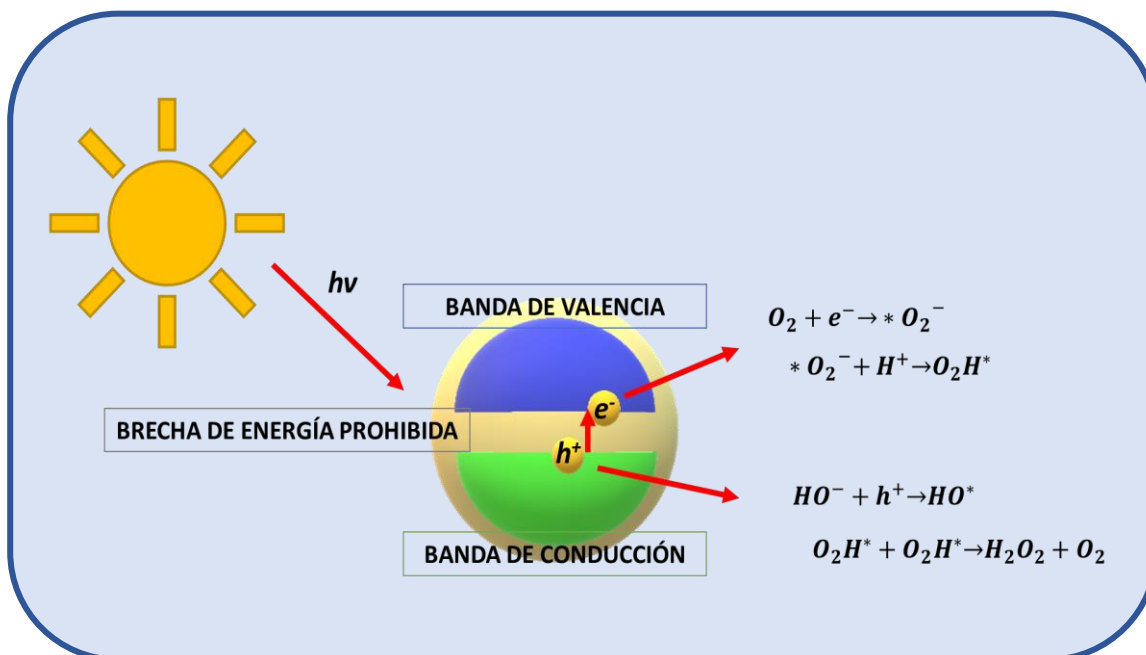


Degradación de Compuestos Tóxicos con Fotocatalizadores a base de Anatasa modificada

Degradation of Toxic Compounds with Photocatalysts of Modified Anatase



Guillermo Garza García ^a, Sofía Estrada-Flores ^b, Antonia Martínez-Luévanos, ^{b*}

^a Maestría en Ciencia y Tecnología Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila. Boulevard Venustiano Carranza. 25280. Saltillo, Coahuila, México.

^b Departamento de Materiales Cerámicos Avanzados y Energía. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila. Boulevard Venustiano Carranza. 25280. Saltillo, Coahuila, México.

*Correo: guillermogarza@uadec.edu.mx

*Corresponding author: aml15902@uadec.edu.mx

Resumen

Para minimizar el impacto ambiental de las diferentes industrias en los recursos hídricos, en las dos últimas décadas los procesos de oxidación avanzada (POA) se han implementado como una alternativa tecnológicamente amigable con el ambiente, para el tratamiento de los efluentes líquidos. Entre los procesos de oxidación avanzada más utilizados se encuentra el de fotocatalisis heterogénea, que en general consiste en la oxidación de moléculas por un fotocatalizador. Uno de los fotocatalizadores más utilizados en la fotodegradación de compuestos tóxicos es el TiO_2 fase anatasa, pero solo es eficiente cuando se utiliza irradiación UV, pues para que absorba en la región visible, y por lo tanto presente buena actividad fotocatalítica, se requiere modificar su estructura o composición. En este trabajo se presenta un análisis de varias investigaciones que se han realizado para modificar al TiO_2 con hierro y óxido de hierro (hematita, Fe_2O_3), con el objetivo de hacerlo eficiente en la fotodegradación de contaminantes en la región visible.

