ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Edição 2021

ARGILA PLÁSTICA DO TIPO BALL CLAYS DE OEIRAS, GOMA DO ANGICO E ALGINATO PARA PRODUÇÃO DE AEROGEL

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

LOPES; Wilton de Carvalho [1], SILVA; Durcilene Alves da [2], LEITE; Rodolpho Carvalho [3], BRITO; Francisco das Chagas de Melo [4], NETO; Francisco Edmar Moreira de Lima [5], OLIVEIRA; Taiane Maria de [6]

RESUMO

1. RESUMOA incorporação de componentes de polímeros naturais em aerogéis à base de argila tem mostrado uma significante melhora nas propriedades físicas, como: baixa condutividade térmica, baixa densidade e comportamento retardador de fogo. O presente estudo relata a produção de aerogéis de argila do tipo “ball clay” com a incorporação da goma do angico e alginato através de um método de mistura na ausencia de retirculador. Nos aerogéis, para cada 100 ml de água, o teor da goma do angico e argila foi mantido constante em 4,5 g e 5 g, respectivamente. Para o alginato, a massa foi variada de 0,25g para 0,75g. O resultado de DRX mostrou a presença de caulinita, quartzo e mica, e o FTIR aponta para possíveis interações entre os grupos funcionais. Os resultados concluem que a argila “ball clay” de Oeiras é um material em potencial para produção de aerogel.**2. ABSTRACT** The incorporation of components of natural polymers in clay-based aerogels has shown a significant improvement in physical properties, such as: low thermal conductivity, low density and fire-retardant behavior. The present study reports the production of ball clay aerogels with the incorporation of angico and alginate gum through a mixing method without the presence of a crosslinker. In aerogels, for each 100 ml of water, the content of the gum of angico and clay was kept constant at 4.5 g and 5 g, respectively. For alginate, the mass varied from 0.25 g to 0.75 g. The DRX result showed the presence of kaolinite, quartz and mica, and the FTIR points to possible interactions between the functional groups. The results conclude that Oeiras ball clay is a potential material for aerogel production **3. INTRODUÇÃO**As boas propriedades dos aerogéis à base de argila tem atraído muito a atenção de pesquisadores. Assim, várias aplicações têm sido desenvolvidas a partir de aerogéis inorgânicos e poliméricos, como isolante térmico, (LIANG et al., 2019), (PRÖBSTLE; WIENER; FRICKE, 2003), (YE et al., 2019), administradores de medicamentos, (WEI; CHING; CHUAH, 2020), catálise, (PIERRE; PAJONK, 2002) (ZU et al., 2014), isolamento acústico (LI et al., 2019b), remoção altamente eficiente de íons de metais pesados (LI et al., 2019a) e retardante de chama, (LI; CHEN; CHEN, 2018), (GUPTA; VERMA; MAJI, 2019b), (CHEN et al., 2016). Dessa forma, aerogel à base de argila é um material em potencial nesta era tecnológica, pois apresenta um baixo custo, facilidade de disponibilidade, não tóxico, biodegradável e de fácil produção (LI; CHEN; CHEN, 2018), (LIANG et al.,

[1] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, wcarvalholopes@ifpi.edu.br
[2] Universidade Federal do Piauí-UFPI, durcileneas@gmail.com
[3] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, rodolpho.leite@ifpi.edu.br
[4] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI, melo.brito@ifpi.edu.br
[5] Universidade Federal do Piauí-UFPI, edmar_netomoreira@hotmail.com
[6] Universidade Federal do Piauí, taianeoliveiraphb@gmail.com

