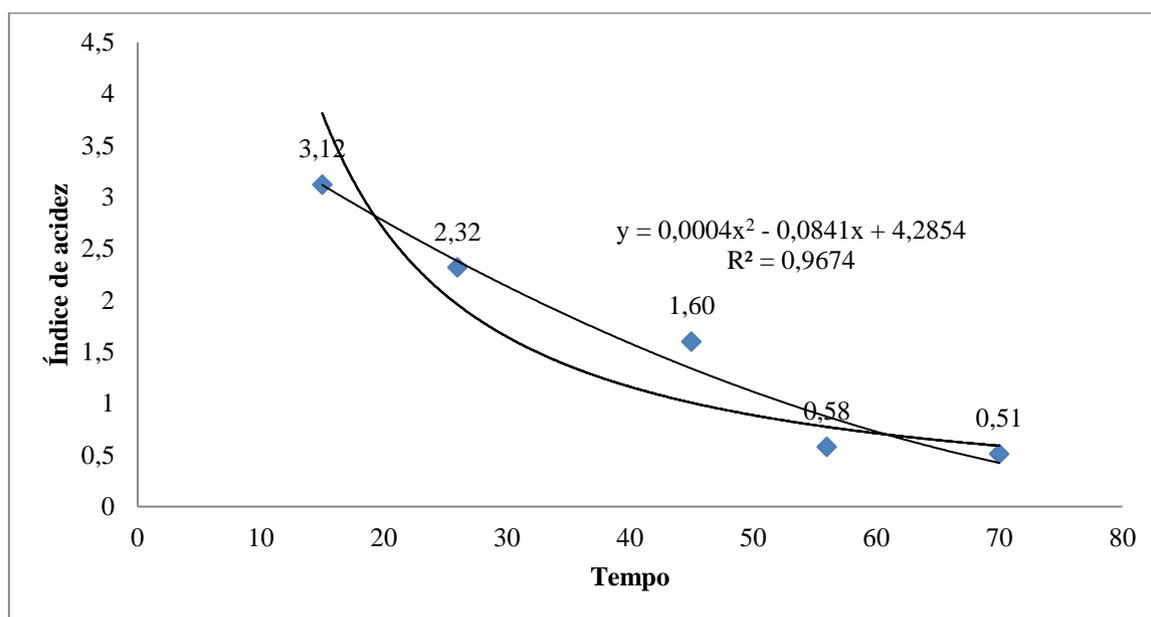
Os resultados da constante de velocidade de reação são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Determinação de constante específica de velocidade da reação de transesterificação de óleo de *mufuko* com metanol usando o NaOH como catalisador:

Tempo de reação(min)	Índice de acidez (Mg KOH/g)	Constante de velocidade, k (L/mol.s)
0	5.95	0.000169
15	3.12	0.000167
26	2.32	0.000168
45	1.60	0.000166
56	0.58	0.000167
65	0.37	0.000169

Fonte: Autores (2021)

É possível observar as figuras 7 e 8 que representam respectivamente a curva cinética da reação de transesterificação do óleo de *mufuko* (perda de reagente em função do tempo) e a taxa de conversão em biodiesel (formação do produto em função do tempo).

Figura 8 – Teste de dados cinéticos pelo método integral de análise da reação de transesterificação com de óleo com MeOH e NaOH como catalisador

Fonte: Autores (2021)

3.5. Actividade catalítica de CaO + MgO

Os resultados da determinação da atividade de CaO + MgO são apresentados na tabela 4 e representados na figura 10.

O estudo cinético da reação de transesterificação do óleo de *mufuko* com metanol usando a mistura catalítica (CaO + MgO) realizou-se monitorando também o índice acidez do óleo em função do tempo e os resultados obtidos encontram-se na tabela 5 e na figura 9. É possível observar que esses resultados se conformam a uma reação de segunda ordem.

Tabela 4 - Taxa de conversão de ácidos gordos em FAAM, biodiesel na transesterificação de óleo com metanol usando a mistura catalítica (CaO + MgO).

Tempo (min)	I.A (mg KOH/g)	Taxa de conversão (%)
0	6.15	0
10	3.71	39.67
20	2.66	56.74
35	1.86	69.74
50	1.44	76.20
75	1.04	82.70
110	0.75	87.41
150	0.51	91.32
180	0.35	94.60

Fonte: Autores (2021)

De igual modo, determinou-se também a constante de velocidade (k) da reação como ilustra a tabela 5.