Palabras clave: Anatasa, Fotocatalisis Heterogénea, Hierro, Procesos de Oxidación Avanzada, TiO_2

Abstract

In order to minimize the problems caused in the water resources by the industries, advanced oxidation processes (AOP) have been implemented in the last decades as an environment friendly alternative for the treatment of liquid effluents from various industries. Among the most widely used oxidation processes is heterogeneous photocatalysis, this consists on the oxidation of molecules by means of a catalyst that is activated with light. TiO_2 anatase phase is one of the most commonly used photocatalyst for the degradation of toxic compounds, however its efficiency is limited because it absorbs only in the UV region of the electromagnetic spectra. To achieve the absorption in the visible region and a better photocatalytic activity it is necessary to modify the structure or composition of the material. In this work an analysis presented of the recent research projects about the modification of TiO_2 with Fe and iron oxide (hematite, Fe_2O_3) for the photodegradation of pollutants in the visible region is presented.

Key words: Anatase, Heterogeneous Photocatalysis, Iron, Advanced Oxidation Process, TiO_2

1. Introducción

Muchas de las diferentes actividades humanas producen una presión importante, directa e indirectamente, sobre el ciclo hidrológico, lo que ha tenido varias consecuencias negativas en muchas regiones no sólo en la calidad de vida de la población, sino también el medio ambiente (SEMARNAT, 2015).

Los contaminantes de agua se clasifican en orgánicos, inorgánicos, biológicos y radiológicos. Entre los múltiples contaminantes orgánicos del agua, se encuentran los fármacos, catalogados como contaminantes emergentes ya que tienen el potencial de causar efectos adversos a la salud humana y a los ecosistemas. Donde su disposición en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos (Valenzuela, 2019).

Estos grupos de contaminantes se caracterizan en que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación y/o remoción se pueden compensar por su incorporación continua en el ambiente (Barcelo, 2007).

Donde se ha demostrado que en los últimos años el mayor impacto ambiental de la industria farmacéutica es el que se produce por los residuos contaminantes que se encuentran en medio acuoso. Esta industria utiliza el agua para muchos fines distintos: como disolvente, para refrigerar, como producto de reacción, medio de limpieza y para uso general. Esta industria utiliza el agua para muchos fines distintos: como disolvente, para refrigerar, como producto de reacción, medio de limpieza y para uso general. (Boxall y Breton, 2003; Zhang y col., 2009). Otra industria que aporta efluentes con contaminantes es la textil, los efluentes acuosos de este tipo de industria están contaminados con colorantes orgánicos, los cuales causan un daño al medioambiente y en general, a los ecosistemas. La industria electrónica, metalúrgica y de galvanizado, también producen efluentes acuosos contaminados con iones de metales pesados o metaloides.

La necesidad de mantener el medio ambiente ha llevado a la investigación de nuevos métodos para la eliminación efectiva de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros ecosistemas y recursos hídricos. La contaminación del agua es un hecho que debe de alertar a la comunidad, ya que los contaminantes pueden transportarse por las aguas superficiales donde el

principal flujo de este daño son las aguas residuales que provienen de las municipales e industriales (Valenzuela, 2009).

2. Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos comúnmente utilizados para la purificación de agua han sido los procesos físicos, biológicos o tratamientos químicos comunes. A pesar de su constante uso, en algunos casos, estos procesos no han resultado ser eficaces para alcanzar el grado de pureza necesario. Por lo que existe la necesidad de mejorar o desarrollar nuevas tecnologías y procesos emergentes para la remediación del agua. Estos nuevos procesos se han llamado Procesos de Oxidación Avanzada (POAs o AOPs, por sus siglas en inglés), usados individual o conjuntamente con los procesos convencionales.

