

Tratamento de água residuária de cortumes por processos oxidativos avançados: uma revisão

Tannery wastewater treatment by advanced oxidation processes: a review

• **Data de entrada:**
03/07/2020

• **Data de aprovação:**
26/10/2021

Diego Aparecido Silva de Brito¹ | Antônio Kaique Canatto¹ | Maria Lúcia Ribeiro¹ | Amilcar Machulek Jr.¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2022.079>

ORCID ID

Brito DAS  <https://orcid.org/0000-0001-7353-6576>

Canatto AK  <https://orcid.org/0000-0002-0339-1313>

Ribeiro ML  <https://orcid.org/0000-0003-1958-0327>

Machulek Jr. A  <https://orcid.org/0000-0002-4632-4647>

Resumo

Os efluentes líquidos provenientes do processo de um curtume são potencialmente tóxicos e perigosos para o meio ambiente, portanto precisam ser tratados. O objetivo principal desta revisão foi avaliar se os processos oxidativos avançados são eficientes para tratar o esgoto desse tipo de indústria. Para isso, processos como fenton, eletro-fenton, fotocatálise, foto-fenton, oxidação eletroquímica, ozonização e métodos sonoquímicos foram revisados para compreender a sua utilização e definir de que maneira podem ser melhor utilizados. Assim, os processos oxidativos avançados se apresentam como uma forma promissora para este problema, principalmente quando utilizados de maneira integrada com outros tipos de tratamento, aumentando a eficiência da remoção de poluentes.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Águas residuárias de curtume. Foto-fenton.

Abstract

Wastewater of tannery process are potentially toxic and dangerous to the environment hence it needs to be treated. The main objective of this review was to assess whether advanced oxidative processes are efficient for treating wastewater in this type of industry. For this, processes such as fenton, electro-fenton, photocatalysis, photo-fenton, electrochemical oxidation, ozonation and sonochemical methods were reviewed to understand their use and define how they can best be used. Thus, advanced oxidative processes are a promising form for this problem, especially when used in an integrated manner with other types of treatment, increasing the efficiency of pollutant removal.

Keywords: Advanced oxidation processes. Tannery wastewater. Photo-fenton.

¹ Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) - Campo Grande - Mato Grosso do Sul - Brasil

* **Autor correspondente:** diego_asb23@hotmail.com.

1 INTRODUÇÃO

O setor econômico industrial, especificamente a indústria de couro, tem grande influência em vários países em desenvolvimento. Porém, a descarga de águas residuais, provenientes do processo de produção, é potencialmente tóxica e perigosa para o meio ambiente caso estas não sejam tratadas de maneira adequada (HANSEN et al., 2020; YADAV; RAJ et al., 2019).

O processo que visa transformar o couro cru em couro acabado passa por processos de eliminação da matéria interfibrilar da pele, bronzeamento e acabamento. Nesse período, aproximadamente 130 diferentes tipos diferentes de produtos químicos são utilizados para obter o resultado final (SAWALHA; ALSHARABATY; SAR-SOUR; AL-JABARI, 2019).

Os produtos químicos utilizados não são totalmente absorvidos pelo couro no processo e, portanto, são descartados nas águas residuais do curtume (BHARAGAVA; SAXENA; MULLA; PATEL, 2018). Devido a isso, é necessário que se adotem medidas para tratar esse tipo de resíduo trazendo a possibilidade de utilizar os processos oxidativos avançados (POA) como uma solução para o problema. Estes são eficientes na eliminação de vários tipos de poluentes, incluindo pesticidas, corantes, plastificantes, microcistina e metais tóxicos que são removidos na utilização desse processo (KHAN et al., 2019).

O método de tratamento é baseado no uso de espécies radicais altamente ativas levando a degradação e mineralização dos poluentes orgânicos. Entre eles, radicais hidroxila, que podem ser gerados quimicamente, aplicando um potencial elétrico ou mesmo induzidos pela luz. Assim, esses processos devem ser classificados de acordo com os métodos de geração de fase reativa ou de hidroxila (ORTIZ; RIVERO; MARGALLO, 2019).

Portanto, o objetivo principal desta revisão é avaliar se os processos oxidativos avançados

são alternativas eficientes para o tratamento de águas residuais de curtume. Com essa exposição, é possível direcionar estudos para melhorias na utilização desse tratamento e abordar tipos de tratamento pouco utilizados.

