

# DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO COM COBRE DIVALENTE ADSORVIDO E INTERCALADO EM COMPOSTO LAMELAR

Data de submissão: 10/04/2023

Data de aceite: 02/05/2023

**Angélica Machi Lazarin**

Universidade Estadual de Maringá

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/6635375951197287>

DEVELOPMENT OF A CARBON PASTE ELECTRODE WITH DIVALENT COPPER ADSORBED AND INTERCALATED IN LAMELLAR COMPOUND

**RESUMO:** O composto fosfato de cálcio (CaP) foi preparado e intercalado com o ácido p-aminobenzóico (PABA), resultando no composto CaP/PABA. Em seguida a superfície do composto CaP/PABA foi adsorvido o íon Cu(II) (CaP/PABA/Cu(II)). A isoterma de adsorção foi ajustada à equação modificada de Langmuir, obtendo-se a linearização da mesma. Através do coeficiente angular calculou-se o valor do coeficiente de seletividade que foi de  $\Gamma = 453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e pelo coeficiente linear obteve-se o valor do número médio de ligantes imobilizados e simultaneamente coordenados a um íon Cu(II) ( $\bar{n} = 4$ ). O valor da capacidade máxima de adsorção de Cu(II) foi de  $1,75 \text{ mmol.g}^{-1}$ . Estes materiais serão caracterizados por análise elemental, difração de raios X, análise termogravimétrica e estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletrodo, voltametria cíclica, cobre divalente.

**ABSTRACT:** The crystalline lamellar compound calcium phosphate (CaP) was synthesized and intercalated with p-aminobenzoic acid (PABA), resulting in the compound CaP/PABA. Then, the surface of the CaP/PABA compound was adsorbed with the Cu(II) ion (CaP/PABA/Cu(II)). The adsorption isotherm was adjusted to the modified Langmuir equation, obtaining its linearization  $\Gamma = 453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  and through the linear coefficient, the value of the average number of ligands immobilized and simultaneously coordinated to a Cu(II) ion ( $\bar{n} = 4$ ). The value of the maximum adsorption capacity of Cu(II) was  $1,75 \text{ mmol g}^{-1}$ . These materials will be characterized by elemental analysis, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and electrochemical study using the technique of cyclic voltammetry.

**KEYWORDS:** Electrode, cyclic voltammetry, divalent copper.

## INTRODUÇÃO

O uso de eletrodos quimicamente modificados tem sido amplamente investigada, devido às vantagens que esses dispositivos podem fornecer, como a seletividade e sensibilidade (EDMONDS, 1988).

Devido à importância do monitoramento de aplicações bioquímicas e biomédicas, o desenvolvimento de novos métodos de análise por meio de sensores eletroquímicos baseados em eletrodos de pasta de carbono (KARIMI-MALEH, et al., 2009) fibra de carbono (HRBÁČ, et al., 2007), carbono vítreo (EVTUGYN, et al., 2007) e revestidos com polímero (Zeng, et al., 2007) são estudados.

Numerosos compostos inorgânicos são adequados como hospedeiros para este tipo de investigação, no entanto, compostos de fosfato cristalinos lamelares apresentam alta capacidade de troca iônica e alta condutividade (CLEARFIELD, 1988), características que são muito atraentes para utilizar este material como uma matriz para imobilização de espécies eletroativas (RAJ, OHSAKA, 2001; LAZARIN, et al., 2022).

Neste trabalho o composto fosfato de cálcio foi preparado e intercalado com o ácido p-aminobenzóico. Em seguida a superfície do composto CaP/PABA foi adsorvido o íon Cu(II) (CaP/PABA/Cu(II)). Os compostos foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, análise termogravimétrica e estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese do fosfato de cálcio (CAP)

O fosfato de cálcio foi preparado adicionando-se vagarosamente uma solução 0,50 mol dm<sup>-3</sup> de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O a uma solução 1,50 mol dm<sup>-3</sup> de fosfato de amônio dibásico e aquecida à 363 K (SILVA, et al., 2012). A suspensão formada permaneceu reagindo durante 1 h e em seguida o precipitado obtido foi filtrado e seco à 324 K. Em seguida o composto foi aquecido à 433 K, durante 48 h, para eliminar a amônia, as reações foram escritas:



### Intercalação

Em torno de 3,0 g do fosfato de cálcio num erlenmeyer com 25,0 cm<sup>3</sup> de solução etanólica 1,2 mol dm<sup>-3</sup> do ácido p-aminobenzóico foi agitado em banho termostatizado a 298 ± 1 K por 12 h. O sobrenadante foi desprezado e sólido foi seco em estufa a 323 K.