De este modo, los POAs se basan en procesos fisicoquímicos y son procesos de tratamiento de aguas que implican la generación y uso in situ de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) u otras especies de gran poder oxidante (como H_2O_2 o O_2^-), en una cantidad determinada para cumplir su objetivo, a temperatura y presión cercana al ambiente (Pelayo, 2019).

El radical hidroxilo es una especie altamente reactiva, con un elevado potencial redox (2.80 V) mayor que muchos de los oxidantes convencionalmente empleados como el ozono o el peróxido de hidrógeno (2.07 V y 1.77 V) respectivamente. Además, el radical hidroxilo, como contiene una baja selectividad, es capaz de oxidar casi cualquier especie orgánica obteniendo como productos finales H_2O y CO_2 , y como objetivo final la completa mineralización completa del contaminante orgánico (Carbajo, 2013). A continuación, en la Tabla 1 se muestra los potenciales redox de varias especies.

Tabla 1 Potenciales redox de varias especies (De la Cruz, 2013).

Especie	Potencial de Oxidación (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Ácido hipobromoso	1.59

Son varios los procesos de oxidación avanzada, donde el proceso que mejor destaca es el de la fotocatalisis. En este proceso se utiliza un fotocatalizador que, al ser irradiado a cierta longitud de onda, absorbe los fotones y se generan especies altamente oxidantes, a través de un mecanismo de generación de pares de electrón/hueco, las cuales reaccionan con las especies presentes oxidándolas. Uno de los fotocatalizadores ampliamente utilizados es el óxido de titanio (TiO_2), en su fase cristalina de anatasa. A continuación, se presenta una breve revisión sobre este fotocatalizador.

3. Dióxido de Titanio como Fotocatalizador

A partir del siglo XX la interacción de la materia con la luz se realiza desde el punto de vista microscópico, considerándola como un proceso de absorción de un fotón que conlleva la formación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón creando excitaciones. La materia puede interactuar con la luz en un amplio rango de longitudes de onda y, además, con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones que se encuentran en la región visible o ultravioleta del espectro electromagnético (240-700 nm), interactúan con los electrones de una molécula que se encuentran en el ambiente y estas reacciones de gran interés en el ámbito ambiental (Marín y Juan, 2012).

Un semiconductor contiene una banda de valencia completa de electrones, y una banda de conducción con estados energéticos que se encuentran vacíos, el salto energético entre ambas bandas es lo que se denomina Energía de Banda Prohibida o mejor conocido como Band Gap (E_g), y es precisamente la radiación ultravioleta dentro del espectro solar la que posee la suficiente energía, como para provocar pares electrón/hueco y su separación entre la banda de conducción para los electrones y la banda de valencia para los huecos. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del catalizador donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxidación - reducción (redox).

La factibilidad de estos procesos depende de la estabilidad del semiconductor y ello limita mucho las opciones de elección de los materiales. Existen semiconductores con propiedades ideales para desarrollar este tipo de procesos, donde podemos encontrar, TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos están presentes en la naturaleza, participando en procesos químicos ambientales, muchos de estos materiales se excitan con luz de contenido energético moderado, para que así pueda absorber parte de la radiación del espectro solar que incide en la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual a aumentado en los últimos años el interés de estos materiales para un mejor aprovechamiento de la luz solar (Gongora, 2019).

Entonces podemos decir que la fotocatalisis heterogénea tiene un principio que se basa en la excitación de un sólido, un semiconductor que tiene una banda ancha (Valores de E_g entre 2-4 eV), por medio de la absorción de luz a una longitud de onda específica, que hace que incida radiación de energía superior a la energía del intervalo de banda, y esto genera un estado excitado al saltar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Entonces se produce un exceso de carga negativa en la banda de conducción y una carga positiva o huecos en la banda de valencia. Esto permite la formación de pares electrón-hueco (e^-/h^+) con extraordinario potencial oxidante y reductor, capaces de producir cambio en la estructura química de los compuestos orgánicos (*Figura 1*). De la posición relativa de dichas bandas dependen las características electrónicas del semiconductor (Cano, 2018).