2019). Além disso, a incorporação de componentes de polímeros nos aerogeis à base de argila pode melhorar as propriedades mecânicas, principalmente, a tenacidade e a resistência mecânica (CHEN; SCHIRALDI, 2019). Vários polímeros como caseína (GAWRYLA; NEZAMZADEH; SCHIRALDI, 2008), pectina(CHEN et al., 2013), alginato(SHANG et al., 2016) e materiais de celulose (GUPTA; VERMA; MAJI, 2019b), (GAWRYLA et al., 2009) estão sendo estudados recentemente e os que têm mostrado bons resultados são os polímeros com uma melhor solubilidade em água (LIANG et al., 2019) (GUPTA; VERMA; MAJI, 2019a) (CHEN; SCHIRALDI, 2019). Neste trabalho, propomos o uso da argila ball clay, oriunda da cidade de Oeiras, no estado do Piauí, para produção de aerogel de matriz mista com a incorporação da goma do angico e alginato de sódio, preparado utilizando-se a água como solvente e secagem através do método de liofilização. O termo ball clay é usado para descrever argilas cauliníticas altamente plásticas e com granulação fina (MURRAY, 2007). **4. METODOLOGIA4.1 Material4.1.1 Isolamento e purificação de goma de angico vermelho (Anadenanthera sp.)** Para o isolamento foram utilizado 12 g do exsudado bruto diluído em 100 ml de água Mili-Q, durante 24 horas para solubilização. Após a solubilização, foi realizado uma filtragem para retirada de impurezas e 2 g de NaCl foram adicionadas à solução em agitação para auxiliar na precipitação pelo deslocamento da força iônica. Para o ajuste de pH, para 7, foi utilizado NaOH (0,5 mol/L). Para a precipitação foi utilizado álcool PA. 99% na proporção de 3:1 (álcool/solução de goma). O precipitado formado no fundo foi separado do líquido e lavado 2 vezes com etanol para a remoção de água. Logo após com acetona para a eliminação de impurezas e água. O precipitado lavado foi seco e macerado em fluxo de ar quente frequente até a obtenção da goma com coloração bege claro.**4.1.2 O alginato de sódio** O alginato de sódio foi adquiro na Sigma-Aldrich e usado sem nenhuma modificação.**4.1.3 Tratamento da argila do tipo “ball clay” de Oeiras.**A argila utilizada na produção dos aerogeis foi coletada em Oeiras, no estado do Piauí, na comunidade Buriti do Rei na microrregião do Vale do Canindé, que fica situada na microrregião de Picos, compreendendo uma área irregular de 2.737 km² e dista cerca de 313 km de Teresina. A argila foi moída e passada por uma peneira com 200 malhas e espaçamento de 75 µm. Após o controle granulométrico, a argila foi aquecida em um forno a 200°C durante 1 hora.**4.2 Preparação dos Aerogéis**Para a preparação dos aerogéis, utilizou-se a metodologia de (WANG; SCHIRALDI; SÁNCHEZ-SOTO, 2014) com adaptações. Foram feitos aerogeis de matriz polimérica mista, goma do angico (Ag) / alginato (As) / argila ball clay (C) como mostra a tabela 01. Para isso, foram feitas duas soluções, uma de concentrações 0,045g/ml de goma do angico e outra de 0,0025 g/ml de alginato que foram agitadas magneticamente por 30 minutos. Para o preparo das amostras, tomemos como exemplo a amostra Ag4,5As0,25C5, onde 1 ml de solução 0,045g/ml da goma do angico foi agitado mecanicamente usando uma microretífica durante 2 minutos, depois 0,05 g de argila foi adicionada lentamente a solução que continuou em agitação mecânica por mais 2 minutos. Em seguida, 1 ml de solução 0,0025 g/ml de alginato foi adicionada a solução que continuou em agitação mecânica por mais 2 minutos. Na sequência, a solução foi adicionada lentamente em recipiente cilíndrico como mostra a figura 01b) e deixada em agitação por mais 5 min em uma mesa agitadora. Por fim, para obtenção dos aerogéis, todas as amostras foram congeladas a -40 °C, durante 72 h e, posteriormente, retiradas do congelador e colocadas em um liofilizador por mais 48 h.

Tabela 1 – Composição das soluções aquosas para preparação dos

[1] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, wcarvalholopes@ifpi.edu.br
[2] Universidade Federal do Piauí-UFPI, durcileneas@gmail.com
[3] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, rodolpho.leite@ifpi.edu.br
[4] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI, melo.brito@ifpi.edu.br
[5] Universidade Federal do Piauí-UFPI, edmar_netomoreira@hotmail.com
[6] Universidade Federal do Piauí, taianeoliveiraphb@gmail.com

aerogéis**4.3 Caracterização**A determinação das fases cristalinas da argila foi realizada através da técnica de difração de raios X usando um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, em modo normal com radiação CuKa (λ= 1,5418 Ǻ). A estrutura química dos aerogéis foi verificada usando um equipamento de infravermelho Shimadzu IRAffinity-1S com transformada de Fourier (FTIR) na faixa espectral de 4000 a 400 cm-1.**5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 5.1 Estrutura física dos aerogéis** A figura 1 mostra a estrutura física dos aerogeis após passados 30 dias da secagem. Observa-se na figura 1 (a) que o aerogel de argila pura, é muito frágil, não sendo possível o uso prático. A figura 1 (b) mostra o aerogel sem alginato e observa-se, também, uma estrutura frágil com trincas na superfície e isso se deve a baixa viscosidade da goma do angico que pode ser classificada na categoria das gomas pouco viscosa (SILVA; RODRIGUES; PAULA, 1998). O melhor resultado foi encontrado para a amostra Ag4,5As0,25C5 figura 1 (c). Ao aumentar a concentração do alginato, na amostra Ag4,5As0,75C5 da figura 1 (d) a estrutura do aerogel encolheu em comparação com a amostra da figura 1 (c) que pode estar associado a absorção de umidade por conta da hidrofilicidade do alginato (MADYAN et al., 2016).