## Caracterização

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram feitas num instrumento de Perkin Elmer modelo PE 2400.

As análises elementares de cálcio e fósforo (Alves, et al., 2000) foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 5100, e métodos espectrofotométricos utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo MultiSpec-1501.

O aparelho utilizado na obtenção dos difratogramas de raios-X foi um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, na faixa de  $2\theta = 2 - 70^\circ$ , com radiação de Cu Ka.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um instrumento da DuPont, modelo 1090 B, acoplado a uma termobalança 951, em intervalo de temperatura compreendido entre 273 a 1273 K, com taxa com razão de aquecimento de  $0,167 \text{ K s}^{-1}$ , sob atmosfera dinâmica de argônio de  $1,66 \text{ cm s}^{-1}$ , com massa de aproximadamente 10 mg em todas as amostras.

## Isoterma de adsorção

Para obtenção da isoterma de adsorção de cobre pela CaP/PABA, preparou-se inicialmente uma solução estoque de  $\text{CuCl}_2$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  em etanol anidro. Diferentes volumes dessa solução foram pipetados e diluídos a  $25,0 \text{ cm}^3$  com etanol anidro, a fim de se obter amostras com concentrações definidas ( $C_a$ ) que variaram de  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

A cada amostra adicionou-se cerca de 0,100 g do composto intercalado e estas foram agitadas por quatro horas, a temperatura de 298 K. Pipetou-se  $6,0 \text{ cm}^3$  do sobrenadante, para determinar as concentrações do metal no equilíbrio ( $C_s$ ), realizadas por titulação direta com EDTA ( $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ ), usando-se murexida como indicador (BENETTI, et al., 2022).

Pela diferença do número de mols de Cu(II) adicionado ( $n_a$ ) e o número de mols de metal no equilíbrio ( $n_s$ ), dividido pela massa do CaP/PABA ( $m$ ), determinou-se os valores de ( $n_f$ ), número de mols de metal adsorvido na superfície por grama do CAP/PABA, sendo a medida do grau de cobertura para cada uma das condições experimentais utilizadas, isto é:

$$n_f = \frac{n_a - n_s}{m} = \sum_m \frac{[(CaP/PABA)_m Cu(II)]}{m} \quad (3)$$

visto que a somatória estende em todas as espécies sobre a superfície. O número máximo de mols do complexo adsorvido  $n_f^{\text{máx}}$  é igual ao valor de  $n_f$  quando a concentração de Cu(II) tende a infinito.

A adsorção do íon cobre divalente contido em solução, depende dos coeficientes de seletividade dos complexos formados com o ligante imobilizado na superfície. O equilíbrio de formação do complexo de cobre divalente com o composto intercalado foi estudado com base no modelo de Filippov (FILIPPOV, 1984; ROCHA, et. al, 2022).

A reação de formação do complexo na superfície pode ser representada genericamente pela equação 4:



sendo que z é a carga do íon metálico, Y é um ânion com carga unitária e R é o grupo ligante, eletricamente neutro, imobilizado na superfície do suporte.

No equilíbrio (5), pode ser aplicado uma relação do tipo:

$$\theta_n / (1 - \theta_n) = \gamma_n C \quad (5)$$

sendo que  $\theta_n$  é a fração de ligante ligado ao metal, sendo que  $\theta_n = n n_f / N$ ; N é a concentração total do ligante imobilizado na superfície (mol/g); n é o número de ligantes suportados no composto intercalado e coordenado ao íon metálico;  $\gamma_n$  é o coeficiente de seletividade do complexo suportado.

$$\frac{1}{n_f} = \frac{\tilde{n}}{N \gamma_n C} + \frac{\tilde{n}}{N} \quad (6)$$