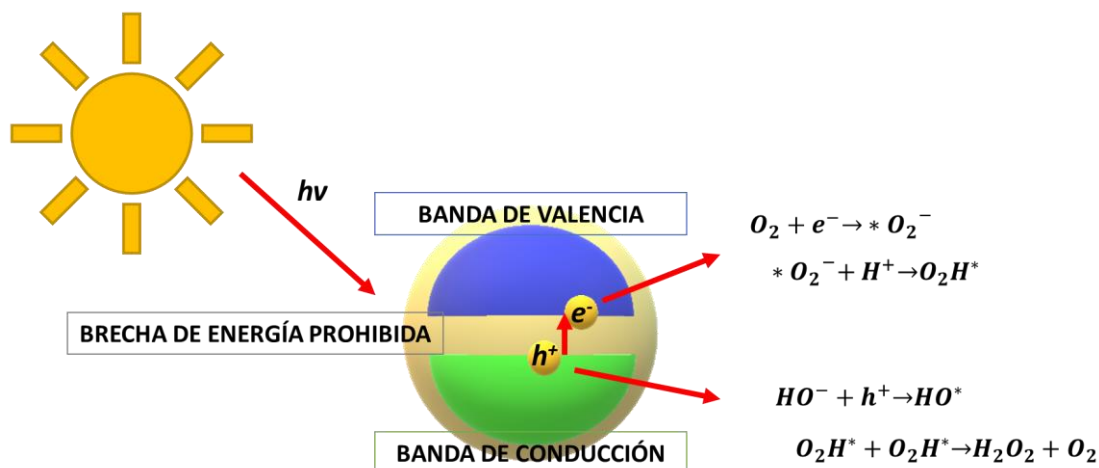


Figura 1. Esquema del proceso de absorción de energía y generación de especies oxidantes por un semiconductor (catalizador).

El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor de tipo “n” debido a que su estequiometría real es TiO_{2-x} y esto implica que existen cationes Ti^{3+} que actúan como agentes reductores cediendo electrones a la banda de conducción. De las tres fases cristalinas del dióxido de titanio que se encuentra en la naturaleza (anatasa, rutilo y brookita), solo las dos primeras presentan actividad fotocatalítica, aunque la fase anatasa conduce por lo general a rendimientos mayores. Dentro de su red cristalina se encuentran diferencias que dan lugar a distintas estructuras y densidades en las bandas electrónicas, siendo responsables de su respectiva energía de banda prohibida que tiene un valor de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo de esta forma, el umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo para muestras con elevada cristalinidad corresponden a longitudes de onda de 384 y 410 nm, respectivamente (Watanabea y col.,1999).

A continuación, se muestran las fases cristalinas del TiO_2 de anatasa y rutilo, respectivamente, en la *Figura 2*.