2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE ESGOTO DE CURTUMES

Os processos utilizados no tratamento de esgoto de curtumes foram os seguintes: fenton, eletro-fenton, fotocatalise, foto-fenton, oxidação eletroquímica, ozonização e métodos sonoquímicos.

2.1 Fenton

Esse processo consiste em gerar hidroxila radical pela reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio em pH próximo de 3. De acordo com os estudos, o processo heterogêneo de Fenton tem maior eficiência na remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e, confirmando as informações sobre o pH, opera melhor sob condições ácidas.

As alternativas da utilização do Fenton começam no pré-tratamento, o qual se apresenta como uma alternativa a ser acoplada em um processo final de polimento no processo industrial. Este pode ser feito por meio de separação por membrana, oxidação biológica ou biorreator a membrana.

Por último é um método viável para tratamento de efluentes industriais, relacionados aos corantes, em larga escala. O processo de Fenton, seguido de biotratamento com um consórcio bacteriano definido, oferece uma vantagem sobre o processo tratado convencionalmente com monocultura nesse caso.

2.2 Eletro-Fenton

é uma versão estendida do processo de Fenton. Neste, o peróxido de hidrogênio é gerado no

meio eletrolítico, fornecendo oxigênio na superfície do cátodo em condição ácida.

O processo de Eletro-Fenton em conjunto com o ânodo de diamante dopado com boro foi testado no processo de oxidação de corantes do curtume. Então, conclui-se que há viabilidade de utilização para a degradação de corantes industriais presentes na água.

2.3 Fotocatálise

Este processo consiste no aumento da velocidade de uma foto reação pela ação de um catalisador. São gerados radicais hidroxila e outras espécies oxigenadas reativas por irradiação de luz UV sobre catalisadores semicondutores como TiO_2 , ZnO e ZnS.

Diferentes condutores foram testados, e várias conclusões favoráveis foram apresentadas. O processo de sintetização de nanopatrículas de TiO_2 utilizando *Jatropha curcas* L por meio de química verde, denominando o processo de síntese verde, apresenta-se como uma abordagem promissora para remediação em instituições de águas residuais de curtumes ou, possivelmente, para qualquer outro tipo de água residual após tratamento secundário.

Para os demais, resultados como a viabilidade de tratamento de águas do curtume, no que diz respeito à DQO, compostos contendo nitrogênio e remoção de sulfetos são destacados. Não obstante evidencia-se a aplicação em escala real desse processo, pois é facilmente removível no final do processo de purificação e prontamente disponível para vários ciclos de tratamento.

2.4 Foto-Fenton

Nesse processo, a fotólise de peróxido de hidrogênio produz radicais hidroxilas para remoção de po-

luentes orgânicos e o processo de Fenton também contribui para a geração dessas espécies reativas quando sulfato de ferro e peróxido de hidrogênio estão em solução. Quando esses três elementos são aplicados juntos, surge o Foto-Fenton.

Estudos antigos apontam que o processo de Foto-Fenton pode ser aplicado como um tratamento alternativo eficiente e de baixo custo para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos do efluente industrial de curtume com baixo impacto ambiental.

Essas conclusões foram retificadas por meio de processos que foram aplicados a efluentes industriais de curtume e de indústrias com efluentes de características similares. Estes recomendam a utilização de Foto-Fenton como tratamento de águas residuais contendo composto orgânico.

2.5 Oxidação eletroquímica

o processo de oxidação anódica pode ocorrer de maneira direta e indireta. No primeiro caso, a hidroxila é gerada diretamente na superfície do ânodo por oxidação da água. Já no segundo, pela geração eletroquímica ou pelo peróxido de hidrogênio ou sulfato ferroso adicionado.

A eletro-oxidação foi testada de maneira isolada e combinada com outros tipos de tratamento para descoloração eletroquímica, redução da DQO, amônia e da formação de sulfeto no efluente rico em sulfato. Após os testes, concluiu-se que esse método, de maneira isolada, tem boa performance no tratamento de efluentes, no entanto, de maneira integrada, pode ser utilizado de maneira mais eficiente.

