



USO DE FOTÓLISE DIRETA E H₂O₂/UV EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O CORANTE VIOLETA CRISTAL

USE OF DIRECT PHOTOLYSIS AND H₂O₂/UV IN AQUEOUS SOLUTION CONTAINING THE CRYSTAL VIOLET DYE

Lucas Rafael Carneiro da Silva¹; Thalena Lima da Silva¹; Francisca Pereira de Araújo¹; Edson Cavalcanti da Silva Filho¹; Josy Anteveli Osajima¹

Artigo recebido em: 18/08/2017 e aceito para publicação em: 17/11/2017.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/holos.v17i1.12211>

Resumo: Neste trabalho, investigou-se a descoloração do corante Violeta Cristal (VC) por meio de fotólise direta e peroxidação fotoassistida em reator aberto à atmosfera sob irradiação UV, tendo como fonte de radiação uma lâmpada sem bulbo vapor de mercúrio de 125W E27. O intervalo ótimo de fotólise do corante VC foi de $7,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, apresentando uma porcentagem de descoloração em torno a 12, 37 e 25% maior em comparação com as demais concentrações, e o acompanhamento da variação da Absorbância x Tempo (min) por meio das curvas confirmou que de fato essa foi a concentração que mais descoloriu. Analisou-se o efeito de H₂O₂ na descoloração da solução aquosa do corante VC a $9,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, e concluiu-se que a adição desse oxidante beneficiou o processo de fotólise.

Palavras-chave: Corante. Fotólise. Peróxido de hidrogênio. Solução aquosa. Violeta cristal.

Abstract: In this work, the Crystal Violet (CV) dye discoloration was investigated by direct photolysis and photoassisted peroxidation in a reactor open to the atmosphere under UV irradiation, having as source of radiation a lamp without bulb mercury vapor of 125W E27. The optimal range of photolysis of VC dye was $7,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, featuring a percentage of discoloration around 12, 37 and 25% larger compared to the other concentrations, and the monitoring of the variation of the Absorbance x Time (min) through the curves confirmed that in fact this was the concentration that most discolored. The effect of H₂O₂ on discoloration of the aqueous dye solution at $9,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ was analyzed, and it was concluded that the addition of this oxidant it benefited the photolysis process.

Keywords: Dye. Photolysis. Hydrogen peroxide. Aqueous solution. Crystal violet.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas quatro décadas, a poluição ambiental causada pela ação da indústria tem elevado notadamente (TISA et al., 2014). De acordo com HOLKAR et al. (2016), CASTRO et al. (2014) e SOARES et al. (2014), em termos de impacto ambiental, estima-se que a indústria têxtil consuma grande volume de água quando comparado com outras

¹ Universidade Federal do Piauí (UFPI), Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Teresina, PI. E-mails: (lrcs.carneiro@gmail.com, thalena12@hotmail.com, araujofp15@gmail.com, edsonfilho@ufpi.edu.br, josy_osajima@yahoo.com.br)

indústrias, além da água residual descarregada ser altamente poluída. Algumas operações de tingimento de fibras têxteis têm gerado quantidades cada vez maiores de resíduos líquidos contendo forte coloração (SALVADOR et al., 2012).

