

EFEITO DO AGENTE PRECIPITANTE NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES Fe-Cu PARA REAÇÃO DE HTS

Eledir Vitor Sobrinho¹, Maritza Montoya Urbina, Raimundo Nonato Teixeira Lima, Daniele dos Santos de Santana

¹ Universidade Salvador (UNIFACS) R. Agnelo de Brito, 53 – Federação, 40210-245, Salvador –BA.
raimundo.lima@engqui.unifacs.br

RESUMO A reação de HTS (High Temperature Shift) conversão de monóxido de carbono a dióxido de carbono por meio da oxidação catalítica em presença de vapor d'água conduzida, normalmente, na faixa de 350-450° C é uma etapa essencial para o aproveitamento do CO, gerado em correntes gasosas proveniente da reforma do gás natural ou de naftas e aumento da produção de hidrogênio de alta pureza destinado às unidades de hidrodesulfurização (HDS) de nafta, diesel e querosene de aviação (QAV), amônia e outros compostos. Os catalisadores utilizados industrialmente são a base de óxido de ferro na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A fase ativa é obtida pela redução *in situ* do catalisador com a transformação da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em magnetita ($\theta\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Durante anos foram estudados, sistematicamente, o efeito da adição de promotores, como Cu e Cr, além de Ag, Pb, Hg, Al, Mg, Ba, B, K, Li, Mn, Na, Ni, Pt, Th, V, Si sob a atividade catalítica do óxido de ferro na reação de HTS. O cobre tem sido considerado, por vários autores, um promotor importante para os óxidos de ferro, pois aumenta a atividade da magnetita em relação à reação. Esse metal é encontrado na última geração de catalisadores industriais desta reação apresentando melhor desempenho catalítico, facilitando a formação da fase ativa e aumentando a resistência do catalisador à desativação por destruição da fase ativa através da redução da magnetita a ferro metálico, que pode catalisar reações indesejáveis, como a reação altamente exotérmica entre o monóxido de carbono e o hidrogênio para formar metano. Neste trabalho, além de estudar o efeito do agente precipitante sob algumas das propriedades físicas do catalisador, trata-se de avaliar o comportamento catalítico frente à reação de HTS dos catalisadores óxido de ferro e cobre. Para tanto, foram realizadas sínteses de amostras com composição constante Fe/Cu utilizando o método da coprecipitação com diferentes agentes precipitantes, mantendo-se as mesmas condições de tratamento térmico. Todas as amostras foram caracterizadas mediante diferentes técnicas físico-químicas: Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-x, Análise Termoprogramada, Área Superficial. Os catalisadores foram avaliados na reação de HTS, empregando-se um teste microcatalítico em um reator de leito fixo, operando sob condições industriais.

HTS, coprecipitação, CO, Catalisadores.

1. INTRODUÇÃO

A preparação de catalisadores óxidos mistos, pode ser realizada por diferentes técnicas. Atualmente uma das mais utilizadas é a coprecipitação. Esta técnica permite a precipitação simultânea de dois ou mais cátions na presença de uma grande variedade de ânions. Diversos trabalhos têm apresentado a sínteses de catalisadores a base de óxidos de ferro utilizando o método de coprecipitação; Argolo F *et. al* (2007), Quadro E.B *et al.* (1999), Natesakhawat *et al* (2006), na última década os catalisadores com base em óxidos mistos para a transformação do CO em CO₂ com base em Fe, foram bastante estudados, dado as diversas vantagens que oferece o CO₂. O Fe é a base dos catalisadores utilizados na reação de *Water Shift*, conversão de monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água, a altas temperaturas (*High Temperature Shift* ou reação de HTS); e a sua eficiência esta na maximização da produção de hidrogênio e dióxido de carbono, utilizando baixos custos de preparação. Esta reação é geralmente, utilizada, em plantas de amônia e em processos que possuam correntes de CO, para a devida conversão a CO₂. Os catalisadores empregados na reação de HTS são conduzidos na faixa de 350-420°C, onde a interação entre os metais presentes deve adicionar alta estabilidade ao material.

Os óxidos de ferro para esta reação, são, geralmente, comercializados contendo cromo e em alguns casos cobre, na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sendo reduzidos *in situ* para originar magnetita ($\theta\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que é a fase ativa. Alguns catalisadores, industriais utilizam o cobre e alumínio como promotores, no caso do alumínio, estudos realizados por Araújo e Rangel (1999) indicam que o mesmo é um promotor textural eficiente, podendo substituir o cromo nos catalisadores de HTS contendo cobre.