Figura 1 – Aerogéis produzidos a) C, b) Ag4,5C5, c) Ag4,5As0,25C5 e d) Ag4,5As0,75C5 **5.2 Difração de Raio X (DRX)** A difração de raios-X é a técnica usada para determinação das fases cristalinas dos argilominerais, pois ela reporta o modo como acontece a ligação entre os elementos químicos (OLIVEIRA, 2012). A figura 2 mostra o difratograma da amostra de argila ball clay natural e tratada a 200°C. Observa-se no difratograma da amostra picos indicativos da presença de caulinita, quartzo e mica característica de argila do tipo ball clay do litoral baiano (MENEZES et al., 2003), estado da Paraíba (CARTAXO et al., 2016), e ucranianas que são amplamente utilizadas na produção de ladrilhos de cerâmica (ZANELLI et al., 2015).

Figura 2 – Difratograma da argila ball clay de Oeiras natural e tratada a 200° CA presença da caulinita na argila ball clay, como mostra o difratograma, é de grande importância para aplicação na produção de aerogel, pois a presença de grupos hidroxila (OH) possibilita a interação por ligações de hidrogênio com componentes poliméricos como a goma do angico. A figura 3 mostra a estrutura do tipo 1:1 da caulinita, formada por uma folha tetraédrica, constituída de silício coordenado por átomos de oxigênio (SiO4), e outra folha octaédrica, constituída por alumínio coordenado por oxigênio e grupos hidroxila que são capazes de participar de muitas reações químicas e também de processos de troca iônica.(MING, 2004).

Figura 3 – Vista esquemática da caulinita. **5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR**A estrutura química dos aerogéis foi verificada por FTIR. A figura 4 mostra os espectros de infravermelho (FTIR) da argila ball clay, goma do angico e aerogel e observa-se bandas de absorção entre 4000 cm-1 e 400 cm-1 característica de polissacarídeos. O aparecimento de uma banda larga e extensa centrada em 3.437 cm-1 no espectro do aerogel pode ser atribuída a vibrações de alongamento O-H devido à interação inter e intra molecular da ligação do H dos compostos poliméricos (SANTOS; DE MORAIS, 2015) (DA SILVA ABREU et al., 2020) (MUDGIL; BARAK; KHATKAR, 2012). Por outro lado, banda de absorção na região de 3615–3420 corresponde ao alongamento de hidroxila de superfície externa de grupos silanol (Si-OH) (GU; EVANS, 2008), característica da caulinita que pode interagir fortemente com a goma do angico e alginato por meio de ligação de hidrogênio (WU et al., 2019). Os espectros mostram um pico intenso da

[1] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, wcarvalholopes@ifpi.edu.br
[2] Universidade Federal do Piauí-UFPI, durcileneas@gmail.com
[3] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, rodolpho.leite@ifpi.edu.br
[4] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI, melo.brito@ifpi.edu.br
[5] Universidade Federal do Piauí-UFPI, edmar_netomoreira@hotmail.com
[6] Universidade Federal do Piauí, taianeoliveiraphb@gmail.com

goma do angico em 1026 que corresponde as vibrações de alongamento C – O e C – O – C característica dos polissacarídeos naturais (BRAZ et al., 2020). Na argila, um pico em 1005 cm −1 que pode ser atribuído ao alongamento assimétrico da ligação Si – O – Si presente nas argilas ilita e caulinita (GU; EVANS, 2008)(WU et al., 2019). No aerogel, o pico intenso aparece deslocado para um comprimento de onda mais elevado em torno de 1030 cm−1 que pode indicar possíveis interações entre os grupos funcionais da caulinita, angico e alginato. Observa-se uma banda na região 2936 cm −1 que pode ser atribuída à vibração de alongamento de hidrocarbonetos alifáticos C – H presente na estrutura da goma de angico e alginato (SILVA, 2019). Os picos 911 cm -1 e 697 cm -1 é atribuído Al2 – OH comum em minerais octaédricos (ADSORÇÃO, 2016). As bandas localizadas em 1.619 cm -1 e 1.412 cm -1 correspondem às vibrações de –COO (assimétrico) e –COO (simétrico) (FLORES-GARAY et al., 2016).