Considerando-se que o íon cobre divalente, quando adsorvido na superfície, pode formar complexos imobilizados com diferentes razões entre ele e o composto intercalado ancorado, que a concentração total do ligante imobilizado na superfície é igual ao somatório das concentrações de todas as espécies; ( $\tilde{n}$ ) o número médio de ligantes suportados ligados ao íon metálico será:

$$\tilde{n} = \frac{[MRY_z] + 2[MR_2Y_z] + \dots + m[MR_mY_z]}{n_f} \quad (7)$$

A equação 6 pode ser escrita:

$$\frac{1}{n_f} = \frac{\tilde{n}}{N \Gamma_n C} + \frac{\tilde{n}}{N} \quad (8)$$

onde  $\Gamma_n$  é o coeficiente de seletividade igual a  $\sum_{m=1}^n \gamma_m$

## Estudo eletroquímico

Medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato 263A.EG&C PAR. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl, dupla junção, Orion, modelos 90-02 ( $E_o = 0,197$  V vs EPH) e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina. O eletrodo de trabalho utilizado para o estudo foi o eletrodo de pasta de carbono CaP/PABA e CaP/PABA/Cu(II). As pastas foram feitas misturando-se 25 mg do composto, 35 mg de grafite e uma gota de nujol.

Os eletrodos foram confeccionados colocando-se na extremidade de um tubo de

vidro de 5 mm de diâmetro interno uma placa de platina, deixando uma cavidade de 2 mm na extremidade para colocação da pasta. A esta placa foi soldado um fio de platina e, a este, um fio de cobre para contato elétrico com o aparelho.

Os eletrodos foram confeccionados colocando-se na extremidade de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno uma placa de platina, deixando uma cavidade de 2 mm na extremidade para colocação da pasta. A esta placa foi soldado um fio de platina e, a este, um fio de cobre para contato elétrico com o aparelho (Figura 01).



Figura 01. Esquema do eletrodo de trabalho.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As quantidades de cálcio e fósforo para o fosfato de cálcio foram 26,4 e 17,0 %, respectivamente. Esses valores estão bem próximos daqueles calculados 26,5 e 17,1 %. A fórmula molecular  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  foi proposta a partir dos resultados encontrados.

A quantidade de PABA intercalado no CaP foi de 6,35 % de átomos do nitrogênio, que corresponde  $4,54 \text{ mmol g}^{-1}$ . O mecanismo de intercalação do PABA nas camadas inorgânicas pressupõe a protonação dos centros básicos pelos grupos ácidos P-OH localizados na matriz inorgânica, em uma típica interação ácido-base. O esquema da intercalação para o PABA dentro da cavidade inorgânica é mostrado na Figura 02.

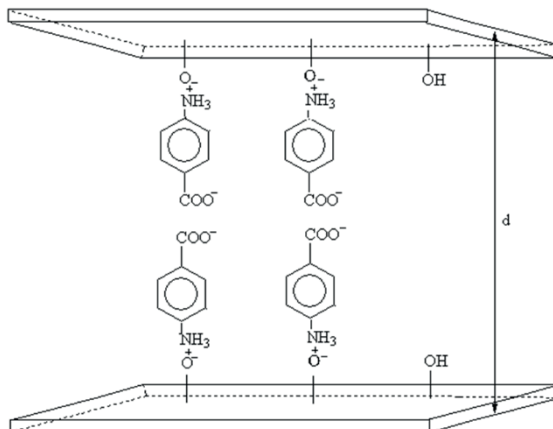


Figura 02. Representação esquemática do fosfato de cálcio intercalado com o ácido p-aminobenzóico.

Os difratogramas de raios X do fosfato de cálcio e intercalado com o ácido p-aminobenzóico apresentam picos finos indicando uma boa cristalinidade. O pico em  $2\theta = 12,76^\circ$  relativo à primeira reflexão referente ao plano (002), informa que a distância interlamelar do fosfato de cálcio é igual a 697 pm (AIROLDI, LIMA, 2004). A distância interlamelar aumenta para 1570 pm quando o fosfato de cálcio é intercalado com o ácido p-aminobenzóico. Um aumento de 873 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre na superfície interna do suporte inorgânico (Fig. 02).

