Métodos e Montagem Experimentais

4.1 Ferramentas de caracterização de fluidos

Duas equações são responsáveis por descrever o comportamento mecânico dos materiais envolvidos no problema de deslocamento de fluidos: a equação constitutiva do material (por exemplo, eq.(2-35)) e a equação constitutiva da interface entre os fluidos (por exemplo, eq.(2-14)). Para que a equação constitutiva do material seja bem definida, é imperativo que se determinem as funções materiais que caracterizam o fluido. Da mesma forma, para que a equação constitutiva da interface seja bem determinada, é necessário obter a tensão que surge do contato entre o par de fluidos de interesse.

Para caracterizar reologicamente um fluido Newtoniano, basta que se determine seu único parâmetro material: a viscosidade do fluido, que para as mesmas condições de pressão e temperatura independe do tipo de escoamento e apresenta sempre o mesmo valor. Entretanto, além da viscosidade de cisalhamento, fluidos viscoelásticos exibem propriedades reológicas que só podem ser bem representadas através de outras funções materiais, tais como viscosidade extensional e primeira e segunda diferenças de tensão normal. Para obter tais funções materiais, submetem-se os fluidos a dois tipos principais de escoamento: escoamento de cisalhamento, de onde se obtêm medidas viscométricas; e escoamento livre de cisalhamento, de onde se obtêm medidas extensionais.

Na análise teórica dessas funções materiais geralmente se supõe que os escoamentos são homogêneos, e a partir dessa hipótese dão-se definições das funções materiais em termos das tensões uniformes geradas no fluido. No laboratório, freqüentemente não se obtêm escoamentos homogêneos, nem se medem diretamente as funções materiais. Ao invés disso, medem-se forças e torques exercidos em peças de equipamentos, taxas de rotação em eixos, vazões volumétricas, etc. Portanto, necessita-se relacionar essas grandezas mensuráveis com as funções materiais desejadas.

Finalmente, devem-se realizar testes tensiométricos para caracterizar os fluidos quanto à tensão superficial que apresentam na interface de contato.

Para os testes viscométricos e extensionais utilizamos um reômetro rotacional e um dispositivo de "capillary thinning", respectivamente. Para os testes de tensão superficial, utilizamos um tensiômetro de anel. Abaixo segue uma breve descrição desses equipamentos bem como de seu princípio de funcionamento.

4.1.1 Tensiômetro de anel - testes de tensão superficial

Para medir a tensão superficial na interface entre um par de fluidos, pode-se utilizar um tensiômetro de anel. É importante que este equipamento possua um banho termostático a fim de garantir estabilidade da temperatura durante as medições. A fig.(4.1) mostra o diagrama esquemático de um tensiômetro de anel.

Primeiramente, deve-se preencher o cadinho com o líquido do par que possui maior massa específica (líquido 1). Em seguida, deve-se mergulhar o anel medidor neste líquido. Se o interesse é medir a tensão superficial entre este líquido e o ar atmosférico, pode-se imediatamente iniciar o procedimento de medição. No entanto, se o interesse é medir a tensão superficial entre o líquido 1 e um outro de massa específica menor (líquido 2), deve-se despejar cuidadosamante o segundo líquido no cadinho a fim de formar uma interface suave entre os líquidos.

Então, o conjunto cadinho, par de líquidos e anel deve permanecer em repouso até que a temperatura se estabilize, quando só então se recomenda



Figura 4.1: Esboço do tensiômetro de anel.

o início da medição. A haste que suporta o anel conecta-se a um transdutor de força (não mostrado na fig.(4.1)), enquanto que o cadinho é suportado por uma base que está livre para se deslocar verticalmente. O início da medição se dá pelo deslocamento desta base para baixo. Finalmente, a tensão superficial na interface é anotada como sendo a máxima tensão registrada pelo transdutor de força até o rompimento da interface.

No trabalho presente, mediu-se a tensão interfacial entre o líquido em questão e o ar atmosférico.

4.1.2 Viscosímetro - testes de viscosidade

Viscosímetros são dispositivos convenientes quando se deseja medir a viscosidade de um líquido a uma taxa de cisalhamento constante. A fig.(4.2) mostra o diagrama esquemático de um viscosímetro do tipo Cannon-Fenske.