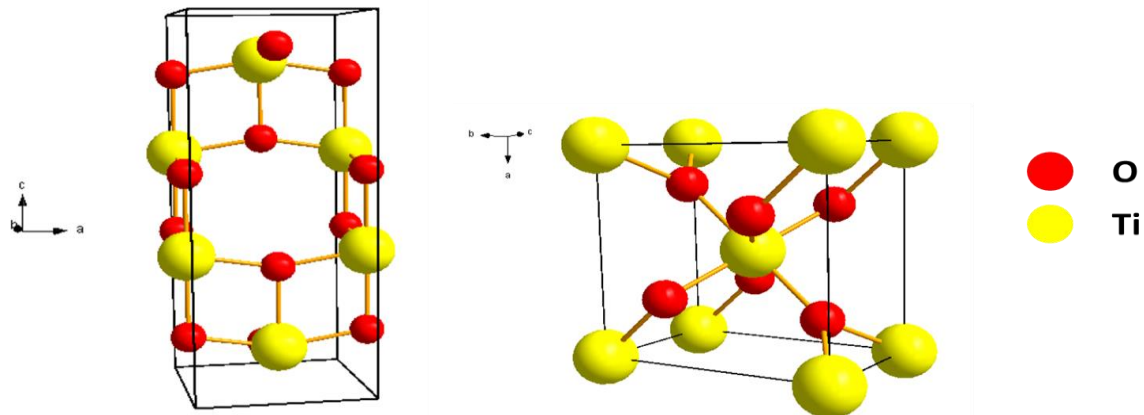


Figura 2. Fases cristalinas del TiO_2 con mayor band gap, 3.2 y 3.0 eV, respectivamente

4. Modificación del TiO_2

Como se ha mencionado anteriormente, un problema que influye directamente en la eficiencia de la degradación de contaminantes orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea, es la recombinación de los electrones y los huecos que se generan durante el proceso cuando el semiconductor se activa del mediante radiación UV, ya que esto disminuye considerablemente el rendimiento cuántico del proceso.

Por eso se han desarrollado varias investigaciones para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 bajo luz visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$), que es equivalente al 43 % del espectro de irradiación solar, lo cual también permitiría el uso de iluminación para interiores como fuente de fotoexcitación (Teoh y col., 2012).

La modificación del TiO_2 mediante la incorporación de metales de transición y otros cationes produce en general un desplazamiento del borde de absorción hacia el visible y aumenta la eficiencia fotocatalítica. El efecto del dopaje con metales se explica a través de un nuevo nivel energético en la banda prohibida del TiO_2 , ocasionado por las nanopartículas del metal en la matriz de TiO_2 . Donde pueden ser excitados los electrones mediante fotones menos energéticos que la banda prohibida del TiO_2 . Además, las nanopartículas metálicas pueden actuar como trampas para los electrones fotoinducidos y por tanto se evita la recombinación de e^- y h^+ , lo que resulta en un incremento en la actividad fotocatalítica (Nischk 2016).

Además del dopaje con iones metálicos, existen estudios donde se añaden otros semiconductores al TiO_2 con la finalidad de mejorar actividad fotocatalítica en el rango visible de la luz. Para esto se han utilizado varios métodos químicos y físicos para obtener nanopartículas de ambos semiconductores asociados. De esta manera, los electrones y huecos del compuesto resultante son más fáciles de excitar bajo luz visible, lo que aumenta el rango de longitudes de onda que son aceptadas para la aplicación fotocatalítica de estos (Wang y col., 2014).

A pesar de la complejidad estructural de estos materiales, existen numerosos trabajos de TiO_2 modificado con metales de transición que estudian el efecto del dopado en la actividad fotocatalítica. La influencia del hierro como dopante en TiO_2 ha sido investigada por varios investigadores. Doong y Col., en el año 2009 investigaron el dopaje de TiO_2 con Fe^{3+} y reportaron que el dopaje evita la recombinación de los pares electrón-hueco y desplaza la absorción hacia la región visible, debido a que los iones Fe^{3+} sustituyen a los iones Ti^{4+} , desajustando la neutralidad de la red cristalina y formando sitios superficiales de captura de carga. Wang y col., en el año 2010 estudiaron la influencia de la concentración de Fe^{3+} en la cristalización de los recubrimientos de TiO_2 . El aumento de la cantidad de hierro (por encima del 15% en peso) inhibe la cristalización de la fase anatasa y favorece la transformación a fase rutilo, y el tamaño de cristalita disminuye.

Wang y col. (2014) sintetizaron un compuesto de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ por un método solvotermal con la finalidad de degradar la rodamina; ellos usaron como concentración del contaminante 10 mg/L, mientras que del compuesto se utilizó 1g/L, obteniendo una degradación efectiva de un 94.7% en 120 minutos usando como fuente de radiación una lámpara de Xe 300 W.