As curvas termogravimétricas do CaP e intercalado com o PABA apresentam perda de massa em 635 K que corresponde a perda da amina quimicamente adsorvida e duas moléculas de água para a formação de pirofosfato de cálcio (MURAKAMI, 1992). A curva termogravimétrica para o CaP/PABA é idêntica ao do CaP, mostrando diferença na percentagem no estágio de decomposição, sendo maiores para o composto intercalado.

### Isoterma de adsorção

Na Figura 03 encontra-se a isoterma de adsorção do íon metálico e na Figura 04 a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos ( $n_i$ ) foi de  $1,75 \text{ mmol g}^{-1}$ , o número médio de ligantes coordenados ao íon metálico ( $\bar{n}$ ) 4 e o coeficiente de seletividade ( $\Gamma_n$ )  $453 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

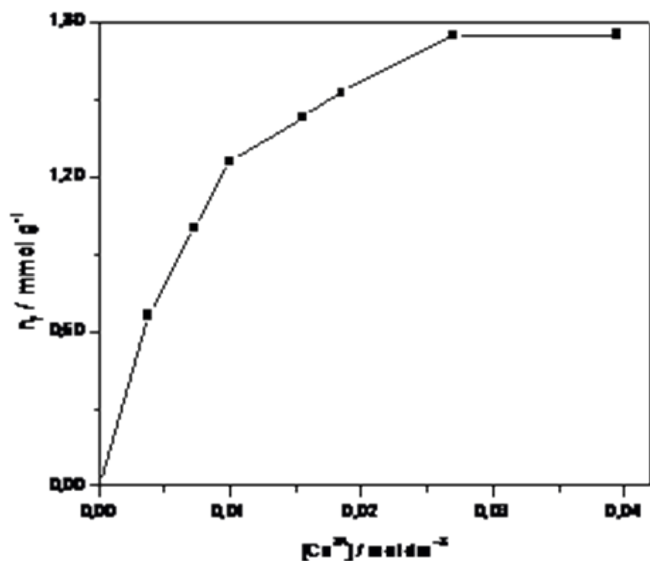


Figura 03. Isotherma de adsorção do íon metálico  $Cu^{2+}$  imobilizado na superfície do CaP/PABA, em solução etanólica, a 25 °C.

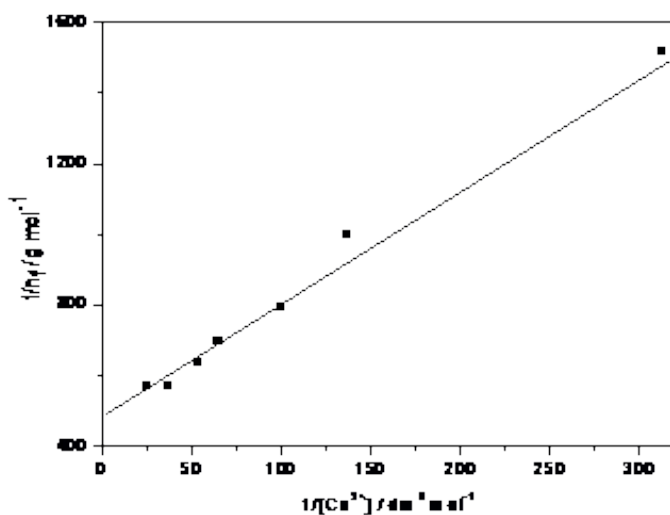
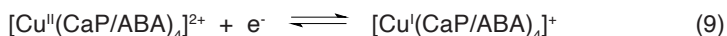


Figura 04. Forma linearizada da isoterma de adsorção do íon metálico  $Cu^{2+}$  imobilizado na superfície do CaP/PABA em solução etanólica.

## Estudo eletroquímico

Após a preparação dos eletrodos quimicamente modificados foram obtidos os voltamogramas cíclicos, no intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V, sob argônio. Para o eletrodo modificado com CaP/PABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto,

um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaP/PABA/Cu(II). Nesse caso, observou-se que o potencial médio foi de  $E_m = 0,16$  V, sendo  $E_m = (E_{p_c} + E_{p_a})/2$ ;  $E_{p_c}$  e  $E_{p_a}$  são os potenciais de pico catódico e anódico, respectivamente. Este potencial de pico anódico perto de zero é muito importante para o desenvolvimento de sensor/biosensor. Em comparação com alguns resultados obtidos, esta onda pode ser atribuída ao seguinte processo de transferência de elétron (BORGIO, et al., 1999):



A verificação da estabilidade química do complexo de cobre divalente sobre o CaP intercalado com o PABA, foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre -1,0 e 1,0 V vs ECS a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  com o eletrodo modificado imerso numa solução de tampão fosfato  $0,11 \text{ mol dm}^{-3}$ . Os resultados mostram que não há variação significativa antes de 100 ciclos redoxes, como mostrados na Figura 05. As intensidades de corrente de pico permaneceram constantes, logo o complexo de cobre divalente está aderido sobre o CaP intercalado com o PABA.