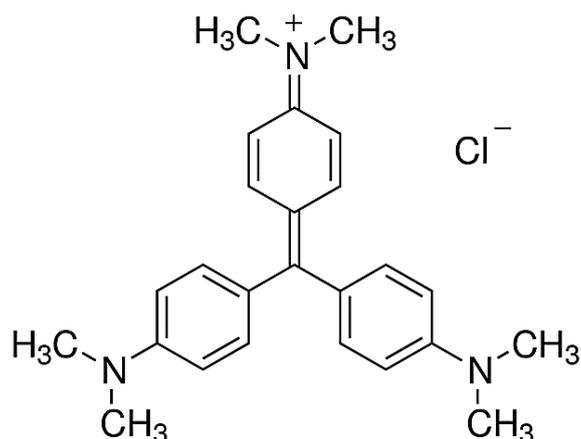
Entre os vários constituintes presentes nas águas residuais têxteis, os corantes podem ser considerados como a fonte primordial de contaminação (DASGUPTA et al., 2015), além de serem compostos recalcitrantes e possuírem estrutura química complexa (SOARES et al., 2014; TISA et al., 2014). ANANTHASHANKAR e GHALY (2013) e RAUF e ASHRAF (2012) relataram que corantes quando descarregados indevidamente no ambiente podem bloquear a penetração da luz solar, ocasionando a decomposição do oxigênio, ambos componentes essenciais para a vida aquática. Dessa forma, há uma necessidade de tratar esses efluentes coloridos para reduzir o impacto ambiental.

Os corantes pertencem a um grupo intitulado “colorante” são inteira ou parcialmente solúveis quando colocados em solução aquosa em diversos substratos (ZOLLINGER, 2004). A estrutura química dos corantes durante seu processo de síntese, e que pode envolver até 500 reações intermediárias, é formada por dois grupos principais: o grupo que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante (denominado cromóforo) e o grupo responsável pela fixação do corante e intensificação da sua cor (denominado auxocromo) (KIMURA et al., 1999).

De maneira histórica, os corantes catiônicos foram inicialmente utilizados no tingimento de algodão, couro e papel, mas foram descobertas aplicações em diversas áreas, desde a Indústria Alimentícia até Medicina, Biologia etc. (MELLO, 2006). O Violeta Cristal (VC) é um corante catiônico e o seu processo de descoloração em água acontece via N-desmetilação. A N-desmetilação consiste na substituição de grupos metila do corante por átomos de hidrogênio, havendo uma diferença de massa após exposição à luz de 14 u (WEYERMANN et al., 2009). A estrutura química desse corante está apresentada na Figura 1 (OLIVEIRA, 2006).

A dificuldade e complexidade no tratamento desses resíduos coloridos têm levado à busca de novos métodos de tratamento (MÉNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2012; HAMOUD et al., 2017). Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma boa alternativa (BLANCO et al., 2012), visto que, conforme VIETMEYER et al. (2007) e MADHAVAN et al. (2010), esses são considerados como mais sustentáveis em relação aos sistemas de tratamento convencionais de efluentes já existentes, e estão atraindo cada vez mais o interesse dos pesquisadores. Assim, a remoção de cor dessas águas residuais consiste em uma etapa muito importante no pré-tratamento.

Figura 1 - Estrutura química do corante VC



A variabilidade dos POA está no fato de os radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) serem gerados a partir de diferentes maneiras, tais como: Fotólise Direta (GRČIĆ et al., 2014) e Peroxidação Fotoassistida ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (KATSUMATA, 2014). Deste modo, o objetivo do trabalho foi investigar a descoloração do corante VC por meio de dois sistemas: fotólise direta e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo das soluções aquosas

As soluções aquosas do corante VC foram preparadas nas seguintes concentrações: $5,0 \times 10^{-6}$, $7,0 \times 10^{-6}$, $8,0 \times 10^{-6}$ e $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (200 mL). Utilizou-se a água deionizada como meio de reação. As concentrações de corante foram produzidas a partir de uma solução estoque a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (50 mL). As soluções de H_2O_2 30% foram preparadas a partir de uma solução estoque a $9,78 \text{ mol.L}^{-1}$ e, após, foram diluídas nas concentrações de $4,9 \times 10^{-3}$ e $4,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em seguida, foram adicionadas na solução do corante VC a $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para o processo de fotólise. A lâmpada foi acesa 15 min antes do início do procedimento para que se pudesse obter uma faixa de radiação estável e constante, cuja intensidade foi medida usando um Luxímetro Portátil (HI 97500/HANNA) com precisão de $\pm 6\%$ da leitura de ± 2 dígitos. Depois, verteu-se de cada concentração um volume de 170 mL da solução do corante VC no reator, na qual, foi exposta a 120 min de irradiação UV. Durante esse tempo, alíquotas de 1,5 mL foram coletadas em intervalos de tempo pré-

estabelecidos, onde 0, 30, 60, 90 e 120 min foram os tempos de coleta para o sistema sem a presença de H₂O₂, e 0, 5, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 min para o sistema com a presença de H₂O₂.