Para introduzir a amostra no viscosímetro, invertemos o mesmo, imergimos o tubo A no líquido e aplicamos uma pressão de vácuo no ramo I,



Figura 4.2: Viscosímetro utilizado.

causando uma subida do líquido até a linha E. Então, viramos o viscosímetro novamente. Como a viscosidade varia significativamente com a temperatura, é importante que o viscosímetro seja imerso em um banho termostático. Devemos esperar algum tempo (pelo menos dez minutos) a fim de garantir que a amostra atingiu a temperatura do banho, bem como que todas as bolhas de ar foram segregadas. Também é importante certificarmo-nos de que os ramos A e I sejam posicionados verticalmente.

Aplicamos, então, uma sucção ao tubo A trazendo a amostra até o bulbo B, um pouco acima da marca C. Quando o fluido é Newtoniano, esta distância acima da marca C é indiferente. No caso de fluidos elásticos de viscosidade de cisalhamento constante (fluidos de Boger), é importante elevar todas as amostras até uma mesma distância em particular, evitando assim que as tensões elásticas experimentadas pelos diferentes líquidos no processo de sucção sejam diferentes, minimizando as diferenças nas condições iniciais de medição.

O tempo de escoamento é medido permitindo que a amostra escoe livremente (pela ação da gravidade) através da marca C, medindo o intervalo de tempo da passagem do menisco entre C e E. A viscosidade cinemática é calculada pela multiplicação do tempo de escoamento pela constante do viscosímetro.

4.1.3 Reômetro rotacional - testes viscométricos

As medições viscométricas geralmente estão relacionadas com a aplicação de uma força, F, ou de uma velocidade, V, a uma superfície em contato com um fluido de teste. A fig.(4.3) mostra exemplos de geometrias usadas para este propósito, como placas paralelas (a), montagens de cone e placa (b) e cilindros concêntricos (c e d).



Figura 4.3: Exemplos de geometrias usadas em um reômetro rotacional.

A meta é converter a força aplicada em uma tensão de cisalhamento τ , e converter a velocidade aplicada em uma taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$. Isto é feito utilizando-se constantes geométricas, e é avaliado em um ponto de referência padrão, tal como na parede de um cilindro interno ou na borda de uma montagem de cone e placa. Então, de posse da tensão de cisalhamento imposta, τ , e da taxa de cisalhamento medida, $\dot{\gamma}$, podem-se obter a viscosidade de cisalhamento e os coeficientes das primeira e segunda diferenças de tensão normal, respectivamente:

$$\eta = \frac{\tau_{12}}{\dot{\gamma}};\tag{4-1}$$

$$\psi_1 = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{\dot{\gamma}^2};\tag{4-2}$$

$$\psi_2 = \frac{\tau_{22} - \tau_{33}}{\dot{\gamma}^2}.$$
(4-3)

Em geometrias simples, tais como a montagem de cone e placa e geometrias de cilindros concêntricos de espaçamento pequeno entre os cilindros, a taxa de cisalhamento e, portanto, a tensão de cisalhamento, são as mesmas em qualquer lugar do fluido.

4.1.4 "Capillary thinning device"

O comportamento mecânico de um líquido em escoamentos de cisalhamento é atualmente bem caracterizado por reômetros viscométricos. No entanto, o mesmo grau de segurança não se encontra quando tentamos caracterizar um líquido em escoamentos extensionais.

De todos os dispositivos encontrados na literatura para caracterizar um líquido quanto à extensão, destacamos o "capillary thinning device". Este dispositivo provê uma abordagem de baixo custo a medições de propriedades efetivamente extensionais, podendo tais testes serem realizados com soluções poliméricas de baixa viscosidade. Pelo monitoramento da dinâmica de afinamento do filamento de um líquido seguida de uma deformação extensional curta e rápida, podemos obter informações sobre o espectro de tempo de relaxação, a extensão do comportamento não Newtoniano e o tempo até o rompimento do filamento de líquido. Este último parâmetro é de importância particular em aplicações de processos contínuos envolvendo superfícies livres, tais como aplicação de spray/atomização, impressão a jato de tinta e escoamentos de revestimento.

A teoria de afinamento capilar dos filamentos de líquidos foi largamente discutida por Entov e Hinch [16], e mais recentemente por Kolte e Szabo [29] e por McKinley e Tripathi [33]. Diferentemente de reômetros extensionais convencionais, que impõem uma história de velocidade cuidadosamente prescrita ao fluido, um reômetro do tipo "capillary thinning device" impõe um rápido degrau de deformação axial de magnitude prescrita para induzir uma forma estaticamente instável e assim permitir que o "pescoço" da amostra relaxe e afine sob a ação de forças capilares. Algumas imagens mostrando a evolução no tempo do filamento de líquido formado por um óleo Newtoniano (de viscosidade constante) e uma solução polimérica diluída (PEG+PEO) são mostradas na fig.(4.4).

Durante o processo de relaxação e afinamento, supõe-se que o perfil do filamento não apresenta muitas variações na forma, de modo que a dinâmica pode ser caracterizada pela medição da evolução no tempo de um único



Figura 4.4: Afinamento e quebra de líquidos Newtoniano e viscoelástico.

ponto. Usando um micrômetro a laser, o dispositivo monitora o diâmetro do filamento no ponto médio em função do tempo, $D_{med}(t)$. As formas características da evolução do $D_{med}(t)$ para cada fluido são claramente diferentes e contém em si informação sobre as propriedades materiais dos fluidos de teste.

A evolução do perfil do ponto médio é governada por um balanço de forças no filamento do fluido. Este pode ser escrito compactamente como (Yarin, [44]; Renardy [38]):

$$3\eta_{s}\left\{-\frac{2}{D_{med}}\frac{dD_{med}}{dt}\right\} = \frac{F_{z}}{\pi(D_{med}/2)^{2}} - [\tau_{zz} - \tau_{rr}] - \frac{\sigma}{(D_{med}/2)}$$
(4-4)

em que σ é a tensão superficial do fluido, F_z é a tração atuando nas extremidades, η_s é a viscosidade de cisalhamento do solvente e $[\tau_{zz} - \tau_{rr}]$ representa a contribuição não Newtoniana para a diferença de tensão normal total no fluido. Este último termo depende do modelo, e a solução resultante da equação diferencial depende de como a contribuição polimérica para a tensão varia com a taxa de deformação. Particularmente, para o "Upper Convected Maxwell model", temos:

$$D_{med}(t) = D_0 \left(\frac{GD_0}{\sigma}\right)^{1/3} exp\left(-\frac{t}{3\lambda_c}\right), \qquad (4-5)$$

(regressão para $\lambda_c, G/\sigma$). Ou seja, para um fluido elástico um balanço de tensão elástica e pressão de capilaridade mostra que o diâmetro decresce exponencialmente no tempo com uma taxa de decaimento dada por $(3\lambda_c)^{-1}$, em que λ_c é o tempo de relaxação característico do fluido.



Figura 4.5: Dispositivo de afinamento do capilar.

A fig.(4.5) apresenta um diagrama esquemático do "capillary thinning device" desenvolvido no departamento de mecânica da PUC-Rio. Aqui, (a) representa o servo-mecanismo responsável pelo afastamento das bases (b) e (c), às quais está conectado o filamento de líquido. Em (d) representamos a haste inferior de suporte do filamento, que por sua vez está apoiada sobre uma base maior em (e). Em (f) e em (g) vemos os terminais emissor e receptador do plano de luz (micrômetro laser) responsável pela medição da espessura do filamento. E em (h) representamos a câmera utilizada para registrar o fenômeno de afinamento do filamento de líquido.

4.2 Montagem experimental e procedimentos



A fig.(4.6) mostra a montagem experimental.

Figura 4.6: Montagem experimental.

Ar pressurizado foi utilizado para deslocar o líquido no interior do tubo capilar. Uma válvula de agulha foi instalada na saída para garantir que a maior parte da perda de carga estaria naquele local e, conseqüentemente, a velocidade da bolha permaneceria constante durante a duração do experimento. O tubo capilar possuía um diâmetro interno de 3 mm, e foi colocado dentro de uma caixa transparente preenchida com glicerina para minimizar refrações indesejadas e distorções na imagem nos experimentos de visualização do escoamento. A espessura de filme líquido depositado na parede do capilar pode ser medida de duas formas:

(1) Pela espessura do filme líquido medida diretamente das imagens dos experimentos de visualização. Sua expressão é dada pela eq.(1-1). Uma amostra é apresentada na fig.(4.6).

(2) Pela coleta do líquido deslocado em um beaker e medição da massa em uma balança de precisão. Sua expressão é dada pela eq.(1-2). A espessura do filme líquido medida com base nos raios da bolha e do capilar pressupõe que a bolha esteja perfeitamente simétrica no interior do tubo. Isto é tão menos verdade quanto menor é a velocidade da bolha (menores números de capilaridade). Esse fato acrescenta muitas incertezas nas medições para uma relativamente longa faixa de Ca, de modo que optamos por calcular a espessura do filme líquido pelo método baseado na velocidade da bolha (eq.(1-2)).

O experimento foi realizado para diferentes velocidades da bolha, controladas pela pressão do ar, com diferentes soluções poliméricas diluídas de alto peso molecular (PEO) em uma solução de baixo peso molecular (PEG) em água.

4.2.1 Função dos componentes da montagem experimental

(1) Reservatórios de fluidos

A montagem experimental possuía dois reservatórios em formato cilíndrico. Estes reservatórios tinham como função armazenar os fluidos envolvidos no escoamento de deslocamento, ou seja, um dos reservatórios era preenchido com o líquido a ser deslocado e o outro era preenchido com ar. Para facilitar o processo de deslocamento, ambos os reservatórios eram preenchidos com ar comprimido, quando conveniente, cujo abastecimento provinha da rede interna de ar comprimido do laboratório. Para controle da quantidade e pressão do ar dentro dos reservatórios, os mesmos possuíam duas tampas com um conjunto de válvula de admissão, válvula de escape e manômetro. Outro conjunto de válvulas estava posicionado na parte inferior dos reservatórios a fim de controlar a vazão e transportar os fluidos através das mangueiras condutoras.

(2) Mangueiras

Os fluidos na montagem experimental eram transportados através de três mangueiras. A mangueira que saía do reservatório com ar comprimido era conectada diretamente ao tubo capilar. Uma segunda mangueira conectava o reservatório com líquido e um conjunto de válvulas de controle de



Figura 4.7: Reservatório de fluidos.

vazão, e a terceira mangueira saía desse conjunto de válvulas e se conectava à outra extremidade do tubo capilar. As mangueiras que se conectavam diretamente ao tubo capilar precisavam atender a duas condições: rigidez suficiente para não se tornarem câmaras complacentes após a pressurização do circuito, e flexibilidade suficiente para não causarem torque demasiado no capilar de vidro. Por não precisar obedecer a essas restrições, a mangueira que conectava o reservatório de líquido e o conjunto de válvulas era bem mais flexível do que as outras duas.

(3) Conexões com o tubo capilar

As mangueiras rígidas e os tubos capilares eram conectados por meio de uma luva feita com uma mangueira mais flexível. As luvas eram presas às magueiras rígidas por meio de braçadeiras metálicas. Durante o procedimento experimental, apenas uma das extremidades (a que admitia ar comprimido) precisava ser manipulada com freqüência. A essa extremidade conectou-se um anel metálico de fácil operação (evitando maiores torques nesta extremidade nos processos de conexão-desconexão), enquanto que a outra extremidade recebeu, também, uma braçadeira metálica cuidadosamente acoplada no início de cada corrida experimental.

(4) Tubo capilar

O tubo capilar em formato de anel cilíndrico era feito de vidro e possuía



Figura 4.8: Conexões com o tubo capilar.

750 mm de comprimento, 7 mm de diâmetro externo e 2,96 mm de diâmetro interno. Dessas medidas, apenas o diâmetro interno exigia determinação com precisão. Esse diâmetro foi avaliado pela técnica do Laboratório de Caracterização de Fluidos da PUC-Rio, laboratório rastreado pelo INME-TRO, utilizando um método padrão de determinação de volumes internos de tubos capilares. A incerteza apresentada é de 0,01%.

(5) Tanque retangular

A fim de minimizar os efeitos de reflexão e refração da luz difusa incidente sobre o tubo capilar, fez-se este tubo atravessar um tanque fechado, o qual foi completamente preenchido com glicerina antes dos experimentos de visualização. Das seis paredes do tanque, quatro eram de acrílico e duas eram de vidro. As duas paredes de acrílico por onde o tubo de vidro atravessava eram de 190 mm x 190 mm e de 12 mm de espessura. O fundo de acrílico e as costas de acrílico do tanque eram ambas de 560 mm x 190 mm e de 12 mm de espessura.

As paredes de vidro eram ambas de 560 mm x 190 mm e de 6 mm de espessura, e faziam um ângulo de 90° entre si. Elas compunham o topo do tanque, por onde incidia a maior parte da luz difusa, e a frente do tanque, de onde a câmera CCD captava as imagens. Optou-se por utilizar placas de vidro nestas paredes para garantir a melhor visualização possível.

A parede de vidro no topo do tanque era removível, de modo a permitir a manipulação dentro do tanque.

(6) Conjunto de válvulas e agulha de controle

Um conjunto de duas válvulas composto por uma válvula de entrada



Figura 4.9: Tanque retangular usado como câmara de visualização.

e uma de saída, conectadas por um "Tê", facilitou o gerenciamento do escoamento. A válvula de entrada admitia o líquido a ser deslocado vindo do reservatório; um dos ramos do "Tê" transportava esse líquido para o tubo capilar; e a válvula de saída abría-se para a atmosfera permitindo a coleta do líquido deslocado.

O escoamento de deslocamento em um tubo finito é necessariamente um escoamento em regime transiente, dado que a resistência ao escoamento diminui à medida que o fluido é expulso do capilar. Uma forma de minimizar a aceleração do par de fluidos dentro do tubo capilar é aumentar a perda de carga como um todo. Assim, após o teste com várias agulhas de diferentes comprimentos e diâmetros, escolhemos uma agulha de 80 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro interno para ser acoplada à válvula de abertura para a atmosfera, a fim de concentrar a maior parte da perda de carga.

Corridas preliminares atestaram para a velocidade da bolha uma diferença de aproximadamente 8% entre o início e o final do tubo capilar, diferença esta também observada nos experimentos de Huzyak e Koelling [27].

(7) Balança

A massa de líquido deslocado era coletada dentro de um copo apoiado sobre o prato de uma balança eletrônica, de precisão de centésimo de grama. A leitura em tempo real da massa coletada no mostrador da balança



Figura 4.10: Conjunto de válvulas e agulha de controle.

permitiu minimizar bastante a incerteza na medição da massa em relação aos outros métodos tentados.



Figura 4.11: Balança de precisão.

(8) Cronômetro

Marcações com caneta-pincel foram feitas no tubo capilar a fim de caracterizar trechos de comprimento constante. À velocidade da bolha atribuiu-se a razão entre esses comprimentos e o intervalo de tempo para a ponta da bolha percorrê-los. Um cronômetro de precisão de centésimo de segundo foi utilizado na medição do tempo de percurso. A fim de minimizar a incerteza na medição da velocidade, as listras marcadas na parede do tubo com o intuito de delimitar os trechos a serem percorridos pela bolha tinham espessura correspondente a 1% do comprimento inteiro do trecho (por exemplo, para um trecho de 100 mm, as listras possuíam no máximo 1 mm).

(9) Câmera CCD

As imagens da interface da bolha no escoamento foram registradas por uma câmera CCD de correlação cruzada, modelo 60040 fabricada pela **TSI**, montada ortogonalmente ao tubo. A câmera tem uma resolução espacial de 640 x 480 pixels e uma taxa de quadros fixa de 30 quadros por segundo. A câmera foi equipada com uma lente de zoom de 18-108 mm. As imagens foram digitalizadas por um captador de quadros (frame grabber) modelo 6157 fabricado pela **TSI**, rodando em um computador Pentium 150 MHz.



Figura 4.12: Câmera CCD.

(10) Estrutura de suporte do experimento

Todo o conjunto de capilar de vidro mais tanque retangular foi montado tendo como base de apoio uma estrutura metálica convenientemente perfilada para permitir uma diversidade de montagens por meio do aparafusamento de suas partes. A rigidez da estrutura conferiu um sólido alicerce para o experimento. Esta estrutura metálica, por sua vez, estava aparafusada a quatro pés de borracha posicionados cuidadosamente a fim de distribuir o peso da estrutura de forma estável.

4.3 Detalhamento do procedimento experimental

Primeiramente preenchemos o reservatório superior com o líquido de trabalho. Em seguida, por ação da gravidade ou por pressurização do reservatório superior, preenchemos a mangueira que conecta o reservatório superior ao conjunto de válvulas. Neste ponto tomamos o cuidado de purgar todo o ar contido no conjunto de válvulas por meio do seu preenchimento completo com o líquido de trabalho. Em seguida, fechamos a válvula de saída e permitimos que o líquido de trabalho preencha a mangueira que conecta o conjunto de válvulas à extremidade de saída do tubo capilar. Finalmente completamos o circuito preenchendo o tubo capilar até a extremidade de injeção. Tomamos cuidado para fazer com que a interface líquido de trabalho - ar se aproxime ao máximo de um plano vertical na entrada do capilar.

Após certificarmo-nos que o reservatório injetor está despressurizado, conectamos o mesmo à entrada do capilar por meio de outra mangueira. Fechamos a válvula abaixo do reservatório injetor e pressurizamos o mesmo até atingir a pressão desejada. Está pressão controlará a velocidade de deslocamento da bolha.

Certos de que os procedimentos acima foram seguidos corretamente, liberamos simultaneamente a válvula abaixo do reservatório injetor, agora pressurizado, e a válvula coletora no conjunto de válvulas, aberta para a atmosfera. A bolha de ar começa a deslocar o líquido no interior do capilar, e cronometramos a passagem da interface entre as várias listras igualmente espaçadas e previamente inscritas no tubo capilar. Isto nos permitirá calcular a velocidade da bolha. O líquido deslocado é coletado em um copo sobre uma balança de precisão, e o valor da massa é lido diretamente no visor da balança. A diferença de massas registrada no mesmo trecho escolhido para medir a velocidade da bolha permitirá calcular a velocidade média do escoamento longe da interface.

Nos experimentos com visualizações, a câmera CCD posicionada sobre um certo trecho é disparada quando a bolha passa pelo mesmo, e a imagem é armazenada para posterior análise da forma da interface. Feitas essas medições, despressurizamos o reservatório injetor bem como fechamos a válvula coletora. Em seguida, novamente por ação da gravidade ou por pressurização do reservatório superior, voltamos a preencher o tubo capilar com o líquido de trabalho, a princípio sem desconectar a mangueira na entrada. No entanto, se bolhas menores colapsarem dentro do capilar, desconectamos o mesmo do reservatório injetor e purgamos todo o ar. Após reconetar a mangueira, variamos o nível de pressão no reservatório injetor e realizamos novo experimento.

Ao final do levantamento de dados de interesse com um líquido de trabalho, reservatórios, mangueiras, válvulas, tanque retangular e tubo capilar são retirados do circuito e lavados a fim de iniciar nova seqüência de experimentos com outro líquido de trabalho.

4.4 Tratamento dos dados

Os dados experimentais de fração mássica de revestimento, m, serão avaliados em diferentes valores de números de capilaridade, Ca, e número de Weissenberg, We.

A fração mássica de revestimento pode ser escrita como:

$$m = 1 - \frac{\overline{U}}{U},\tag{4-6}$$

em que U é a velocidade da ponta da bolha e \overline{U} é a velocidade média da fase deslocada suficientemente distante da ponta da bolha.

A velocidade na ponta da bolha, U, é obtida diretamente da razão entre a distância percorrida pela bolha entre duas listras preferenciais, Δx , e o intervalo de tempo para percorrê-las, Δt . A velocidade média da fase deslocada, \overline{U} , é obtida da definição de vazão mássica:

$$\overline{U} = \frac{M/\Delta t}{\rho \pi R_0^2},\tag{4-7}$$

em que M é a massa coletada durante o intervalo de tempo Δt , ρ é a massa específica do líquido de trabalho e R_0 é o raio interno do tubo capilar.

Por sua vez, $Ca \in We$ são definidos como:

$$Ca = \frac{\eta U}{\sigma}, \qquad We = \lambda \dot{\gamma}_w.$$
 (4-8)

Aqui, η é a viscosidade total da fase líquida, σ é a tensão interfacial entre o gás penetrante invíscido e o líquido deslocado, λ é um tempo de relaxação característico do líquido e $\dot{\gamma}_w = 2U/R_0$ é a taxa de cisalhamento (Newtoniana) na parede, suposta ser característica do processo.