2.6 Ozonização

O ozônio pode ser considerado um poderoso oxidante. Em condições alcalinas, os radicais hidro-

xilas são gerados porque o ozônio reage com OH. Infelizmente, em condições ácidas, a formação de radicais hidroxila é bem menor. Essa desvantagem da ozonização é retificada na ozonização catalítica, na qual o catalisador é capaz de decompor o ozônio mesmo em condições de pH mais baixo.

Os principais destaques na Ozonização foram o estudo de doses de O₃ aplicados, a utilização do processo no tratamento terciário do efluente industrial e a Ozonização aplicada em integração com outros tratamentos. No primeiro caso, além de concluir que não há alterações significantes nos compostos de carbono se o excesso de tratamento com O₃ for evitado, também enfatizaram que a eficiência depende do pH ajustado antes da ozonização e aumenta com um pH crescente, atingindo a maior taxa de remoção em pH 7,0.

No caso do tratamento terciário, a Ozonização catalítica se apresenta como uma alternativa promissora nas águas residuais de curtume. E, por último, a Ozonização combinada a outros tratamentos também apresenta melhoras na oxidação dos efluentes. No entanto, a Ozonização, de modo geral, para remoção de DQO necessita de uma dosagem alta, afetando assim sua viabilidade econômica.

2.7 Métodos Sonoquímicos

A cavitação acústica é o principal fenômeno responsável pela degradação de poluentes orgânicos. A cavitação das micro-bolhas no meio da água gera alta temperatura e pressão, assim os poluentes são removidos por quebra de ligação homolítica ou pelo ataque de radicais hidroxila e outras espécies reativas de oxigênio geradas por dissociação da água.

O processo Sonocatalítico apresenta eficiência de aproximadamente 90% na remoção de DQO no tratamento do efluente. Ademais, o processo de coagulação, seguido pelo processo de hidrocavitação, pode ser uma ferramenta adequada de pré-tratamento para melhorar o índice de biodegradabilidade para a abordagem de tratamento biológico anaeróbico.

As técnicas híbridas utilizando hidrocavitação considerados como tecnologia limpa, também podem ser combinados com processos de tratamento biológico para trazer as características da água tratada a condições dentro dos limites permitidos prescritos para reutilização ou descarga no ambiente.

As referências de estudos de cada tipo de processo oxidativo são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Referências de estudos de cada tipo de processo oxidativo avançado.

Processos Oxidativos Avançados	Referências
Fenton	(BORBA et al., 2018); (PRZYWARA, 2017); (SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018); (SHANMUGAM et al., 2019); (VILARDI et al., 2018); (VILARDI et al., 2018)
Eletro-Fenton	(CRUZ-RIZO; GUTIÉRREZ-GRANADOS; SALAZAR; PERALTA-HERNÁNDEZ, 2017)
Fotocatálise	(CALIARI; PACHECO; CIRÍACO; LOPES, 2019); (GOUTAM et al., 2018); (SOUZA; ARAÚJO; SILVA; SILVA, 2019); (VAIANO; IERVOLINO, 2018)
Foto-Fenton	(EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017); (BORBA et al., 2013); (MEDRANO-RODRÍGUEZ et al., 2020); (MÓDENES; ESPINOZA-QUIÑONES; BORBA; MANENTI, 2012)
Oxidação Eletroquímica	(CHANDRASEKARAN; SELVARAJ; SUNDARAM, 2019); (KUPPUSAMY et al., 2017); (NAUMCZYK; KUCHARSKA, 2017)
Ozonização	(HUANG; PAN; FAN; LIU, 2016); (MELLA; BARCELLOS; DA SILVA COSTA; GUTTERRES, 2018); (SARANYA; SHANTHAKUMAR, 2020)
Métodos Sonoquímicos	(KANDASAMY; THARMALINGAM; VELUSAMY, 2017); (KORPE; BETHI; SONAWANE; JAYAKUMAR, 2019); (SAXENA; RAJORIYA; SAHARAN; GEORGE, 2018); (SAXENA; SAHARAN; GEORGE, 2018)

3 CONCLUSÕES

De modo geral, com os dados coletados nessa revisão bibliográfica sistemática, os Processos Oxidativos Avançados aplicados ao tratamento do efluente de curtumes apresentam bons resultados. Grande parte das técnicas aplicadas integram a técnica de oxidação com outro tipo de tratamento, para aumentar ainda mais a eficiência da remoção de poluentes da água.