2.2 Sistema de Radiação

Os ensaios de descoloração do corante VC foram feitos em uma câmara de radiação. A câmara é integrada por um reator de vidro borossilicato de 200 mL, com parede dupla para circulação de água proveniente do banho termostático (TE-2005/TECNAL) com refrigeração, garantindo a permanência da temperatura por volta de 25,0 ±0.1 °C no reator; um agitador magnético para homogeneizar a solução e uma seringa graduada conectada a uma cânula de silicone para a coleta das amostras. A parte superior da câmara possui uma lâmpada sem bulbo vapor de mercúrio de 125W E27 como fonte de radiação UV.

2.3 Análises

A descoloração das soluções foi acompanhada por meio das medições de absorvância utilizando o espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 300 Conc).

2.4 Taxa de Descoloração

Calculou-se a Taxa de Descoloração do corante VC a partir da Equação 1.

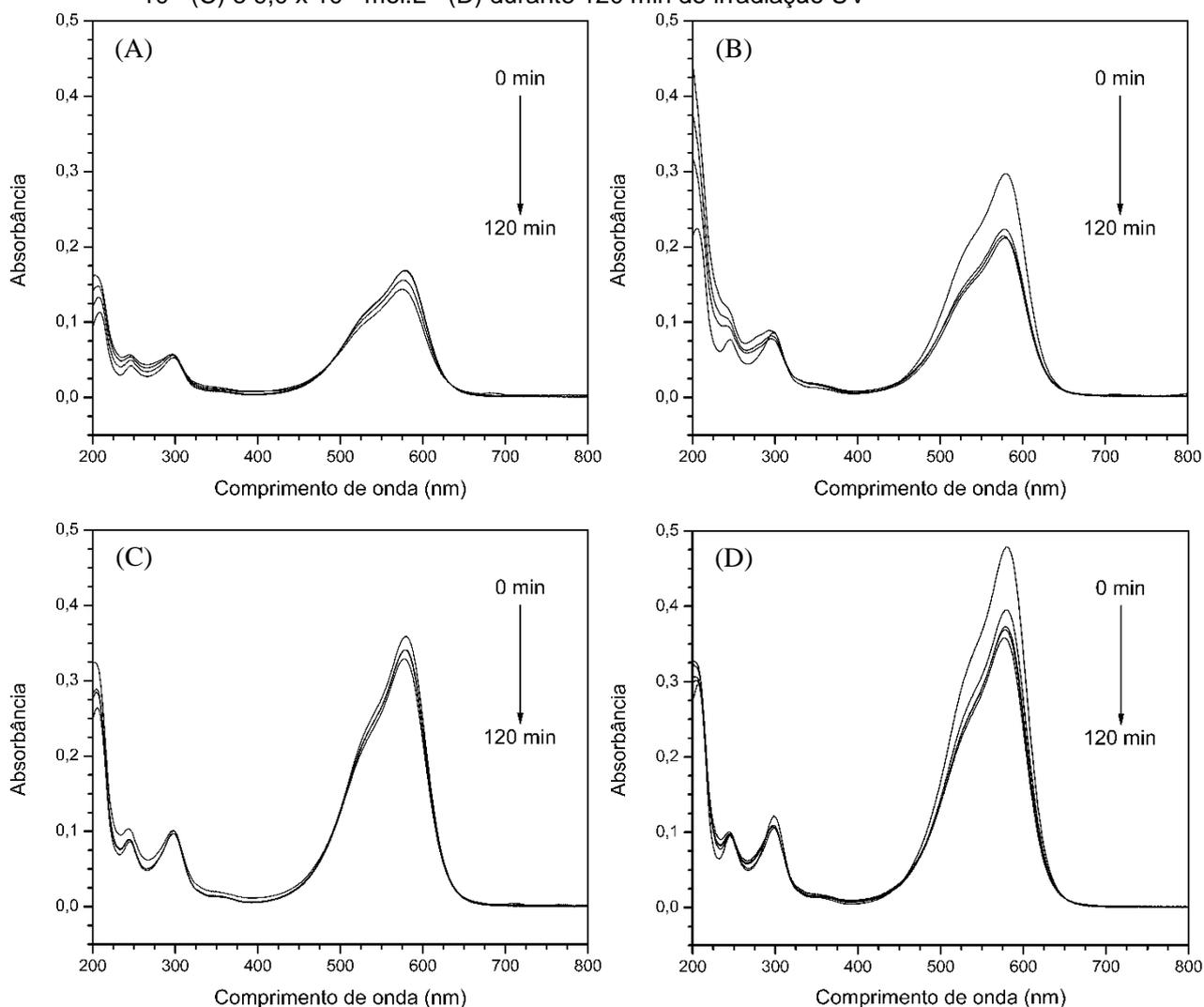
$$\text{Taxa de Descoloração} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