O objetivo deste trabalho foi o de realizar a preparação de precursores dos catalisadores, de ferro e cobre, mediante a técnica de co-precipitação, estudando a modificação obtida no material como uma correlação do agente coprecipitante utilizado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Bosch e Wild (1912) trabalharam no desenvolvimento de um catalisador para a reação de HTS, consistindo de Óxidos de ferro e cromo, com uma temperatura de reação de $T_r = 400-500^{\circ}\text{C}$, o qual reduzia o teor de monóxido de carbono ao redor de 2%. O catalisador para a reação de WGS foi incorporado ao processo de amônia em 1915. Em 1960, foram desenvolvidos catalisadores a base de óxidos de cobre, os quais seriam usados numa segunda fase do processo (reação de LTS). A partir dessa época, os catalisadores de dois estágios sofreram consideráveis melhorias, assim como o processo, mas os óxidos de ferro ainda continuam sendo a melhor alternativa comercial.

No trabalho apresentado por Andreev *et. al.* (1986) foi estudado, sistematicamente, o efeito da adição de promotores, metais óxidos de transição, sob a atividade do catalisador de ferro para a reação de WGS. Este estudo demonstrou que os catalisadores, obtidos a partir do método de coprecipitação de hidrocarbonetos e hidróxidos com soluções de sulfato do metal e carbonato de sódio, apresentam mediante a influencia de diferentes promotores, uma variação significativa na sua área superficial.

O estagio de HTS é conduzido sobre Fe_2O_3 (geralmente na forma de um leito catalítico) dopados com Cr, diversos trabalhos, Ertl *et. al* (1997), Campbell *et. al* (1970), Chinchén *et. al* (1984) tem demonstrado que o Cr, atua como promotor textural, agente retardador do processo de sinterização do Fe e conseqüentemente inibidor da perda de área superficial. Neste primeiro estagio a concentração de monóxido de carbono diminui de 10% molar (para gás natural ou gás de síntese) para 3% molar em condições cinéticas favoráveis. A atividade prolongada dos catalisadores de óxido de ferro/cromo resulta da presença de Cr_2O_3 o qual prevê a sinterização da vizinha magnetita. Trabalhos realizados por Topsoe *et. al* (1973), Rangel *et. al* (1995), Robbins *et. al.* (1971) propõem que o cromo forma uma solução sólida com o Fe_3O_4 e que o Cr^{3+} desloca quantidades equivalentes de Fe^{2+} e Fe^{3+} dos sítios octaédricos, sendo que o Fe^{2+} deslocado, fica, conseqüentemente, alocado nos sítios tetraédricos.

3. METODOLOGIA

3.1 Forma de Preparação dos materiais catalíticos - Experimental

As amostras foram obtidas pelo método de coprecipitação. Foram preparadas amostras com uma composição nominal de 83% Fe_2O_3 17% CuO, visando a uma substituição parcial do Fe pelo Cu e a avaliação do efeito do agente precipitante nas propriedades físicas do material. Os precursores foram preparados adicionando-se uma solução aquosa contendo nitrato de ferro (III) 0,6 M e nitrato de cobre (II) 0,6 M, a um béquer sob agitação magnética e à temperatura ambiente. Os agentes precipitantes utilizados, foram hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de amônio (NH_4OH), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K_2CO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), preparados pela dissolução em água deionizada, tabela 1. A precipitação dos íons foi iniciada pela adição do agente precipitante, ao becker contendo os nitratos até atingir o pH 7,0. A solução permaneceu sob agitação magnética durante 30 minutos, no caso das amostras precipitadas com amônio, o pH final foi 6,02. O material obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada até que a condutividade da água mãe fosse aproximadamente igual a da água deionizada, para a remoção dos íons nitratos e íons residuais dos agentes precipitantes. Posteriormente foi seco em estufa a 110°C por 24 horas, peneirado, prensado e calcinado por 5 horas à temperatura de 500°C em atmosfera de ar, com uma vazão de 100 mL/min.