Subramonian y col. (2016) utilizaron un proceso mecanoquímico sin solventes y a condiciones ambientales para obtener un compuesto de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10%). La fotoactividad fue 53.4% mayor que la presentada por el P25 (TiO_2 comercial), donde se obtuvo un 62.3% de degradación de los contaminantes contenidos en efluentes provenientes de fábricas de pulpa y de papel; ellos utilizaron radiación UV (Lámpara de 400 W) durante 3 horas.

Mirmasoomi y col. (2016) sintetizaron un compuesto de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, utilizando un baño de ultrasonido, una mezcla de 1.5 g de TiO_2 y 30 ml 0.5M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en etanol. Realizaron un grupo de experimentos de fotodegradación de diazinona, utilizando luz visible por 45 min, obteniendo un 88.93% de degradación.

Por otro lado, Garza y col. (2016) sintetizaron una muestra de Fe/TiO₂ por el método sol-gel, y posteriormente realizaron su evaluación como fotocatalizador en la oxidación de especies de arsénico. Los resultados indicaron que la degradación efectiva del As (III) presente en soluciones acuosas tuvo lugar en un 100%. Se utilizó una lámpara de halógeno, Philips de 25 W, para irradiar a la muestra por 3 horas.

Arellano y col. (2018) sintetizaron varios compositos de Fe₂O₃/TiO₂ por el método sol-gel; observaron que el composito con mejor fotoactividad fue el que se calcinó a 400°C, obteniendo un 85% de fase anatasa, 9% de Fe₂O₃ y el restante de rutilo. Esta muestra se evaluó en la oxidación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético, bajo irradiación UV, y se obtuvo un 95% de fotodegradación.

Moradi y col. (2019) sintetizaron muestras de Fe/TiO₂, utilizando diferentes cantidades de Fe³⁺, por el método sol-gel. Las muestras obtenidas contenían una capa de contaminante amorfo de óxido de hierro depositada en la superficie, la cual se eliminó mediante un tratamiento con HCl. Se obtuvo un fotocatalizador de anatasa dopada, Fe_{0.5}Ti_{0.95}O₂, y al evaluarle en la fotodegradación de fenol se obtuvo una eficiencia de un 78%, a un tiempo de irradiación de 90 minutos.

5. Conclusiones

En este trabajo se presentó un análisis de las variables más importantes que afectan en el proceso de fotodegradación de contaminantes orgánicos y de As (III). Así mismo, se presentó un análisis sobre investigaciones realizadas para obtener fotocatalizadores de TiO₂, dopado o en forma de composito con Fe₂O₃. Los resultados de la evaluación de estos materiales catalíticos en la fotodegradación de contaminantes orgánicos o iones tóxicos en la región visible y UV, resultó ser muy eficiente.

El dopaje en los óxidos metálicos semiconductores, como el TiO₂, representan un paso más en la búsqueda de tecnologías alternativas para la generación de nuevos semiconductores fotocatalíticos, con la finalidad de hacerlos mucho más eficientes en la fotodegradación u oxidación de especies contaminantes en la región visible. En los últimos años se ha realizado mayor investigación al respecto, por lo que es de esperar que en un plazo medianamente corto se mejore más la eficiencia fotocatalítica de este tipo de fotocatalizadores.

6. Referencias Bibliográficas

Arellano U., Wang J.A., Asomoza M., Chen L.F., Gonzalez J., Manzo A., Solís S., Lara V.H. (2018). Crystalline structure, surface chemistry and catalytic properties of Fe₃p doped TiO₂ sol-gel catalysts for photooxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Materials Chemistry and Physics*. 214: 247-259. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.093.

Barcelo L., Lopez M.J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. España. Breton R., Boxall A. (2003). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Regulatory drivers and research needs. *QSAR & Combinatorial Science*. 22(3) : 399 – 409 DOI: 10.1002/qsar.200390030.

Cano L. (2018). Síntesis y caracterización de fotocatalizadores nanoestructurados TiO₂ y TiO₂-C para su aplicación en la oxidación de COVs. (Tesis Doctoral) Universidad de Alicante, España. p 8-19.