Em que: A_0 condiz com a absorvância da solução do corante VC antes da irradiação e A refere-se a absorvância depois da irradiação (ZHANG et al., 2009).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2, estão exibidos os espectros de absorvância alusivos as concentrações de corante durante o processo de descoloração. Notou-se um decréscimo das bandas de absorção características desse corante no decorrer do tempo de irradiação.

Figura 2 - Espectros UV-Vis do corante VC em diferentes concentrações: $5,0 \times 10^{-6}$ (A), $7,0 \times 10^{-6}$ (B), $8,0 \times 10^{-6}$ (C) e $9,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ (D) durante 120 min de irradiação UV



Na Figura 2, foi aferido que a intensidade das bandas de absorção relativas ao grupo cromóforo da estrutura do corante VC, equivalente à concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ foi menor em comparação com as demais concentrações, já que o número de espécies absorventes envolvidos no processo de fotólise para essa concentração é menor. Entretanto, apesar da diminuição das bandas de absorção demonstrado pelos espectros, não houve o total desaparecimento do pico característico do grupo cromóforo em 120 min de reação de descoloração. Apesar de haver uma descoloração considerável, ainda existe uma quantidade expressiva do composto ao final de 120 min de reação.

A Taxa de Descoloração do corante VC foi calculada pela Equação 1 para que fosse analisado o efeito da concentração das soluções no seu processo de fotodescoloração. Dessa forma, os valores obtidos em diferentes concentrações estão exibidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Taxa de Descoloração do corante VC em diferentes concentrações

Concentração (mol.L ⁻¹)	Taxa de Descoloração (%)
5,0 x 10 ⁻⁶	39
7,0 x 10 ⁻⁶	51
8,0 x 10 ⁻⁶	14
9,0 x 10 ⁻⁶	26

Os valores da Taxa de Descoloração demonstrados na Tabela 1 mostraram que a solução de corante com concentração de 7,0 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹ apresentou uma porcentagem de descoloração em torno a 12, 37 e 25% maior quando comparado com a solução de corante com concentração de 5,0 x 10⁻⁶, 8,0 x 10⁻⁶ e 9,0 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹, respectivamente, visto que, quanto maior a diluição da solução de corante mais eficiente será o processo de fotólise.