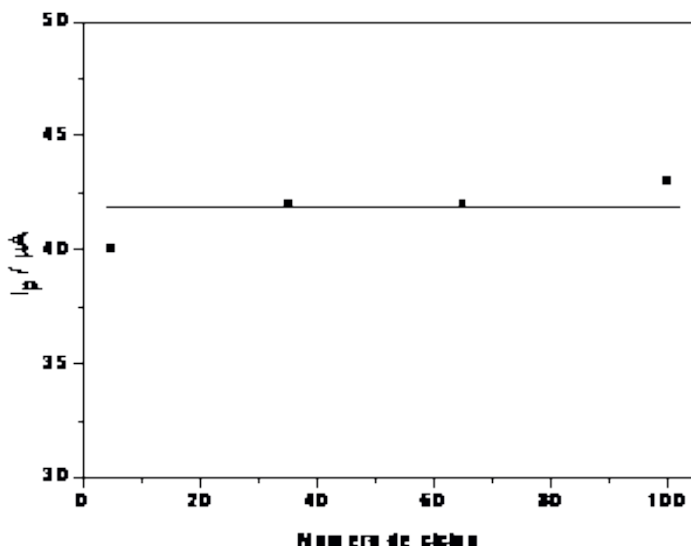


Figura 05. Gráfico de corrente de pico,  $I_p$  vs número de ciclos, para o eletrodo CaP/ABA/Cu(II), sob atmosfera de argônio. Eletrólito suporte: tampão fosfato  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ .

A resposta de corrente de pico do eletrodo CaP/ABA/Cu(II) em vários ciclos voltamétricos apresentou uma dependência em relação ao aumento da velocidade de varredura. Através do gráfico  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$ , observou-se uma dependência linear (Figura 06), que é característica de um comportamento similar àqueles associados com o processo



difusional (PANICE, et al., 2014). Sistemas eletroquímicos controlados por difusão, com cinética da reação limitada pela difusão das espécies do interior da solução até a superfície do eletrodo (difusão semi-infinita) apresentam uma relação linear das correntes de pico ( $I_p$ ) em função a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $I_p \times v^{1/2}$ ) (KUBOTA, et al., 1995).

A natureza do eletrólito suporte não produziu nenhuma influência significativa no  $E_m$ , cujos valores variaram entre 0,16 e 0,17 V. Os resultados mostraram que o eletrólito suporte interage com a superfície da matriz e não produz nenhuma mudança no potencial médio.

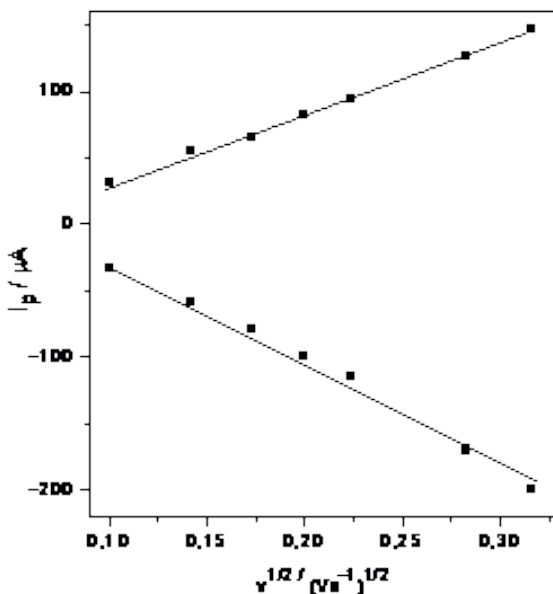


Figura 06. Gráfico de corrente de pico,  $I_p$  vs  $v^{1/2}$ , para o eletrodo CaP/PABA/Cu(II), sob atmosfera de argônio. Eletrólito suporte: tampão fosfato 0,10 mol  $dm^{-3}$ .

A oxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo CaP/ABA/Cu(II) é mostrado na Figura 07. A curva de voltametria cíclica na presença de  $1,0 \times 10^{-6}$  mol  $dm^{-3}$  de solução de ácido ascórbico em pH 7,2 mostrou um considerável aumento da corrente de pico anódico do eletrodo.

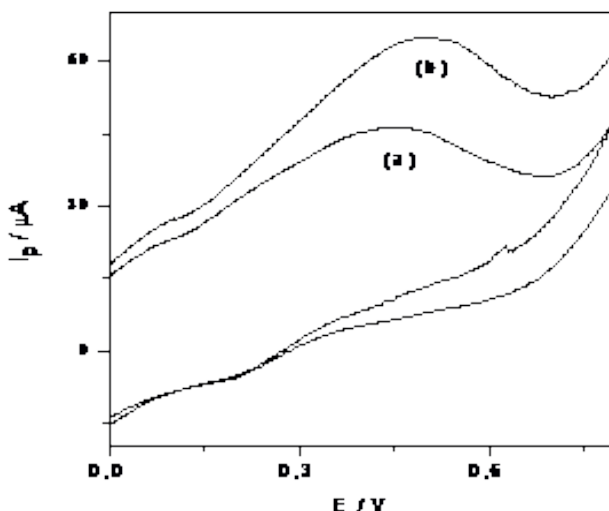


Figura 07. Voltamograma cíclico do eletrodo CaP/PABA/Cu(II) na ausência (a) e na presença de ácido ascórbico (b) (solução tampão fosfato 0,10 mol dm<sup>-3</sup> pH 7,2. Velocidade de varredura: 20 mVs<sup>-1</sup>.

## CONCLUSÕES

O CaP foi obtido e este apresentou-se cristalino e lamelar. Através da termogravimetria observaram-se perdas de massas relativas à saída de água e deixando o resíduo de pirofosfato de cálcio e no fosfato de cálcio intercalado com o ácido p-aminobenzóico. Quando o CaP é intercalado com o PABA há elevação da distância interlamelar para acomodação das moléculas

A análise do resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção da CaP/PABA adsorvida com cobre divalente. O complexo de cobre divalente foi imobilizado no CaP/PABA. Não observou lixiviação do complexo.. A natureza do eletrólito suporte não afetou significativamente a resposta do eletrodo. O potencial de pico anódico sob o qual o ácido ascórbico é oxidado utilizando-se o eletrodo CaP/PABA/Cu(II) é baixo. O eletrodo não apresentou mudanças em suas respostas após 100 determinações, o que caracteriza uma boa estabilidade quando se trata de eletrodo de pasta de carbono. O eletrodo é estável sob as condições de operação. Os resultados obtidos usando o presente eletrodo são muito bons considerando que outras espécies químicas interferem nos resultados. As vantagens em usar este eletrodo são principalmente a facilidade com que ele é preparado e também o pouco tempo de resposta que é gasto no procedimento analítico. Essas características fazem com que o presente material seja muito atrativo para ser utilizado como sensor para ácido ascórbico.

## REFERÊNCIAS

AIROLDI, C. LIMA, C.B.A. Topotactic exchange and intercalation of calcium phosphate. **Solid State Sciences**. v. 6, n.11, p. 1245-1250, 2004.

ALVES, F. L. SMICHOWSHI, P. FARIAS. S. MARRERO, J. ARRUDA, M. A. Z. Direct Analysis of Antarctic Krill by Slurry Sampling: Determination of Copper, Iron, Manganese and Zinc by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. vol. 11, n. 4, p. 365-370, 2000.

BENETTI, M.A.G. DENISE, I.S. ALVES, G.G. PINTO, E.D.A Construction of new sensors with copper and cobalt complexes anchored on organofunctionalized silica and their use for electrocatalytic oxidation of reagents of biological interest. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**. vol. 12, n. 2, p. 317-329, 2022.