Carbajo J. (2013). Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂ (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. España. De la Cruz N. (2013). Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidación avanzados. Universidad de Barcelona, España. Doong R., Chang P.Y., Huang C.H. (2009). Microstructural and photocatalytic properties of sol-gel derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Non-crystalline Solids*. 355: 45-47. DOI:10.1016/J.JNONCRY SOL.2009.07.017.

Garza-Arévalo J.I., García-Montes I., Hinojosa-Reyes M., Guzmán-Mar, J.L., Rodríguez-González V., Hinojosa-Reyes L. (2016). Fe doped TiO₂ photocatalyst for the removal of As (III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater. *Materials Research Bulletin*. 73: 145–152. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.08.034.

Gongora J.F. (2019). Degradación de Ibuprofeno y 2-Hidroxibuprofeno mediante fotocatálisis heterogénea, empleando TiO₂ sensibilizado con complejos poliazas de Ru (II). (Tesis Doctoral) Universidad Autónoma de Nuevo León, México. pag 18.

Marin S., Juan M. (2012). Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ y Fe³⁺ de los pesticidas malation y metomil en aguas. Trabajo de grado. (Maestría en ingeniería ambiental). Universidad de Antioquia, Colombia, 96 p.

Mirmasoomi S., Mehdipour M., Galedari M. (2016). Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposite synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method. Separation and Purification Technology. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.11.021.

Moradi V., Ahmed F., Blackburn A., Herring R. A. (2019). Acid-treated Fe-doped TiO₂ as a high performance photocatalyst used for degradation of phenol under visible light irradiation. Journal of environmental sciences. 83: 183-194. DOI: 10.1016/j.jes.2019.04.002. Nischk M., Mazierski P., Wei Z., Siuzdak K., Kouame N.A., Kowalska E., Remita H., Zaleska-Medynska A. (2016). Enhanced photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes arrays modified with Cu, AgCu and Bi nanoparticles obtained via radiolytic reduction. Applied Surface Science. 387: 89-102. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.06.066.

Pelayo D. (2019). Proceso de Oxidación Avanzada: Avances recientes y tendencias futuras (Tesis de pregrado). Universidad de Cantabria. España. SEMARNAT, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2015). Informe de la situación del medio ambiente en México, compendio de estadísticas ambientales. Indicadores clave, de desempeño ambiental y de crecimiento verde.

Subramonian W., Yeong T., Chai S. (2016) Using one-step facile and solvent-free mechanochemical process to synthesize photoactive Fe₂O₃-TiO₂ for treating industrial wastewater. Journal of Alloys and Compounds. 496-507. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.006. Teoh W.Y., Scott J.A., Amal R. (2012). Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. J. Phys. Chem. Lett. 3: 629-639. DOI: 10.1021/jz3000646.

Valenzuela D. (2019). Tratamiento de las aguas residuales de una industria farmacéutica de la ciudad de Quito mediante procesos de oxidación avanzada (Tesis de pregrado). Universidad de Ecuador. Ecuador.

Wang M.C., Lin H. J., Yang T.S. (2010). Characteristic and optical properties of iron (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by sol-gel spin coating. Journal of Alloys and Compounds. 473(1-2), 394. DOI 10.1016/j.jallcom.2008.05.105.

Wang T., Yang G., Liu J., Yang B., Ding S., Yan Z., Xiao T. (2014). Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres. *Applied Surface Science*. 314–323. DOI: doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.060.

Watanabe T., Nakajima A., Wang R., Minabe M., Koizumi S., Fujishima A., Hashimoto K. (1999). Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*. 351: 260-263. DOI: [10.1016/S0040-6090\(99\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00205-9).

Zhang W., Zou L., Wang L. (2009) Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment. *Applied Catalysis Environmental Management*. 371(1-2): 1-9. DOI: [10.1016/j.apcata.2009.09.038](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.038).