O processo de fotólise depende da capacidade de formação de HO• a partir da interação entre a radiação ultravioleta, a molécula de água e o oxigênio presente no ar dissolvido no meio reacional e sobre a superfície da solução (YASSUMOTO et al., 2009). A concentração de 8,0 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹ mostrou a menor descoloração, devido possivelmente à conversão da molécula de corante em compostos intermediários que podem estar absorvendo radiação na mesma região espectral do cromóforo, parte da estrutura química que caracteriza a coloração do corante VC.

O acompanhamento da intensidade das bandas de absorção pertencentes ao grupo cromóforo do corante VC durante a fotólise expôs que, diante das concentrações analisadas (5,0 x 10⁻⁶ a 9,0 x 10⁻⁶ M), a eficiência do processo de fotólise deu-se na solução que possui a segunda menor concentração (7,0 x 10⁻⁶ M), dado que, a eficácia do processo aumenta quando acontece a redução da concentração de moléculas de corante no meio reacional. Na Figura 3, está apresentado a variação da Absorbância x Tempo (min) durante a fotólise do corante VC sob irradiação UV em diferentes concentrações.

Os resultados explanados na Figura 3 corroboram com o que foi visto na Tabela 1, expondo que a solução de corante na concentração de 7,0 x 10⁻⁶ M apresentou a descoloração mais intensa em relação com as outras soluções de corante.

Investigou-se o efeito de H₂O₂ usado em duas concentrações diferentes no processo de fotólise na presença de radiação. Na Figura 4, estão exibidos os espectros UV-Vis da descoloração da solução aquosa do corante VC a 9,0 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹ em função da concentração de H₂O₂ a 4,9 x 10⁻³ e a 4,9 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ durante o tempo de irradiação UV.

Figura 3 - Mudança de absorção a 580 nm durante a fotólise em diferentes concentrações

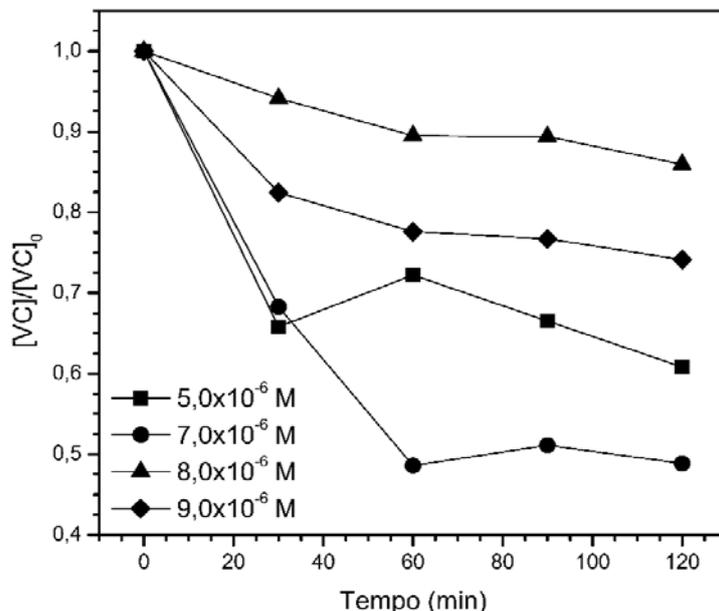
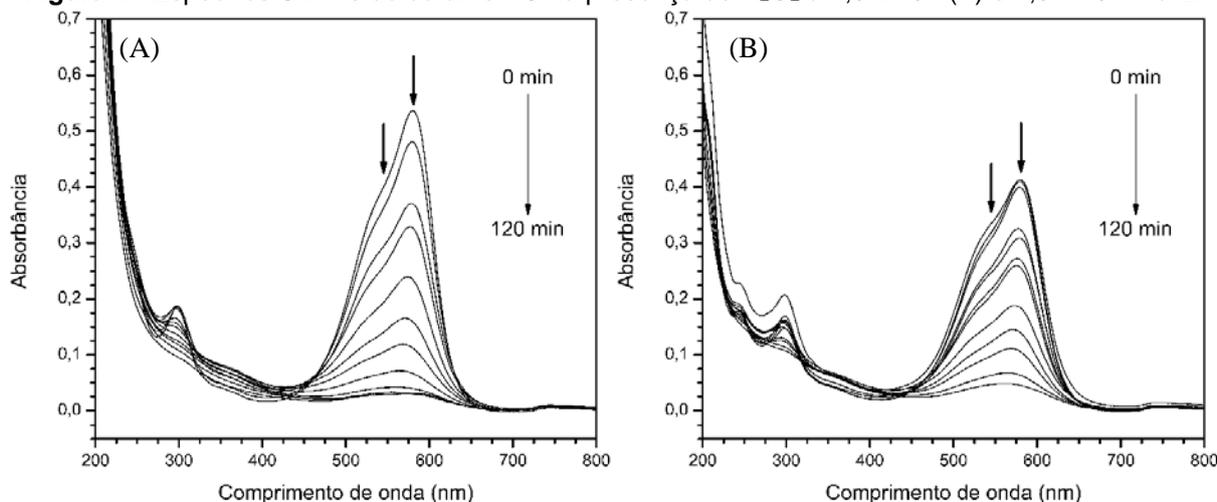