Materiais contendo a mesma composição com o acréscimo de diferentes cátions dopantes foram preparados, conforme procedimento descrito acrescentando o nitrato do respectivo dopante à solução aquosa contendo nitrato de ferro (III) 0,6 M e nitrato de cobre (II) 0,6 M e utilizando como agente precipitante o hidróxido de potássio, agente selecionado entre os testados anteriormente devido à obtenção de materiais mais cristalinos. Os cátions estudados foram Mg, Co, Al e Ce obtendo-se materiais com composição nominal $83,4\%\text{Fe}_2\text{O}_3-7,1\%\text{CuO}-9,5\%\text{M}_y\text{O}_x$, onde M foi o cátion precipitado.

3.2 Caracterizações

Os sólidos obtidos foram caracterizados por Difração de raios (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Análise termogravimétrica (ATG), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDX) e determinação de área superficial pelo método BET. As análises de Difração de Raios-X (DRX), foram realizadas em um difratometro Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação gerada a 100 kV e 100mA, filtro de níquel e velocidade de varredura de 8° (2θ) por minuto, os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos num equipamento PerkinElmer modelo Spectrum BX, com 16 varreduras na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr preparadas sob pressão de 6 bar em uma proporção de 1% da amostra. Na obtenção das curvas termogravimétricas usou-se uma balança termogravimétrica Shimadzu, modelo TGA-50, num intervalo de temperatura desde a ambiente até 1000°C , a uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Foram utilizadas massas de 5mg e fluxo de nitrogênio com uma vazão de 50ml/min. Já as análises de EDX foram obtidas num equipamento Shimadzu modelo EDX-800 em atmosfera de ar, colimador de 10 mm com varredura de Na-Sc e Ti-U. A determinação de área superficial foi feita por fisissorção de nitrogênio no ASAP 2010, micrometrics. Alguns catalisadores foram testados na reação em testes microcatalíticos, utilizando cromatógrafo VARIAN, Micro-CG 4900, W/G=0,3 e GHSV= 34000h⁻¹.

4. RESULTADOS

Na Figura 1 estão apresentados os diagramas de difração de raios-x, dos precursores de Fe-Cu com a utilização de diferentes agentes coprecipitantes hidróxidos e calcinados a 500°C. Os difratogramas das amostras apresentaram bandas de difração nas posições características da estrutura tipo Hematita e Magnetita indicando a formação de duas fases nas condições de síntese empregadas, conforme os dados apresentados por Schwertmann (2000). Nesta figura, observa-se, que a intensidade integral de difração foi maior para a série precipitada com KOH, como confirmado pelas intensidades relativas dos produtos sintetizados, Sobrinho *et. al.*(2006).

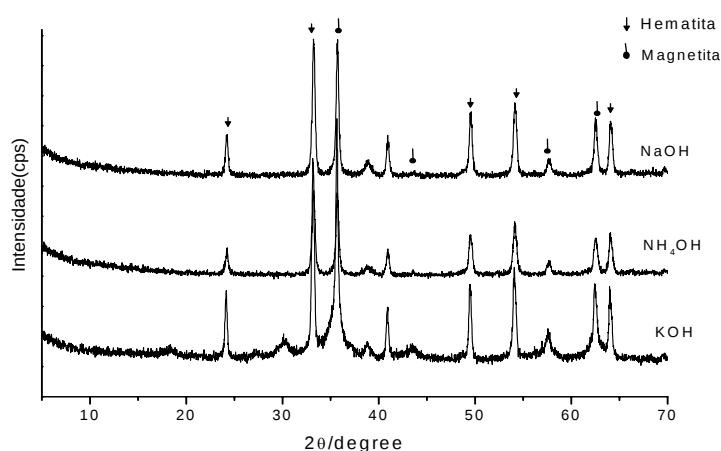


Figura 1. Diagramas de difração de raios-x para precursores obtidos com diferentes agentes coprecipitantes e iguais condições de sínteses, calcinados a T= 500°C.

Utilizando carbonato como agente precipitante, observou-se que a velocidade de filtração, foi intensificada sendo significativamente menor em comparação com os precipitados obtidos com os outros agentes. O material obtido, na ausência de carbonato resultou num precipitado finamente dividido, de acordo com o reportado por Reichle, W (1985). Os espectros da região do IV dos precursores das amostras sintetizadas, apresentaram bandas em comprimentos de onda semelhantes, Sobrinho *et. al* (2007). Na região de 3700 a 3250 cm⁻¹ apresentaram uma banda larga, característica das ligações O-H da H₂O provavelmente em ligação por ponte de hidrogênio. A presença das espécies nitrato ficou evidenciada, na forma de (NO₂) mediante a formação de uma banda na região de 1500 – 1600 cm⁻¹ e a formação de um pequeno ombro na região de 1385 cm⁻¹, Cotton (1967), mais evidente na amostra obtida com carbonato de amônio. Já na região de 800 – 200 cm⁻¹ apresentou-se a formação de um grupo de bandas, características do estiramento das ligações Fe-O em hidróxidos de ferro, Schwertmann U., (1973).