Figura 4 – Espectros de FTIR da argila, goma do angico e aerogel**6. CONCLUSÕES**Os restados demonstraram que os aerogéis a base de argila ball clay foram produzidos com sucesso através de um processo físico de mistura sem a necessidade de um agente reticulante. Através do DRX, concluímos que a argila ball clay de Oeiras é constituída pela caulinita o que a torna uma argila promissora para produção de aerogéis com a incorporação de componentes poliméricos, como a goma do angico e alginato. O FTIR mostrou uma possível interação através da formação de ligação de hidrogênio entre os grupos funcionais da caulinita, angico e alginato.**7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ADSORÇÃO, E. E. Caulinita: Estrutura cristalina, técnicas físicas e estudo de adsorção. n. April, 2016. BRAZ, E. M. A. et al. Modified chicha gum by acetylation for antimicrobial and antiparasitic applications: Characterization and biological properties. International Journal of Biological Macromolecules, v. 160, p. 1177–1188, 2020. CARTAXO, J. M. et al. Estudo de novas ocorrências de argilas plásticas (ball clays) do nordeste do Brasil para uso em cerâmicas refratárias. Cerâmica, v. 62, n. 364, p. 338–344, 2016. CHEN, H. et al. Biodegradable Pectin/Clay Aerogels. 2013. CHEN, H. B. et al. Highly Efficient Flame Retardant Polyurethane Foam with Alginate/Clay Aerogel Coating. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 8, n. 47, p. 32557–32564, 2016. CHEN, H. B.; SCHIRALDI, D. A. Flammability of Polymer/Clay Aerogel Composites: An Overview. Polymer Reviews, v. 59, n. 1, p. 1–24, 2019. CHENG, H. et al. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. Thermochimica Acta, v. 545, p. 1–13, 2012. DA SILVA ABREU, F. O. M. et al. Polymeric nanoemulsions enriched with eucalyptus citriodora essential oil. Polimeros, v. 30, n. 2, 2020. FLORES-GARAY, K. A. et al. Synthesis of calcium silicates by Pechini method and exchanging ions of sodium alginate-calcium chloride. Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, v. 55, n. 6, p. 239–245, 2016. GAWRYLA, M. D. et al. Clay aerogel/cellulose whisker nanocomposites: A nanoscale wattle and daub. Journal of Materials Chemistry, v. 19, n. 15, p. 2118–2124, 2009. GAWRYLA, M. D.; NEZAMZADEH, M.; SCHIRALDI, D. A. Foam-like materials produced from abundant natural resources. p. 1078–1081, 2008. GU, X.; EVANS, L. J. Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 72, n. 2, p. 267–276, 2008. GUPTA, P.; VERMA, C.; MAJI, P. K. The Journal of Supercritical Fluids Flame retardant and thermally insulating clay based aerogel facilitated by cellulose nanofibers. The Journal of Supercritical Fluids, v. 152, p. 104537, 2019a. GUPTA, P.; VERMA, C.; MAJI, P. K. Flame retardant and thermally insulating clay based aerogel facilitated by cellulose nanofibers. Journal of Supercritical Fluids, v. 152, p. 104537,

[1] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, wcarvalholopes@ifpi.edu.br
[2] Universidade Federal do Piauí-UFPI, durcileneas@gmail.com
[3] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, rodolpho.leite@ifpi.edu.br
[4] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI, melo.brito@ifpi.edu.br
[5] Universidade Federal do Piauí-UFPI, edmar_netomoreira@hotmail.com
[6] Universidade Federal do Piauí, taianeoliveiraphb@gmail.com