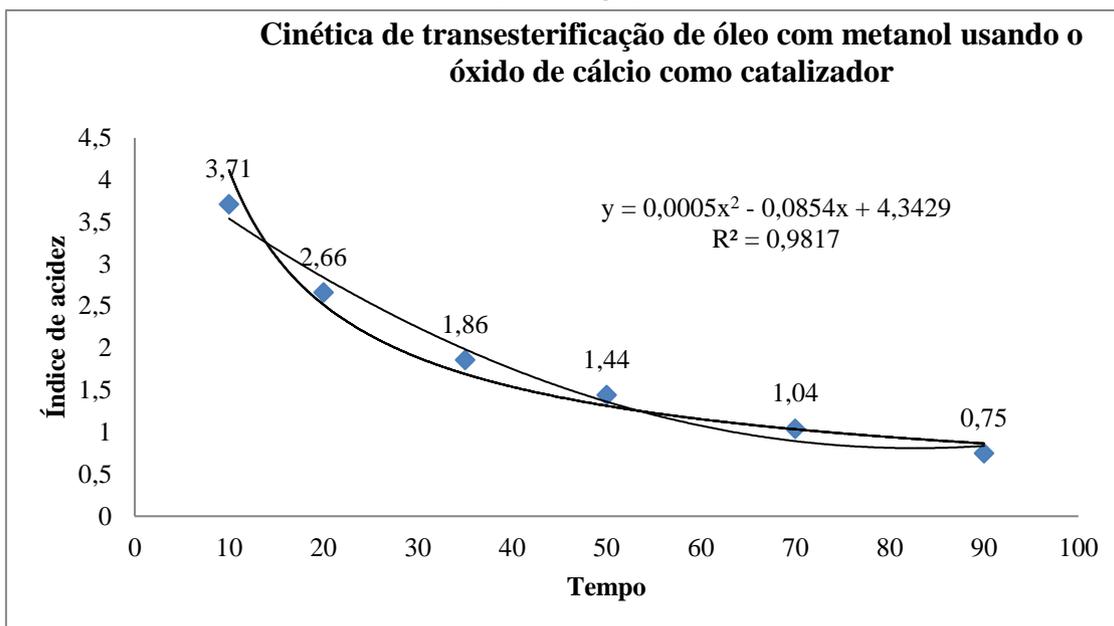
Tabela 5 - Determinação de constante específica de velocidade, k, da reação de transesterificação de óleo de *mufuko* com metanol usando a mistura catalítica (CaO+ MgO)

Tempo de reação(min)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Constante de velocidade, k (L/mol.s)
0	6.15	0.000171
10	3.71	0.000177
20	2.66	0.000179
35	1.86	0.000174
50	1.44	0.000178
75	1.04	0.000176
110	0.75	0.000178

Fonte: Autores (2021)

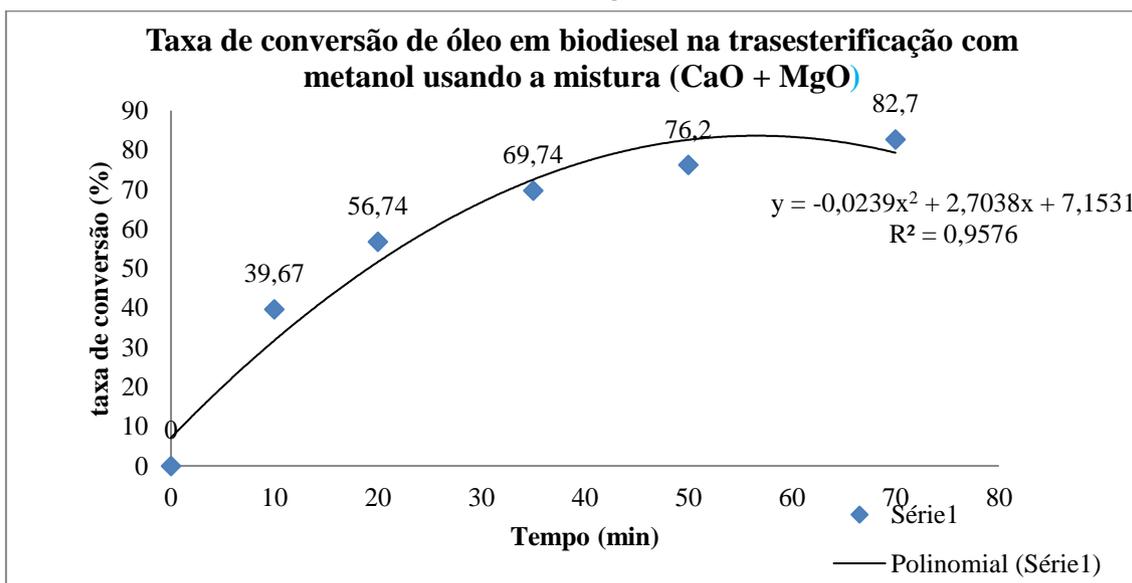
O ajuste linear e a regressão da variação da concentração do reagente e da formação do biodiesel em função do tempo são apresentados nas figuras 9 e 10.