A determinação da composição metálica das amostras Fe/Cu foi realizada através do método de EDX, mediante análise quali-quantitativo utilizando parâmetros fundamentais. Os resultados obtidos apresentam incorporação do material dentro do intervalo de erro esperado. Para as amostras preparadas com KOH foi detectado o potássio na sua composição, proveniente do agente precipitante incorporado ao material. Para a amostra com a composição Fe/Cu/Co a determinação analítica dos cátions presentes na água de lavagem indica perda do metal, Co, devido ao pH obtido no momento da síntese. Isto, encontra-se em concordância com os baixos valores obtidos de área superficial específica e de metal incorporado no material.

Tabela 1. Composição metálica dos catalisadores determinados por EDX

Amostra	Fe (%)	Cu (%)	Cr(%)	Outros	
RD01 (Fe/Cu - NaOH)	82.9	17.0	-		
RD02 (Fe/Cu – NH ₄ OH)	84.2	15.4	-		
RD03 (Fe/Cu – KOH)	76.7	19.0	-	K (%)	4.22
RD05 (Fe/Cu/Co– KOH)	83.4	7.3	-	Co (%)	0.99
				K (%)	4.05
Comercial 1(Fe/Cr)	91.4	-	8.5 %	Sc (%)	0.06
Comercial 2(Fe/Cr/Cu)	89.1	1.5	9.2%	Os (%)	0.11

Na presença de alumínio o catalisador Fe/Cu/Al apresenta uma área superficial elevada em relação aos outros materiais preparados e aos catalisadores comerciais estudados. Este fato já tinha sido observado por Rangel (1999), a este fenômeno é atribuído à resistência dos catalisadores contendo alumínio a sofrer um processo de sinterização, segundo a literatura, os compostos de alumínio apresentam uma maior inércia em relação aos de ferro e cobre, Souza (1993) agindo como um espaçador da estrutura. A precipitação da amostra contendo cobalto como segundo cátion dopante apresentou baixa eficiência conforme evidenciado nos baixos valores de área superficial específica e teor de cobalto na composição obtida por EDX. O catalisador Fe/Cu/Ce apresentou área superficial próximo aos catalisadores comerciais ($S_{BET} > 50 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabela 2. Análise textural dos catalisadores determinados por fisissorção de nitrogênio

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_P^a (cm ³ /g)	d_p^a (Å)
RD01 (Fe/Cu)	265,6	0,2018	30,4
RD04 (Fe/Cu/Al)	161,2	0,2026	50,3
RD05 (Fe/Cu/Co)	2,9	0,0076	104,1
RD06 (Fe/Cu/Mg)	27,6	0,0733	106,2
RD07 (Fe/Cu/Ce)	55,4	0,1640	118,4
Comercial 1 (Fe/Cr)	63,4	0,2889	182,4
Comercial 2 (Fe/Cr/Cu)	79,3	0,2297	115,9

^a Volume de poros e diâmetro de poros determinado pelo método BET

Segundo a literatura os óxidos de ferro perdem a água adsorvida em temperaturas características entre 100 - 200 °C. O OH estrutural é expelido sobre uma escala de temperatura mais larga de 250-400°C pela reação de desidroxilação: $2\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Os picos endotérmicos obtidos com a análise diferencial resultam da liberação da água adsorvida ou estrutural, visto que os picos exotérmicos vêm das transformações de fase ou da recristalização de cristais menores, U.Schwertmann (2000).

As curvas de ATD-ATG, Figura 2, evidenciaram que os precursores sintetizados apresentaram um pico endotérmico em temperaturas inferiores a 200°C atribuído a perda água confirmada pela perda de massa na mesma faixa de temperatura. Em todas as amostras esse pico aparece desdobrado indicando alteração da cinética de dessorção dos materiais voláteis. Na amostra contendo cobalto o pico de dessorção apresenta intensidade menor comprovando a formação de material com baixa área superficial. A perda de OH estrutural é evidenciada pela perda de massa a temperaturas inferiores a 400°C para todas as amostras analisadas.