Figura 4 - Espectros UV-Vis do corante VC na presença de H₂O₂ a 4,9 x 10⁻³ (A) e 4,9 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ (B)



Os picos de absorção do VC indicados nos espectros estão associados ao pico principal ($\lambda \approx 580$ nm) e, também, ao pico ombro ($\lambda \approx 548$ nm). De acordo com DUXBURY (1993), o intervalo de 458-650 nm é atribuído às transições π - π^* que acontece no anel aromático da estrutura desse corante. Observou-se que a maior porcentagem de descoloração após o tempo de irradiação da solução foi alcançada utilizando a concentração de H₂O₂ a 4,9 x 10⁻³ mol.L⁻¹, resultando em 94,2% (Figura 4.A), em que, esse resultado foi cerca de três vezes maior do que a descoloração nessa mesma concentração do corante VC na fotólise sem a presença de H₂O₂ como exibido na Figura 2.D. Na concentração de H₂O₂ a 4,9 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ foi obtido uma descoloração de 89,2% como evidenciado na Figura 4.B. Logo, notou-se que a atuação conjunta dos dois processos, a

saber: H₂O₂ e fótons de radiação UV, juntamente, presentes em solução, possibilitou que se atingissem bons resultados de descoloração.

Usualmente, a adição de agentes oxidantes como o H₂O₂ em sistemas de fotodescoloração de moléculas orgânicas acelera a descoloração da solução. À vista disso, quando se aplicou o sistema H₂O₂/UV a solução do corante VC, a descoloração ocorreu de forma mais significativa, devido a geração duplicada de HO• no sistema reacional, como é mostrado na Equação 2.

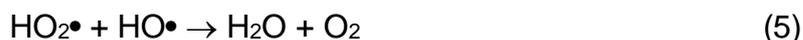


Esses radicais atacam as moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de Hidrogênio (H) ou pela adição às duplas ligações. Quando o HO• é formado (Equação 2) (MALIK e SANYAL, 2004) ele pode reagir com a molécula de corante iniciando a sua descoloração, como é visto na Equação 3 (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2004).



Onde: P• é o produto radicalar.

Todavia, apesar dos melhores resultados serem observados com o uso de H₂O₂, NOGUEIRA et al. (2007) ressaltou que o seu uso em excesso causa um efeito negativo na descoloração, o que pode ocorrer devido às reações competitivas de efeito inibitório para a descoloração (Equação 4 a 6), pois os HO• tendem a se recombinar e reagir, formando radicais hidroperoxila (HO₂•) que prejudicam o processo de descoloração por serem menos reativos.