Dentre os métodos expostos, o Foto-Fenton, comparado à Oxidação Eletroquímica e o Eletro-Fenton, apresenta um desempenho mais satisfatório na parte oxidativa, principalmente devido à ação fotolítica aplicada no processo. Apesar de se mostrar como um processo mais promissor, não há muitas referências atuais na sua aplicação para o tratamento deste tipo de efluente. Portanto, novos estudos que abordem a utilização de Foto-Fenton para tratamento de águas residuais de curtume, principalmente envolvendo aspectos econômicos, podem direcionar melhor os esforços para remediar a contaminação deste tipo de poluente.

4 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

5 REFERÊNCIAS

BHARAGAVA, R. N.; SAXENA, G.; MULLA, S. I.; PATEL, D. K. Characterization and Identification of Recalcitrant Organic Pollutants (ROPs) in Tannery Wastewater and Its Phytotoxicity Evaluation for Environmental Safety. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75, n. 2, p. 259-272, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0490-x>

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R. et al. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. *Environmental Technology*, 34, n. 5, p. 653-661, 2013. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.710407>

BORBA, F. H.; PELLEZZI, L.; BUENO, F.; INTICHER, J. J. et al. Pollutant removal and biodegradation assessment of tannery effluent treated by conventional Fenton oxidation process. *Journal of*

Environmental Chemical Engineering, 6, n. 6, p. 7070-7079, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.005>

CALIARI, P. C.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Tannery wastewater: Organic load and sulfide removal dynamics by electrochemical oxidation at different anode materials. *Environmental Technology & Innovation*, 14, p. 100345, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100345>

CHANDRASEKARAN, K.; SELVARAJ, H.; SUNDARAM, M. Electrochemical oxidation with the aerobic pretreatment process for sulfate-rich tannery effluent. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, n. 12, p. 12194-12204, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04614-3>

CRUZ-RIZO, A.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; SALAZAR, R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes. *Separation and Purification Technology*, 172, p. 296-302, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.029>

EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI, M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, p. S1674-S1679, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>

GOUTAM, S. P.; SAXENA, G.; SINGH, V.; YADAV, A. K. et al. Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using leaf extract of *Jatropha curcas* L. for photocatalytic degradation of tannery wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 336, p. 386-396, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.029>

HANSEN, É.; MONTEIRO DE AQUIM, P.; HANSEN, A. W.; CARDOSO, J. K. et al. Impact of post-tanning chemicals on the pollution load of tannery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 269, p. 110787, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110787>

HUANG, G.; PAN, F.; FAN, G.; LIU, G. Application of heterogeneous catalytic ozonation as a tertiary treatment of effluent of biologically treated tannery wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51, n. 8, p. 626-633, 2016. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1159863>

KANDASAMY, K.; THARMALINGAM, K.; VELUSAMY, S. Treatment of tannery effluent using sono catalytic reactor. *Journal of Water Process Engineering*, 15, p. 72-77, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.09.001>

KHAN, S.; SAYED, M.; SOHAIL, M.; SHAH, L. A. et al. Chapter 6 - Advanced Oxidation and Reduction Processes. In: AHUJA, S. (Ed.). *Advances in Water Purification Techniques*; Elsevier, 2019. p. 135-164.

KORPE, S.; BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; JAYAKUMAR, K. V. Tannery wastewater treatment by cavitation combined with advanced oxidation process (AOP). *Ultrasonics Sonochemistry*, 59, p. 104723, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104723>