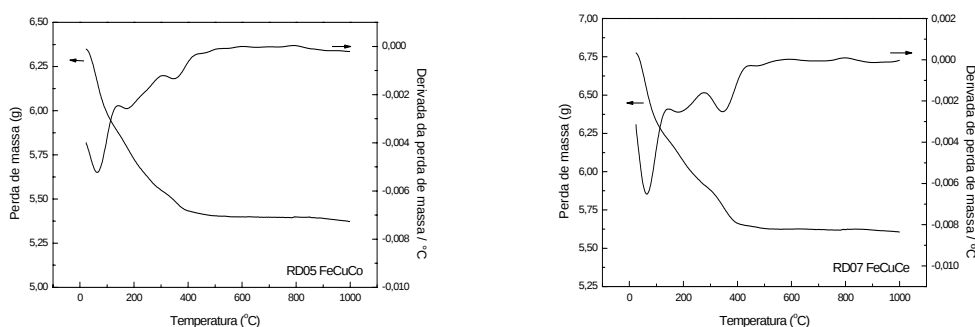


Figura 2. Curvas de ATD-ATG para os precursores Fe-Cu-Co e Fe-Cu-Ce.

Tabela 3. Conversão dos catalisadores para a reação de HTS. Tr: 450 °C

Amostra	% CO	%CO ₂
RD04 (Fe/Cu/Al)	21	-
Comercial 1(Fe/Cr)	60	46
Comercial 2(Fe/Cr/Cu)	67	53

Na tabela 3, estão apresentados os resultados parciais de atividade catalítica. Os resultados foram obtidos com amostras ativadas com a mistura reacional, CO₂, O₂, CO e N₂ balanço, sendo a razão molar do CO/CO₂ de 0,67. As conversões obtidas para os catalisadores comerciais ficaram perto do equilíbrio da reação, nas condições utilizadas, os valores obtidos de conversão do CO indica a presença de reações em paralelo. Foi detectado, no condensado dos efluentes do reator, a presença de metanol. Estudos posteriores, poderão avaliar melhor este fato.

5. CONCLUSÃO

Foi observada a obtenção de precursores dos catalisadores de Fe-Cu na sua forma estrutural Hematita, dentro dos parâmetros estudados. A presença desta fase foi favorecida mediante a obtenção de modificação na síntese do material. Com a variação do agente precipitante foram obtidos materiais com características texturais diferentes. O método utilizado para a lavagem do material apresentou-se como um método prematuro para avaliação da incorporação do material.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio MCT/FINEP/CTPetro-Redes N-NE 2004, CNPq, PETROBRAS, FAPESP e ao Departamento de Engenharia e Arquitetura da UNIFACS por possibilitarem a execução deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- ARGOLO F., PERGENTINO O., DOS SANTOS I., MONTOYA-URBINA M., MASCARENHAS A., SOBRINHO E., ANDRADE H., Novas rotas de preparação para catalisadores CuAl_{0,2}Fe_{1,8}O₄ empregados na reação de deslocamento do gás d'água em altas temperaturas (HTS). CBCAT. Submitted 2007
- QUADRO E.B., DIAS R. M., AMORIM A.M., AND RANGEL M.C., Chromium and Copper-doped Magnetite catalysts for the High Temperature Shift Reaction., **J. Braz. Chem. Soc.** , v. 10, No. 1, 51-59, 1999.
- NATESAKHAWAT S., WANG X, ZHANG L., OZKAN U., Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction., **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 260 p.82–94, 2006
- BOSCH C., WILD W., Canadian **Patent** 153 p. 379, 1914
- ADREEV, A., IDAKIEV, MIHAJLOVA, V. D., SHOPOV, D., Iron-Based catalysts for the water-gas shift reaction promoted by first-row transition metal oxides. **Applied Catalysis.**, 22, 385-387, 1986
- ERTL, G., KNOZINGER, H. AND WEITKAMP, J./ Eds. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Vol. 4; Wiley-VCH, p. 1831-1843, 1997
- CAMPBELL, J. S.; CRAVEN, P.; YOUNG, P. W.; Catalyst Handbook; **Removal of Carbon Monoxide** in: Catalyst Handbook, Wolfe Scientific Books; London, p. 97, 1970
- CHINCHEN, G. C., LOGAN, R. H., SPENCER, M.S., Water-gas shift reaction over an iron oxide/chromium oxide catalyst. II: Stability of activity. **Applied Catalysis**. 12, 89-96, 1984
- TOPSOE H, BOUDART M., MOSSBAUER Spectroscopy of CO shift catalysts promoted with Lead. **Journal of Catalysis.**, 31, 346-359, 1973
- RANGEL, M.C.; SASSAKI, R.M.; GALEMBECK, F.; **Chem. Lett.** , v,33, 237,1995
- ROBBINS, M., WERTHEIM, G. K., SHERWOOD, R. C., BUCHANAN, D. N. E., Magnetic properties and site distributions in the system FeCr₂O₄-Fe₃O₄(Fe²⁺Cr_{2-x}Fe_x³⁺O₄) **J. Phys. Chem. Solids** 717-729, 1971