Assim, o comportamento observado na Figura 4 é atribuído à produção de HO• (Equação 2), a partir de H₂O₂ que, no entanto, reage com o VC para remover a coloração.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho permitiram inferir que o corante VC sofreu processo de descoloração por intermédio da ação de radiação ultravioleta, sendo que o intervalo ótimo de fotólise foi evidenciado com a concentração de $7,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ da solução de corante VC, apresentando taxa de descoloração de 51%. De outro modo, o emprego de H₂O₂ no sistema a $9,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ triplicou a taxa de descoloração quando comparado com a sua descoloração promovida pela fotólise nesta mesma concentração de corante, evidenciando sua eficiência no processo de descoloração do VC. Nestas condições, os resultados mostram que os POA são propensos para a descoloração do corante VC, principalmente, com o uso de H₂O₂/UV.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí (FAPEPI), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Universidade Federal do Piauí (UFPI) e ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV/UFPI).

REFERÊNCIAS

ANANTHASHANKAR, R.; GHALY, A. Effectiveness of photocatalytic decolourization of reactive red 120 dye in textile effluent using UV/H₂O₂. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 9, n. 4, p. 322-333, 2013.

BLANCO, J.; TORRADES, F.; LA VARGA, M. D.; GARCIA-MONTAÑO, J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 286, p. 394-399, 2012.

CASTRO, E.; AVELLANEDA, A.; MARCO, P. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatment for the Removal of Benzidine-Derived Dyes. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 3, p. 873-885, 2014.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 55-72, 2015.

DUXBURY, D. F. The photochemistry and photophysics of triphenylmethane dyes in solid and liquid media. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 381-433, 1993.

GRČIĆ, I.; PAPIĆ, S.; MESEC, D.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIĆ, D. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 49-58, 2014.

HAMOUD, H. I.; FINQUENEISEL, G.; AZAMBRE, B. Removal of binary dyes mixtures with opposite and similar charges by adsorption, coagulation/flocculation and catalytic oxidation in the presence of CeO₂/H₂O₂ Fenton-like system. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 195-207, 2017.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

KATSUMATA, C. P. **Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida**. 2014. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 3, 1999.

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of orange-G by advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 2, p. 338-343, 2010.

MALIK, P.; SANYAL, S. K. Kinetics of Decolourisation of Azo Dyes in Water by UV/H₂O₂ Process. **Separation and Purification Technology**, v. 36, n. 3, p. 167-175, 2004.

MELLO, P. H. **Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita**. 2006. 126 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006.

MÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ORNELAS-DÁVILA, O.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; ARROYO-ABAD, U.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Electrochemical reduction and oxidation pathways for Reactive Black 5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 140-149, 2012.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 62, p. 269-275, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, C. S. **Propriedades fotoquímicas dos fotossensibilizadores Cristal Violeta e Azul de Metileno em sistemas microheterogêneos e em células cancerosas em cultura**. 2006. 124 f. Tese (Doutorado em Bioquímica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 520-530, 2012.

SALVADOR, T.; JR., L. H. M.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 932-945, 2014.

TISA, F.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 260-275, 2014.

VIETMEYER, F.; SEGER, B.; KAMAT, P. V. Anchoring ZnO Particles on Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes. Excited State Interactions and Charge Collection. **Advanced Materials**, v. 19, p. 2935-2940, 2007.

WEYERMANN, C.; KIRSCH, D.; VERA, C. C.; SPENGLER, B. Evaluation of the Photodegradation of Crystal Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods. **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 2, p. 339-345, 2009.

YASSUMOTO, L.; MONEZI, N. M.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 30, n. 2, p. 117-124, 2009.

ZHANG, L.; LV, F.; ZHANG, W.; LI, R.; ZHONG, H.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y.; WANG, X. Photo degradation of methyl orange by attapulgite-SnO₂-TiO₂ nanocomposites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 294-300, 2009.

ZOLLINGER, H.; Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, 2004.