BORGO, C. A. COLPINI, L.M. S. FERRARI, R. COSTA, C.M.M. BAESSO, M.L. BENTO, A.C. Voltammetric response of a copper(II) complex incorporated in silica-modified carbon-paste electrode. **Analytica Chimica Acta**. vol. 385, n. 1-3, p. 103-109, 1999.

CLEARFIELD, A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. **Chemical Reviews**. vol. 88, n. 1, p. 125-148, 1988.

EDMONDS, T. E., **Chemical Sensors**, Glasgow: Blackie, New York: Chapman and Hall, 1988.

EVTUGYN, G. STOIKOV, A. I. I. BELJYAKOVA, S. V. SHAMAGSUMOVA, R. V. STOIKOVA, E. E. Yu, A. ZHUKOV A. ANTIPIN, I. S. Budnikov, H. C. Ag selective electrode based on glassy carbon electrode covered with polyaniline and thiocalix[4]arene as neutral carrier. **Talanta**. vol. 71, n. 4, p. 1720-1727, 2007.

FILIPPOV, A.P. Model of reactions of complex formation by metal salts with electrically neutral ligands grafted to a surface. **Theoretical and Experimental Chemistry**. vol. 19, n. 4, p.427-433, 1984.

HRBÁČ, J. GREGOR, C. MACHOVÁ, M. KRÁLOVÁ, J. BYSTRON, T. CÍZ, M.. LOJEK, A. Nitric oxide sensor based on carbon fiber covered with nickel porphyrin layer deposited using optimized electropolymerization procedure. **Bioelectrochemistry**. v. 71, n. 1, p. 46-53, 2007.

KARIMI-MALEH, H. ENSAFI, A. A. ENSAFI, H. R. Ferrocenedicarboxylic acid modified carbon paste electrode: a sensor for electrocatalytic determination of hydrochlorothiazide. **Journal of Brazilian Chemical Society**. vol. 20, n. 5, p. 880-887, 2009.

KUBOTA, L.T. GUSHIKEM, Y. PEREZ, J. TANAKA, A.A. Electrochemical properties of iron phthalocyanine immobilized on titanium(IV) oxide coated on silica gel surface. **Langmuir**. vol. 11, n. 3, p. 1009-1013, 1995.

LAZARIN, A.M. BENETTI, M.A.G. SOARES, D.I. ALVES, G.G. PINTO, E.D.A. Construction of a New Sensor with Copper (II) Complex Anchored in Calcium Phosphate Intercalated with m-Aminobenzoic Acid and Their Application in Determination of Dopamine. **Journal of Transition Metal Complexes**. vol. 5, article ID 246139, p. 1-7, 2022.

MURAKAMI, Y. IMAI, H. Synthesis and Thermal Changes of Calcium Phenylphosphate and Calcium Phenylphosphonate. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. vol. 100, n. 1160, p. 439-443, 1992.

RAJ, C. R. OHSAKA, T. Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. vol. 496, n. 1-2, p. 44-49, 2001.

ROCHA, J. B. BENETTI, M. A. G. MATSUBARA, T. E. A. LAZARIN, A. M. Voltammetric determination of vitamin B<sub>6</sub> using carbon paste electrode with Cu(II) and intercalated in lamellar crystalline compound. **Brazilian Journal of Development**. vol. 8, n. 8, p. 54769-54779, 2022.

SILVA, C.F.N. LAZARIN, A.M. SERNAGLIA, R.L. ANDREOTTI, E.I.S. Synthesis, characterization and cation adsorption of p-aminobenzoic acid intercalated on calcium phosphate, **Materials Research Bulletin**. vol. 47, n. 6, p. 1539-1543, 2012.

PANIC, L. B. OLIVEIRA, E.A. MOLIN FILHO, R.A.D. OLIVEIRA, D.P. LAZARIN, A.M. ANDREOTTI, E.I.S. SERNAGLIA, R.L. GUSHIKEM, Y. Electrochemical properties of the hexacyanoferrate(II)-ruthenium(III) complex immobilized on silica gel surface chemically modified with zirconium(IV) oxide. **Materials Science and Engineering: B**. vol. 188, p. 78-83, 2014.

ZENG, H. JIANG, Y. XIE, G. YU, J. Polymer coated QCM sensor with modified electrode for the detection of DDVP. **Sensors and Actuators, B: Chemical**. vol. 122, n. 1, p. 1-6, 2007.