2019b. KISTLER SS. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. Nature, p. 127–741, 1931. LI, D. et al. Multifunctional adsorbent based on metal-organic framework modified bacterial cellulose/chitosan composite aerogel for high efficient removal of heavy metal ion and organic pollutant. Chemical Engineering Journal, v. 383, n. July 2019, p. 123127, 2019a. LI, X. et al. A flexible silica aerogel with good thermal and acoustic insulation prepared via water solvent system. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 92, n. 3, p. 652–661, 2019b. LI, X.; CHEN, M.; CHEN, H. Facile fabrication of mechanically-strong and flame retardant alginate/clay aerogels. Composites Part B, 2018. LIANG, W. et al. Facile preparation of attapulgite-based aerogels with excellent fl ame retardancy and better thermal insulation properties. v. 47849, p. 1–10, 2019. MADYAN, O. A. et al. Physical properties of clay aerogel composites: An overview. Composites Part B: Engineering, v. 102, p. 29–37, 2016. MENEZES, R. R. et al. Caracterização de argilas plásticas do tipo “ball clay” do litoral paraibano. Cerâmica, v. 49, n. 311, p. 120–127, 2003. MING, H. Modification of kaolinite by controlled hydrothermal deuteration – a DRIFT spectroscopic study. Clay Minerals, v. 39, n. 3, p. 349–362, 2004. MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. S. X-ray diffraction, IR spectroscopy and thermal characterization of partially hydrolyzed guar gum. International Journal of Biological Macromolecules, v. 50, n. 4, p. 1035–1039, 2012. MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, ande Common Clays, Elsevier (2007).OLIVEIRA, S. P. Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás - GO. p. 80, 2012. PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. Chemical Reviews, v. 102, n. 11, p. 4243–4265, 2002. PRÖBSTLE, H.; WIENER, M.; FRICKE, J. Carbon Aerogels for Electrochemical Double Layer Capacitors. Journal of Porous Materials, v. 10, n. 4, p. 213–222, 2003. SANTOS, C. M.; DE MORAIS, L. C. Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada. Quimica Nova, v. 38, n. 4, p. 488–492, 2015. SHANG, K. et al. Nonflammable Alginate Nanocomposite Aerogels Prepared by a Simple Freeze-Drying and Post-Cross-Linking Method. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 8, n. 1, p. 643–650, 2016. SILVA, D. A. QUATERNIZATION OF ANGICO GUM AND EVALUATION OF ANTI-STAPHYLOCOCCAL EFFECT AND TOXICITY OF THEIR DERIVATIVES. International Journal of Biological Macromolecules, 2019. SILVA, A. G. DA; RODRIGUES, J. F.; PAULA, R. C. M. DE. Composição e propriedades reológicas da goma do angico (anadenanthera macrocarpa benth). Polímeros, v. 8, n. 2, p. 34–40, 1998. WANG, L.; SCHIRALDI, D. A.; SÁNCHEZ-SOTO, M. Foamlike xanthan gum/clay aerogel composites and tailoring properties by blending with agar. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 18, p. 7680–7687, 2014. WEI, S.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review. Carbohydrate Polymers, v. 231, p. 115744, 2020. WU, T. et al. Attapulgite-reinforced polyimide hybrid aerogels with high dimensional stability and excellent thermal insulation property. Polymer, v. 176, n. May, p. 196–205, 2019. YE, D. et al. Ultrahigh-Temperature Insulating and Fire-Resistant Aerogels from Cationic Amylopectin and Clay via a Facile Route. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 7, p. 11582–11592, 2019. ZANELLI, C. et al. Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. Applied Clay Science, v. 108, p. 102–110, 2015. ZU, G. et al. Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina aerogels. Chemistry of Materials, v. 25, n. 23, p. 4757–4764, 2013. ZU, G. et al. Robust, highly thermally stable, core-shell

[1] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, wcarvalholopes@ifpi.edu.br
[2] Universidade Federal do Piauí-UFPI, durcileneas@gmail.com
[3] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, rodolpho.leite@ifpi.edu.br
[4] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI, melo.brito@ifpi.edu.br
[5] Universidade Federal do Piauí-UFPI, edmar_netomoreira@hotmail.com
[6] Universidade Federal do Piauí, taianeoliveiraphb@gmail.com

nanostructured metal oxide aerogels as high-temperature thermal superinsulators, adsorbents, and catalysts. Chemistry of Materials, v. 26, n. 19, p. 5761–5772, 2014. **8. AGRADECIMENTOS**Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI/OeirasUniversidade Federal do Piauí - UFPI

PALAVRAS-CHAVE: Aerogel, Argila ball clay, Goma do angico

[1] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, wcarvalholopes@ifpi.edu.br
[2] Universidade Federal do Piauí-UFPI, durcileneas@gmail.com
[3] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI/Oeiras, rodolpho.leite@ifpi.edu.br
[4] Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI, melo.brito@ifpi.edu.br
[5] Universidade Federal do Piauí-UFPI, edmar_netomoreira@hotmail.com
[6] Universidade Federal do Piauí, taianeoliveiraphb@gmail.com