Figura 9 – Teste de dados cinéticos pelo método integral de análise na reação de transesterificação do óleo e metanol usando a mistura (CaO + MgO) como catalisador



Fonte: Autores (2021)

Figura 10 - Taxa de conversão de óleo em biodiesel da reação de transesterificação com metanol usando a mistura (CaO + MgO)



Fonte: Autores (2021)

A figuras 8 mostra que o catalisador de NaOH (94.3%) tem a taxa de conversão mais elevada em relação a mistura (CaO + MgO) (82.7%) para as mesmas condições de trabalho como o tempo de reação (65 minutos), a temperatura (65 °C) e razão óleo/álcool (1/6). A mistura (CaO + MgO) atinge a taxa de conversão de 94,7% depois de 110 minutos.

Tendo em conta o tempo de reação pode-se afirmar que a mistura (CaO + MgO) tem menor atividade que o NaOH. Entretanto, constatou-se que a mistura (CaO+MgO) permite a produção de biodiesel sem traços de sabão e o processo de purificação por filtração é mais simples. Este catalisador pode ser reutilizado.

4. Conclusão

Este estudo apresenta um novo processo de preparação de catalisador heterogêneo à base de (CaO+MgO), de baixo custo, a baixo custo e eficiente para ser usado na síntese de biodiesel, valorizando assim os resíduos orgânicos de ossos bovinos. A mistura (CaO + MgO) tem vantagem sobre o NaOH pela facilidade da sua recuperação no final da reação e pela possibilidade da sua reutilização. Os valores dos parâmetros físico-químicos do biodiesel obtidos em ambos os processos situam-se dentro dos valores limites admissíveis por padrões internacionais de qualidade das normas ASTM e EN/ISO. O tempo de reação de transesterificação com CaO + MgO foi maior para atingir a máxima taxa de conversão do óleo em biodiesel em relação ao NaOH mas, o CaO + MgO tem a vantagem de possibilitar a transesterificação directa com óleo de alta acidez.

5. Referências

Colsar, P. (1980). Procédé métallurgique d'extraction de cuivre e cobalte du hééerogenites. Montreal - Canadá: Université de monteral.

Cordeiro, (6 -10 de July de 2014). Cientific bases for the preparation of hetergeous catalysts. 11Th international symposium, p. 82.

Gustavo, V. P. (2016). Substância encontrada na casca de ovo substitui com vantagens catalisadores usados na síntese de biodiesel. Pesquisa LEC-ICEEx,Brasil, 2-3.

Shu, Q., & Yang, B. (2017). Predicting the viscosity Of biodiesel fuels based on the mixture topological index method fuel (Vol. 86). (A. k. A., Trad.) New York. Acesso em Maio de 2019, disponível em <http://www.biodiesel.tec.org.br>.

Singh, B., & Prata, S. U. (Agosto de 2014). <http://www.biofuel.product.org/87.2355>. Acesso em Maio de 2017, disponível em <http://www.Eu.J.Lipid.Sci.Tecnol.br>: <http://www.Eu.J.Lipid.Sci.Tecnol.br>.

Wenlei, X., Hong, P., & Lingong, C. (Setembro de 2017). Cobalt catalyst on ZSM - 5 beaded silics oxid-fiber for Fischer - Trosch synthesis. *Journal of molecular catlysts*, pp. 2 - 3.