- KUPPUSAMY, S.; JAYARAMAN, N.; JAGANNATHAN, M.; KADARKARAI, M. et al. Electrochemical decolorization and biodegradation of tannery effluent for reduction of chemical oxygen demand and hexavalent chromium. **Journal of Water Process Engineering**, 20, p. 22-28, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.09.008>
- MEDRANO-RODRÍGUEZ, F.; PICOS-BENÍTEZ, A.; BRILLAS, E.; BANDALA, E. R. et al. Electrochemical advanced oxidation discoloration and removal of three brown diazo dyes used in the tannery industry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 114360, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114360>
- MELLA, B.; BARCELLOS, B. S. d. C.; DA SILVA COSTA, D. E.; GUTTERRES, M. Treatment of Leather Dyeing Wastewater with Associated Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. **Ozone: Science & Engineering**, 40, n. 2, p. 133-140, 2018. <https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1346464>
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; MANENTI, D. R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton – Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**, 197, p. 1-9, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.015>
- NAUMCZYK, J. H.; KUCHARSKA, M. A. Electrochemical treatment of tannery wastewater—Raw, coagulated, and pretreated by AOPs. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 52, n. 7, p. 649-664, 2017. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1297140>
- ORTIZ, I.; RIVERO, M. J.; MARGALLO, M. Chapter 6 - Advanced oxidative and catalytic processes. In: GALANAKIS, C. M. e AGRAFIOTI, E. (Ed.). **Sustainable Water and Wastewater Processing: Elsevier**, 2019. p. 161-201.
- PRZYWARA, L. B. ALTERNATIVE TREATMENT STRATEGY FOR DIFFERENT STREAMS OF TANNERY WASTEWATER. **Journal of Ecological Engineering**, 18, n. 4, p. 160-168, 2017. journal article. <https://doi.org/10.12911/22998993/74286>
- SARANYA, D.; SHANTHAKUMAR, S. An integrated approach for tannery effluent treatment with ozonation and phycoremediation: A feasibility study. **Environmental Research**, 183, p. 109163, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109163>
- SAWALHA, H.; ALSHARABATY, R.; SARSOUR, S.; AL-JABARI, M. Wastewater from leather tanning and processing in Palestine: Characterization and management aspects. **Journal of Environmental Management**, 251, p. 109596, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109596>
- SAXENA, S.; RAJORIYA, S.; SAHARAN, V. K.; GEORGE, S. An advanced pretreatment strategy involving hydrodynamic and acoustic cavitation along with alum coagulation for the mineralization and biodegradability enhancement of tannery waste effluent. **Ultrasonics Sonochemistry**, 44, p. 299-309, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.035>
- SAXENA, S.; SAHARAN, V. K.; GEORGE, S. Enhanced synergistic degradation efficiency using hybrid hydrodynamic cavitation for treatment of tannery waste effluent. **Journal of Cleaner Production**, 198, p. 1406-1421, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.135>
- SCHRANK, S. G.; GEBHARDT, W.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. et al. Ozone Treatment of Tannery Wastewater Monitored by Conventional and Substance Specific Wastewater Analyses. **Ozone: Science & Engineering**, 39, n. 3, p. 159-187, 2017. <https://doi.org/10.1080/01919512.2016.1273090>
- SHANMUGAM, B. K.; EASWARAN, S. N.; MOHANAKRISHNAN, A. S.; KALYANARAMAN, C. et al. Biodegradation of tannery dye effluent using Fenton's reagent and bacterial consortium: A biocalorimetric investigation. **Journal of Environmental Management**, 242, p. 106-113, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.075>
- SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6, n. 3, p. 3656-3663, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.004>
- SOUZA, E. A.; ARAÚJO, R. J.; SILVA, M. V. S.; SILVA, L. A. Photocatalytic treatment of tannery wastewater using reduced graphene oxide and CdS/ZnO to produce hydrogen with simultaneous sulfide abatement. **SN Applied Sciences**, 1, n. 11, p. 1390, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1376-5>
- VAIANO, V.; IERVOLINO, G. Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, 518, p. 192-199, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.033>
- VILARDI, G.; OCHANDO-PULIDO, J. M.; STOLLER, M.; VERDONE, N. et al. Fenton oxidation and chromium recovery from tannery wastewater by means of iron-based coated biomass as heterogeneous catalyst in fixed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, 351, p. 1-11, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.095>
- VILARDI, G.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J.; OCHANDO-PULIDO, J. M.; VERDONE, N. et al. Large Laboratory-Plant application for the treatment of a Tannery wastewater by Fenton oxidation: Fe(II) and nZVI catalysts comparison and kinetic modelling. **Process Safety and Environmental Protection**, 117, p. 629-638, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.007>
- YADAV, A.; RAJ, A.; PURCHASE, D.; FERREIRA, L. F. R. et al. Phytotoxicity, cytotoxicity and genotoxicity evaluation of organic and inorganic pollutants rich tannery wastewater from a Common Effluent Treatment Plant (CETP) in Unnao district, India using *Vigna radiata* and *Allium cepa*. **Chemosphere**, 224, p. 324-332, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.124>