- REICHLER, W., Catalytic Reactions by thermally activated, synthetic, Anionic Clay Minerals. **Journal of Catalysis**, 94, 547-557, 1985
- U. SCHWERTMANN, R. M. CORNELL Iron Oxides in the Laboratory., Preparation and Characterization, Wiley-Vch, New York, 2000.
- SOBRINHO E., ANDRADE M. H., MONTOYA-URBINA M., SANTANA D., REBOUÇAS A F., PERGENTINO S. O. Síntese e Caracterização de Catalisadores para reações de Water Shift em altas temperaturas, RECAT, Aracaju, Sergipe, 2-8 Agosto, 2006
- SOBRINHO E., MONTOYA-URBINA M., SANTANA D., NONATO R., KOBAYASHI. Preparação e caracterização de materiais catalíticos baseados em metais de transição mediante o processo de coprecipitação. 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Submitted, 2007
- COTTON, F. A Advanced Inorganic Chemistry, 2^a. ed., 1967
- SCHWERTMANN U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. Can. J. Soil Sci., 53:244-246, 1973.
- CARNEIRO, A. G. RANGEL, M. C., Influência do Cobre na formação e estabilidade da fase ativa em catalisadores de HTS, UFBA, 1999
- SOUZA, J. T. Avaliação de catalisadores de HTS dopados com cromo e alumínio. UFBA, 1993

Effect of agent precipitant in the properties of Fe-Cu catalysts for HTS reaction

The HTS (High Temperature Shift), reaction of conversion of carbon monoxide in carbon dioxide using catalytic oxidation with water vapor, normally, in 350-450 °C, is an essential stage to take advantage of the monoxide generated in gaseous chains proceeding from the reform of the natural gas or naftas, and to increase the production of hydrogen with high pureness destined to the units of HDS of NAFTA, diesel and QAV, ammonia and other composites. The catalysts industrially used come from iron oxides in the hematite form. The active phase is produced by the reduction (in situ) of the catalyst with the transformation of the hematite in magnetite. During years, the effect of the addition of promoters like Cu, Cr in addition of Ag, Pb, Hg, Al, Mg, Ba, B, K, Li, Mn, Na, Ni, Pt, Th, V, Si in the catalytic activity of iron oxides to HTS reaction had been studied. The copper has been considered, for some authors, as an important promoter for iron oxides, because it increases the magnetite's activity in relation to the reaction. This metal is found in the last generation of industrial catalysts presenting more good catalytic performance, facilitating the formation of the active phase and increasing the resistance of the catalyst to deactivation for destruction of the active phase through of the reduction of the magnetite the metallic iron, that can catalyze reactions undesirable, as the highly exothermic reaction between the carbon monoxide and the hydrogen to form methane. In this work, in addition to studying the effect of the precipitant agent under some of the physical properties of the catalyst, is treated to evaluate the catalytic behavior front the reaction of HTS of the catalysts iron-copper oxides. Syntheses of samples with constant composition Fe/Cu had been carried through using the method of the coprecipitation with different precipitants agents, keeping the same conditions of thermal treatment.

All the samples had been characterized by different physicochemical techniques: X-ray Diffraction (DRX), X-ray fluorescence spectrometry, termogravimetric analysis and Surface Area measurement. The catalysts had been evaluated in the HTS reaction, using a microcatalytic test in a reactor with fixed stream bed, operating under industrial conditions.

HTS, coprecipitation, CO, catalysts.

“Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo”