

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DE MgFe_2O_4 NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DOS VAPORES DE PIRÓLISE DO CAROÇO DE AZEITONA VISANDO AUMENTAR A QUALIDADE DO BIO-ÓLEO

AUTORES:

Gabriela Alves Zorzi¹, Tailane Hauschild², Tania Maria Basegio², Luís António da Cruz Tarelho³, Carlos Pérez Bergmann²

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC)/Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ²Departamento de Materiais (DEMAT)/Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ³Department of Environment and Planning & Centre for Environmental and Marine Studies, University of Aveiro, Portugal

APLICAÇÃO DE MgFe_2O_4 NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DOS VAPORES DE PIRÓLISE DO CAROÇO DE AZEITONA VISANDO AUMENTAR A QUALIDADE DO BIO-ÓLEO

Resumo

Um dos grandes problemas do uso de combustíveis de origem fóssil é sua origem não renovável (finita), além da utilização dos mesmos estar associada a diversos problemas ambientais, como emissão de gases poluentes a atmosfera, contribuindo para o aumento do efeito estufa. Uma das soluções adotadas pelo Brasil para minimizar esta problemática é a adição de um percentual de etanol na gasolina, que resulta em um menor consumo de combustível fóssil e menor impacto ambiental. Entretanto, a matéria-prima para esta aplicação são plantas ou raízes também utilizadas para fins alimentares, o que impulsiona a busca de novas alternativas. Posto isto, objetivando substituir parcialmente o uso de petróleo em refinarias para compostos leves como gasolina e diesel, desponta o bio-óleo, combustível alternativo obtido a partir de processo de pirólise catalítica de biomassa residual, e, portanto, uma solução pautada pela sustentabilidade ambiental. Além disso, o bio-óleo pode ser utilizado diretamente em caldeiras, porém com desafios por características indesejáveis apresentadas por este biocombustível, p.e., elevado conteúdo de água e oxigênio. Devido a estes desafios, neste trabalho emprega-se como catalisador ferrita de magnésio nos vapores de pirólise para aumentar a qualidade do bio-óleo obtido a partir do caroço de azeitona. O catalisador foi obtido, a temperaturas entre 400 °C e 1000 °C em intervalos de 100 °C, pela síntese de combustão em solução deficiente em combustível (30%), utilizando anidrido maleico. Avaliou-se a possibilidade de tratamento térmico posterior nas amostras obtidas a 400 °C. O melhor candidato foi a amostra obtida a 700 °C sem tratamento térmico posterior baseando-se nas análises físico-químicas BET, DRX. Nessa amostra, as técnicas confirmaram a formação de ferrita de magnésio, em única fase, com área superficial específica de 14,27 m²/g, e estimativa do tamanho de cristalito de 32,1 nm. A respeito do bio-óleo obtido houve redução nos rendimentos observados de 57,3% para 41,2% em massa para a pirólise térmica e pirólise catalítica, respectivamente. O conteúdo de água da fração pesada do bio-óleo foi reduzido da pirólise térmica para a pirólise catalítica, passando de 12,2% para 7,3 % em massa, respectivamente. Na fração pesada de bio-óleo houve um aumento de 4,4% no poder calorífico inferior da pirólise catalítica face a pirólise térmica. Resultados estes que demonstraram um ligeiro aumento da qualidade do bio-óleo quando comparado à ausência de aplicação de MgFe_2O_4 .

Palavras-chave: biocombustíveis, caroço de azeitona, pirólise catalítica, ferrita de magnésio.

Abstract

One of the key issues in applying fossil fuels is their non-renewable (finite) sources, in addition to being associated with several environmental problems, such as the emission of polluting gases into the atmosphere, thus contributing to the increase in the greenhouse effect. One of the solutions adopted by Brazil to minimize this problem is the addition of a percentage of ethanol in gasoline, which results in lower consumption of fossil fuels and less environmental impact. However, the raw materials for this application are plants or roots also used for food supply purposes, which drives the search for new alternatives. That said, to partially replace the use of oil in refineries, aiming at lightweight compounds such as gasoline and diesel, bio-oil emerges, an alternative fuel obtained from the catalytic pyrolysis process of residual biomass, and, therefore, a solution guided by environmental sustainability. In addition, bio-oil could be used in an on-site oil boiler, but with challenges due to undesirable characteristics presented by this biofuel, e.g., high water and oxygen content. Due to these challenges, in this work, magnesium ferrite is used as a catalyst in pyrolysis vapors to increase the quality of the bio-oil obtained from the olive pit. The catalyst was obtained, at temperatures between 400 °C and 1000

°C at 100 °C intervals, synthesized in fuel-deficient solution (30%) by solution combustion synthesis using maleic anhydride. The possibility of heat treatment in the samples obtained at 400 °C was evaluated. The best candidate was the sample obtained at 700 °C without heat treatment, based on physical-chemical analysis BET, and XRD. In this sample, the techniques confirmed the formation of single-phase, magnesium ferrite, with a specific surface area of 14.27 m²/g, and the estimated crystallite size was 32.1 nm. The bio-oil yields obtained were 56.9wt% and 41.2wt% for thermal pyrolysis and catalytic pyrolysis, respectively. The water content of the heavy fraction of the bio-oil was reduced from thermal pyrolysis to catalytic pyrolysis, from 12.2% to 7.3% by mass, respectively. In the heavy fraction of bio-oil, there was a 4.4% increase in the lower calorific value of catalytic pyrolysis compared to thermal pyrolysis. These results showed a slight increase in the quality of the bio-oil when compared to the absence of MgFe₂O₄ application.

Keywords: biofuels, olive pit, catalytic pyrolysis, magnesium ferrite.

Introdução

No mundo, em 2019, cerca de 86% da energia utilizada era advinda de fontes não renováveis (IEA, 2021), porém elas são responsáveis por diversos gases com impacto direto no aquecimento global (BHOI *et al.*, 2020). Por essa razão, visar a transição para uma economia mais sustentável depende de alternativas complementares menos agressivas ao meio ambiente que venham a diminuir a dependência de fontes de energia fóssil. Pelo mesmo objetivo, é necessária a independência energética do mercado internacional, dadas as históricas instabilidades de suprimento e variações nos valores praticados pelo mercado (GIMENEZ *et al.*, 2018; SILVA; MIGOT; DA SILVA, 2019). Portanto, propõe-se utilizar fontes primárias com produção descentralizada; bem como, opções economicamente viáveis para substituição e complementaridade desses combustíveis fósseis. A utilização do bio-óleo é uma alternativa, pois sendo utilizado para substituição parcial no refino de combustível líquidos leves alia-se aos seus aspectos positivos como a possibilidade de armazenamento e transporte até os locais onde pode ser utilizado com eficiência, porém precisa melhorar no aspecto econômico e tecnológico para poder ser uma opção viável (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Além da busca por fontes alternativa de combustíveis, a ocupação humana dos mais diversos ambientes do planeta cria a necessidade de gerir os resíduos produzidos, os quais podem ser aproveitados para a geração de energia, visando uma opção ecologicamente correta de utilização, com o sequestro do carbono presente na atmosfera (CHEN; ZHOU; MIAO, 2019). O caroço de azeitona é um resíduo presente em diversos países, estima-se para os próximos anos um grande crescimento na produção de azeitonas no Rio Grande do Sul, já evidenciado pelo aumento da área plantada de oliveiras, consequentemente haverá aumento na geração de resíduos associados a este cultivo. (IBRAOLIVA, 2021).

Neste contexto, a partir da rota termoquímica é possível realizar a decomposição de diferentes tipos de biomassa, incluindo os resíduos agroindustriais. O processo de pirólise rápida deve ser empregado quando o objetivo é produzir o bio-óleo como produto principal, já que ele transforma uma fração maior da biomassa em bio-óleo (BHOI *et al.*, 2020). Além disso, esse processo pode ser complementado com a utilização do craqueamento catalítico a fim de contornar características indesejadas, como acidez e baixa produtividade (ZHANG *et al.*, 2007). No entanto, para garantir a viabilidade econômica é necessária a utilização de catalisadores mais baratos e reutilizáveis. O ferro como elemento abundante e que já apresentou resultados promissores em trabalhos anteriores (ATANDA *et al.*, 2020) foi escolhido como o elemento de pesquisa do presente trabalho, mais especificamente a ferrita de magnésio (MgFe₂O₄), por ser facilmente sintetizada, e ter baixo custo.

Idealmente, objetiva-se encontrar um catalisador que atenda as necessidades, de custo, produtividade e qualidade do bio-óleo obtido, enquanto mantém a eficiência energética por meio do uso racional desse recurso durante o craqueamento de biomassa. Diante deste contexto, este trabalho visa a aplicação de MgFe_2O_4 no craqueamento termoquímico dos vapores de pirólise do caroço de azeitona, objetivando aumentar o poder calorífico do bio-óleo.

Metodologia

A obtenção do catalisador foi realizada pelo método de combustão em solução. Utilizou-se o combustível anidrido maleico ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) e os precursores nitrato de ferro e nitrato de magnésio, sendo a combustão realizada em forno à temperatura de síntese. Utilizaram-se as temperaturas de síntese entre 400°C e 1000°C , em intervalos de 100°C . A mistura é mantida no forno até o final da combustão, o catalisador obtido fica agregado em estruturas frágeis que são fragmentadas em almofariz de quartzo. Posteriormente, as amostras obtidas na menor temperatura (400°C) receberam tratamento térmico posterior de uma hora em um patamar de temperatura, as temperaturas utilizadas foram entre 500°C e 1000°C em intervalos de 100°C . Como o objetivo final é a produção de um vetor energético, é necessário que o uso de energia seja minimizado, portanto as análises das amostras que passaram por tratamento térmico posterior do catalisador precisariam demonstrar evidências substanciais de sua superioridade para ser utilizado.

A caracterização físico-química dos catalisadores produzidos foi realizada por diferentes métodos de caracterização. Neste trabalho estão apresentados a difração de raios X (DRX), utilizada para determinar fases cristalinas do catalisador e o tamanho de cristalito, empregando-se o *software Xpert HighScore Plus* e Equação de Scherrer. E ainda, o Método Branauer-Emmet-Teller (BET) para determinar a área superficial específica. A partir dos resultados de caracterização definiu-se o catalisador, ferrita de magnésio (MgFe_2O_4), com as características mais adequadas para produção de bio-óleo com maior poder calorífico, através da pirólise do caroço de azeitona.

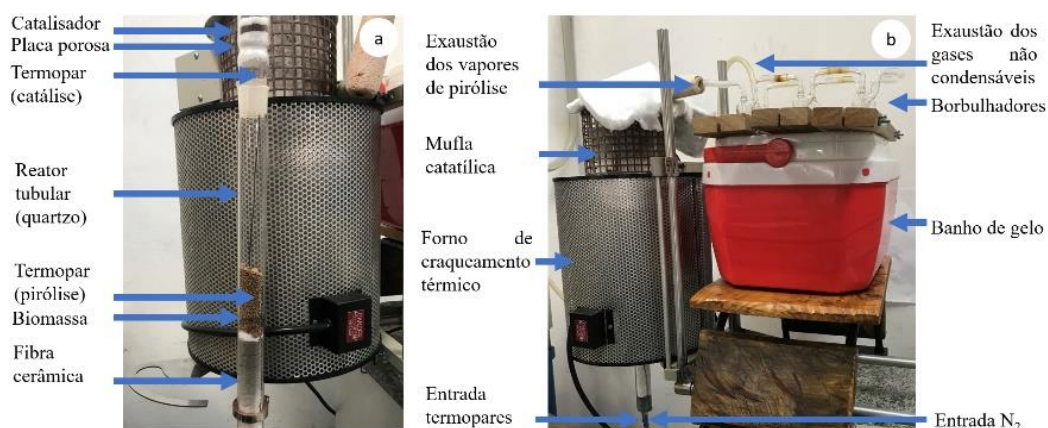


Figura 1 – (a) Montagem do Reator com a utilização de catalisador (b) Sistema de craqueamento térmico e catalítico e sistema de coleta do bio-óleo.

Para os experimentos de pirólise foi utilizado o sistema de pirólise, na Figura 1, e que se encontra detalhado no trabalho intitulado: “Desenvolvimento de um sistema de pirólise térmica e catalítica para a aplicação de novos catalisadores com vistas a melhoria do bio-óleo”, apresentado neste evento. Obteve-se o bio-óleo a partir do caroço de azeitona aplicando as condições operatórias dos ensaios com temperatura de processo de 550°C , taxa de aquecimento de $30^\circ\text{C}/\text{minuto}$, tempo de residência na temperatura de reação de 30 minutos, e um caudal de gás nitrogênio (N_2) de

100 mL_{CNTP}/minuto durante todo o processo. Os experimentos foram realizados em triplicata para os ensaios com a ausência e na presença do catalisador a fim de avaliar sua influência na qualidade e quantidade do bio-óleo produzido.

Pelo desafio de utilizar um catalisador nanoestruturado em forma de pó, uma placa porosa de borosilicato é utilizada no início da mufla catalítica para suportar o catalisador e garantir a separação física entre a biomassa e o catalisador. Para evitar o arraste do catalisador pelos gases de pirólise utilizou-se fibra cerâmica na exaustão.

Foi realizado a gravimetria mássica dos produtos, biochar e bio-óleo. O rendimento de bio-óleo produzido foi obtido a partir da diferença na massa nos borbulhadores após a pirólise. O bio-óleo extraído do primeiro borbulhador foi separado em frações aquosa e pesada, sendo retirado a umidade da fração pesada e submetendo-a às análises de conteúdo de umidade por Karl-Fischer, e análise elementar CHN e O por diferença. A estimativa do Poder Calorífico Superior PCS (MJ/kg) pela (1 (CHANNIWALA; PARIKH, 2002), foi realizada desconsiderando o teor de enxofre (w_S) e as cinzas (w_{CZ}) no bio-óleo (sem água).

$$PCS = 0,3491 \times w_C + 1,1783 \times w_H + 0,1005 \times w_S - 0,10340 \times w_O - 0,0151 \times w_N - 0,0211 \times w_{CZ} \quad (1)$$

onde w_C , w_H , w_O e w_N são a concentração (% em massa) de C, H, O e N, respectivamente, no bio-óleo.

E ainda, estimou-se o Poder Calorífico Inferior (PCI) do bio-óleo tal e qual em MJ/kg, pela (2 (U.S. EPA, 2007).

$$PCI = PCS - 2,5 \times (W + 9H) \quad (2)$$

onde W e H são a % em massa de água e hidrogênio, respectivamente, contidos no combustível.

Resultados e Discussão

A respeito das fases cristalinas obtidas analisou-se as amostras dos possíveis catalisadores, comparando o espectro de DRX das amostras como obtidas, ou seja, as amostras em que não foi realizado tratamento térmico posterior (Figura 2 (a)) e das amostras que receberam tratamento térmico posterior (Figura 2 (b)). Na Figura 2 (a), as amostras obtidas em temperaturas superiores a 800 °C, 900 °C e 1000 °C sem tratamento térmico posterior, apresentaram formação de uma segunda fase (Fe_2O_3), que não era de interesse.

Na Figura 2 (b) o espectro DRX das amostras que foram submetidas a tratamento térmico posterior apresentaram picos em regiões que não correspondem à ferrita de magnésio em todas as amostras, não apresentando fase única, ou seja, também foi formado um composto (Fe_2O_3) que não era de interesse.

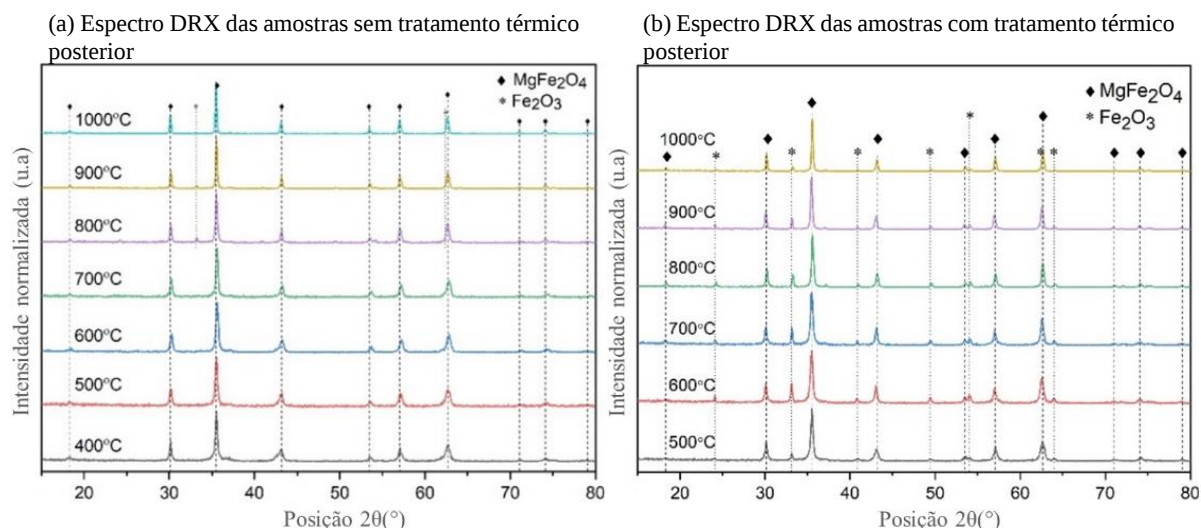


Figura 2 – (a) Espectro DRX das amostras como obtidas (sem tratamento térmico posterior) em pó. (b) Espectro DRX das amostras em pó obtidas a 400 °C e submetidas a tratamento térmico posterior nas temperaturas indicadas.

As áreas superficiais específicas (BET) das amostras de MgFe_2O_4 submetidas a tratamento térmico posterior, quanto das amostras sem tratamento térmico posterior (ver Figura 3), apresentaram tendência de redução de valores com o aumento da temperatura para os dois métodos de síntese. Porém, na amostra obtida a 500 °C, houve um aumento que não é coerente com o perfil observado para os demais resultados, acredita-se que esse resultado tenha sido motivado por um erro experimental, sendo necessário a realização de nova análise dessa amostra. De modo geral, as amostras sem tratamento térmico posterior, obtidas a temperaturas até 700 °C, apresentaram áreas superficiais similares (na ordem de 14 m^2/g) e reduziram significativamente a partir de 800 °C, até o menor valor de 5,69 m^2/g em 1000 °C.

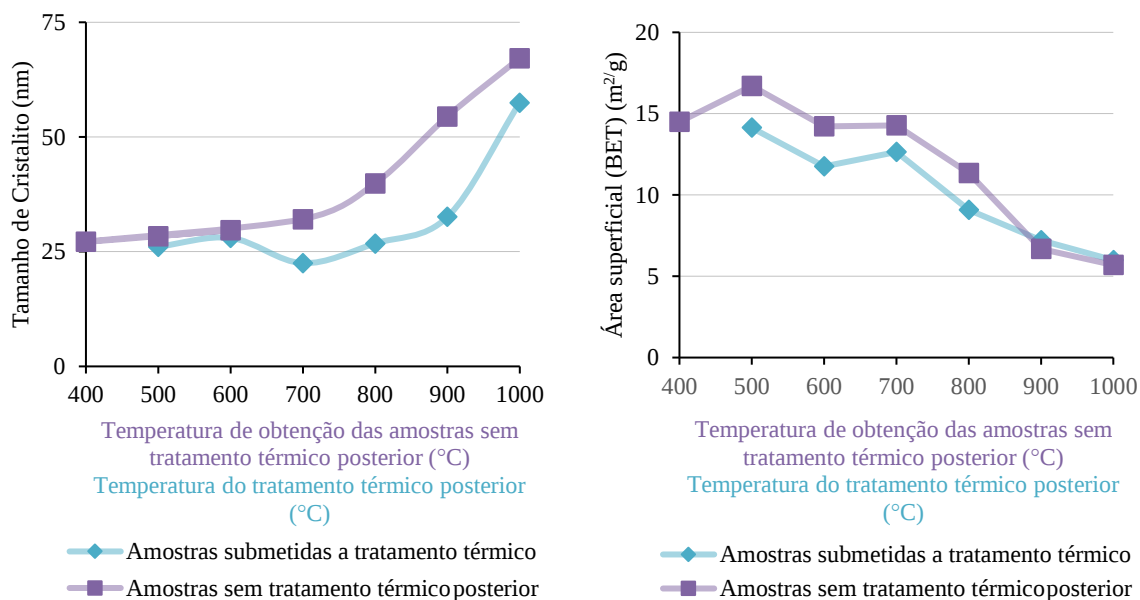


Figura 3 – Tamanho de cristalito e área superficial específica.

Como pode ser visto na Figura 3, em ambas as amostras, com e sem tratamento térmico posterior, ocorreu um aumento do tamanho de cristalito diretamente proporcional ao aumento de

temperatura. A variação mais significativa de tamanho de cristalito foi observada a partir de 700 °C, entretanto todas as amostras apresentaram valores na escala nanométrica (abaixo de 100 nm), característica muito relevante quando se objetiva a aplicação como catalisador.

Considerando a presença de fase indesejada (Fe_2O_3) nas amostras obtidas a altas temperaturas (800 °C, 900 °C e 1000 °C) e em todas as amostras submetidas a tratamento térmico posterior, aliado às características de baixas áreas superficiais específicas nessas temperaturas, essas amostras foram descartadas como possíveis catalisadores. Desta forma, a escolha para uso como catalisador recaiu nas amostras sem tratamento térmico posterior obtidas entre 400 °C e 700 °C. Considerando a pequena variação na área superficial destas amostras, este não foi o critério determinante, levou-se em conta a maior probabilidade de estabilidade térmica da amostra de 700 °C à temperatura de pirólise de 550°C.

Tratando-se do bio-óleo obtido por pirólise térmica (PT) e pirólise catalítica (PC) a maior fração em massa de bio-óleo foi coletado no primeiro frasco de coleta, ver Figura 4. No total de bio-óleo obtido o rendimento apresentou queda de 57,3 % para 41,2 % em massa quando comparada a PC à PT. Apesar de não ser um resultado positivo, a variação do rendimento demonstrou que a aplicação do catalisador influenciou na produção de bio-óleo.

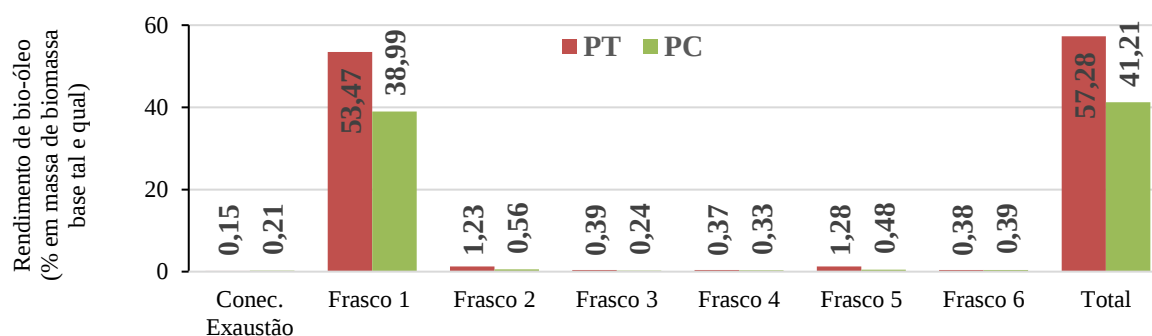


Figura 4 – Rendimento em massa do bio-óleo coletado nos frascos coletores (borbulhadores).

A Figura 5 apresenta o conteúdo de umidade, em massa e porcentagem, contido nas frações aquosa e pesada do bio-óleo obtido por PT e PC. O conteúdo de água da fração pesada do bio-óleo da pirólise catalítica foi de 7,3 %, uma redução significativa quando comparado à pirólise térmica (12,2 %), o que indica um aumento na qualidade do bio-óleo.

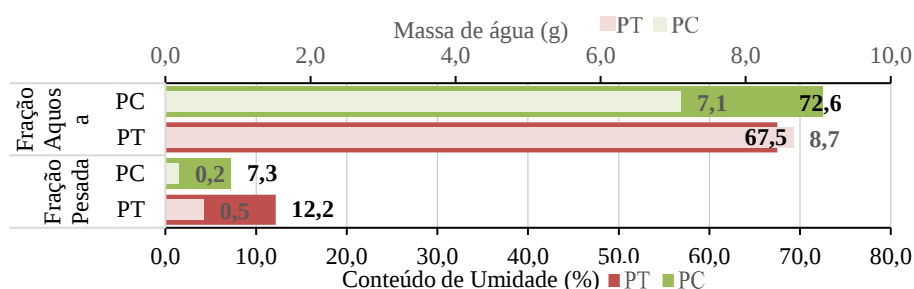


Figura 5 – Conteúdo de umidade (%) e Massa de água (g) nas amostras de bio-óleo.

A análise elementar do bio-óleo demonstrou uma diminuição na concentração de oxigênio, o que é favorável quando se visa a produção de combustíveis (ver Figura 6 (b)). Ressalta-se que apesar dos maiores impactos que a catálise provocou nos resultados de conteúdo de umidade, e rendimento, os resultados da análise elementar e poder calorífico superior e inferior foram bastante semelhantes.

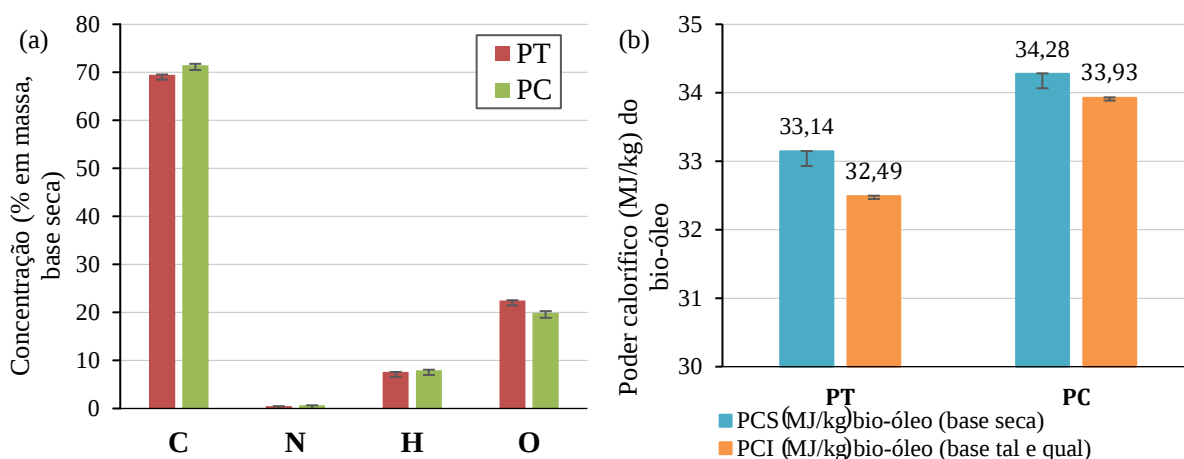


Figura 6 – (a) Análise elementar CNH e O do bio-óleo. (b) PCS e PCI do bio-óleo (MJ/kg)

O PCS da fração pesada do bio-óleo obtido por pirólise catalítica (ver Figura 6 (b)) foi ligeiramente superior ao obtido por pirólise térmica, sendo 34,28 MJ/kg e 33,1 MJ/kg, respectivamente. A maior diferença entre as pirólises foi observada no PCI do bio-óleo, com o resultado da PC 4,4% superior à PT. Essa diferença demonstrou indicativo de melhora na qualidade do bio-óleo obtido por catálise.

Conclusões

A partir da difração de raios X notou-se que as amostras obtidas sem tratamento térmico posterior a temperaturas acima de 800 °C, 900 °C e 1000 °C não apresentavam apenas ferrita de magnésio, e ainda, todas as amostras com tratamento térmico posterior apresentaram a formação de uma segunda fase indesejada. A amostra produzida a 700 °C sem tratamento térmico posterior apresentou maior potencial como catalisador para melhorar a qualidade do bio-óleo no processo de pirólise, com sua área superficial de aproximadamente 14 m²/g e seu tamanho de cristalito nanométrico de 32,1 nm, além de apresentar tendência a uma maior estabilidade térmica durante a pirólise por sua síntese a uma temperatura superior. Relativamente à pirólise catalítica do caroço de azeitona apresentou aumento tanto no PCI quanto no PCS na fração pesada do bio-óleo, e relativamente ao poder calorífico inferior, o resultado foi 4,4% superior àquele apresentado pelo bio-óleo obtido por pirólise térmica. Apesar de uma diminuição no rendimento do bio-óleo, as análises do bio-óleo obtido por pirólise catalítica demonstraram indicativos de melhoria na qualidade do bio-óleo, tanto pelo ligeiro aumento do poder calorífico, quanto pela diminuição na concentração de oxigênio e do conteúdo de água, quando comparado à pirólise térmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Agradece-se à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) / Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (MCTES) pelo apoio financeiro ao CESAM (UIDP/50017/2020+UIDB/50017/2020+LA/P/0094/2020), através de fundos nacionais, e o financiamento do projecto BioValChar - Valorização sustentável de biomassa residual para biochar, PCIF-GVB-0034-2019.

Referências Bibliográficas

HAUSCHILD, T. *et al.* Desenvolvimento de um sistema de pirólise térmica e catalítica para a aplicação de novos catalisadores com vistas a melhoria do bio-óleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 11., 2022, Belém.

ATANDA, L. *et al.* Hybridization of ZSM-5 with Spinel Oxides for Biomass Vapour Upgrading. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 12, n. 5, p. 1403–1412, 2020.

BHOI, P. R. *et al.* Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 121, n. 109676, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109676>.

BRIDGWATER, L. .; PEACOCKE, G. V. . Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6).

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, [s. l.], v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236101001314?via%3Dihub>.

CHEN, S.; ZHOU, G.; MIAO, C. Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 101, n. November 2018, p. 568–589, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.027>.

GIMENEZ, A. R. *et al.* O aumento da produtividade e a busca pela excelência na produção do etanol brasileiro: uma história de sucesso The rise in productivity and search for excellence in the Brazilian ethanol production: a success story. **Research, Society and Development**, Vargem Grande Paulista, v. 7, n. 2, p. 1–19, 2018. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/270>.

IBRAOLIVA. **Safra 2021 de oliveiras traz boas expectativas aos produtores**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.ibraoliva.com.br/noticias/detalhe/107/safra-2021-de-oliveiras-traz-boas-expectativas-aos-produtores>. Acesso em: 19 set. 2022.

IEA. **World Energy Balances - Highlights**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-balances-highlights>. Acesso em: 17 out. 2021.

SILVA, F. S. G.; MIGOT, B. C.; DA SILVA, F. C. A importância do bioetanol dentro do contexto brasileiro, comparação de sua síntese a partir de cana-de-açúcar e milho e bioetanol de segunda geração. In: JORNADA CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA FATEC DE BOTUC, 8., 2019, Botucatu. **Anais do Jornacitec**. Botucatu: Embrapa Informática Agropecuária, 2019. p. 8 p. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/213157/1/Importancia-bioetanol-Jornacitec-2019.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2021.

U.S. EPA. **Methodology for Thermal Efficiency and Energy Input Calculations and Analysis of Biomass Cogeneration Unit Characteristics**. [S. l.], 2007. Disponível em: https://www3.epa.gov/ttn/atw/utility/fnl_biomass_cogen_TSD_04_19_07.pdf. Acesso em: 1 set. 2022.

ZHANG, Q. *et al.* Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, Amsterdã, v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007.