

**Eliomar Pivante Céleri**  
eliomar.pivante@gmail.com

**Álvaro Cunha Neto**  
alvarocunhaneto@gmail.com

**Audrei Giménez Barañano**  
audrei3@gmail.com

# ESTUDO DA CATÁLISE ÁCIDA E BÁSICA HOMOGÊNEA PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE MISTURAS ÓLEO DE SOJA:GORDURA SUÍNA COM ÁLCOOL ISOAMÍLICO

## RESUMO

Biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, que pode ser obtido de diferentes matérias-primas. Fontes de triacilgliceróis como óleos residuais e gorduras animais de baixo valor ou fontes alcoólicas como o óleo fusel são apostas para redução do valor final do biodiesel, que é uma limitação para a utilização do biodiesel puro. Outra limitação é o fato do biodiesel ser mais suscetível à oxidação comparado ao diesel. A utilização de gorduras animais pode permitir a síntese de um biodiesel mais estável à oxidação devido a sua composição rica em ácidos graxos saturados e a utilização de álcoois derivados de resíduos, como o álcool isoamílico derivado do óleo fusel, é uma oportunidade para a redução do valor final do biocombustível. Neste estudo, diferentes misturas óleo de soja:gordura suína (0:100, 25:75, 50:50, 75:25 e 100:0) foram transesterificadas com álcool isoamílico por catálise ácida ( $H_2SO_4$ ) e básica (KOH) homogênea. Os resultados mostraram que a catálise ácida promoveu maior conversão de triacilglicerol em biodiesel e o biodiesel de todas as misturas, quando transesterificado por catálise ácida, apresentaram viscosidade cinemática dentro do limite padrão para comércio. Além disto, a mistura 0:100, por apresentar composição rica em ésteres de ácidos graxos saturados e viscosidade cinemática dentro dos limites para comércio, é a aposta promissora de um biodiesel com elevada estabilidade oxidativa.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Transesterificação. Catálise. Álcool isoamílico. Óleo de soja:gordura suína.

## STUDY OF HOMOGENEOUS ACID AND BASIC CATALYSIS FOR TRANSESTERIFICATION OF MIXTURES OF SOYBEAN OIL: PORK FAT WITH ISOAMYLIC ALCOHOL

## ABSTRACT

Biodiesel is a renewable and biodegradable fuel, which can be obtained from different raw materials. Triacylglycerol sources such as residual oils and low-value animal fats or alcoholic sources such as fusel oil are bets to reduce the final value of biodiesel, which is a limitation for the use of pure biodiesel. Another limitation is the fact that biodiesel is more susceptible to oxidation compared to diesel. The use of animal fats can allow the synthesis of a biodiesel that is more stable to oxidation due to its composition rich in saturated fatty acids and the use of alcohols derived from residues, such as isoamyl alcohol derived from fusel oil, is an opportunity to reduce the final value of the biofuel. In this study, different mixtures of soybean oil: pork fat (0:100, 25:75, 50:50, 75:25 and 100:0) were transesterified with isoamyl alcohol by homogeneous

acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and basic (KOH) catalysis. The results showed that acid catalysis promoted greater conversion of triacylglycerol into biodiesel and the biodiesel of all blends, when transesterified by acid catalysis, presented kinematic viscosity within the standard limit for trade. In addition, the 0:100 mixture, due to its composition rich in esters of saturated fatty acids and kinematic viscosity within commercial limits, is a promising bet for a biodiesel with high oxidative stability.

**Keywords:** Biodiesel. Transesterification. Catalysis. Isomyl alcohol. Soybean oil: pork fat.

## 1. INTRODUÇÃO

Biodiesel é um biocombustível renovável, biodegradável e promissor substituto do diesel de petróleo, é obtido principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool na presença de um catalisador. O biodiesel possui baixa toxicidade e sua combustão emite menores quantidades de hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, material particulado etc, comparado com o diesel. Além disso, o biodiesel pode substituir o diesel em diversas aplicações como caldeiras e motores de combustão interna sem grandes modificações no motor ou perdas de desempenho (TOPARE et al., 2022).

No Brasil, é obrigatória a adição de 10 % de biodiesel ao diesel comercial, e essa mistura é conhecida como B10. Este percentual já chegou a ser maior, alcançando 13 % no 78º leilão de biodiesel, ocorrido no ano de 2021, mas por medidas políticas e econômicas, após quatro reduções consecutivas entre o 79º e 82º leilão de biodiesel, todos ocorridos ano de 2021, a obrigatoriedade voltou a ser 10 % durante todo o ano de 2022.

A utilização do biodiesel puro ainda é um desafio por apresentar algumas limitações frente à utilização do diesel, por isso é utilizado como mistura biodiesel:diesel. As principais limitações

são as propriedades de fluxo a frio limitadas e menor estabilidade à oxidação. Ambas são afetadas pela composição dos ácidos graxos (AG) presente nos triacilgliceróis (TG) que compõem os óleos e gorduras (VIEIRA DA SILVA et al., 2017).

A baixa concentração de AG poli-insaturado e a alta concentração de AG saturado é mais favorável para a estabilidade à oxidação do biodiesel, contudo resulta em um biocombustível com baixas propriedades de fluxo a frio (SINGH et al., 2019). Portanto o perfil de AG que melhora uma destas propriedades pode alterar a outra, havendo a necessidade de conhecer as concentrações ideais dos ácidos graxos para atender as propriedades físico-químicas desejáveis do biocombustível.

Estima-se que de 60 a 80 % do custo da produção de biodiesel é devido ao custo do óleo vegetal usado como matéria-prima (NAYAB et al., 2022), por este motivo, a utilização de matérias-primas de baixo valor como óleo de fritura e gorduras animais não comestíveis também têm recebido considerável atenção do setor de biodiesel (CHOZHAVENDHAN et al., 2020)

Gorduras animais em sua forma bruta, forma mais econômica, apresentam alta acidez devido ao elevado índice de AG livres. Nesta situação, catalisadores ácidos são indicados para

transesterificação, uma vez que os alcalinos favorecem reações paralelas levando a um menor rendimento e dificultando a separação do biodiesel da glicerina, coproduto da reação. (SINGH et al., 2019; SOARES DIAS et al., 2020).

Gorduras animais são ricas em AG saturados enquanto gorduras vegetais em AG insaturados, a utilização de misturas óleo de soja com gordura suína pode ser uma alternativa para obtenção de um biodiesel com propriedades físico-químicas adequadas. O incremento de AG saturado, proveniente da gordura suína, ao óleo de soja pode levar a um biodiesel com maior estabilidade a oxidação ao mesmo tempo em que reduz a participação da utilização de um óleo de alto valor, o óleo de soja.

O uso de álcoois superiores também exerce papel importante no rendimento e propriedades do biodiesel, contudo são poucas as referências que relatam o uso destes álcoois para síntese de biodiesel, visto que o metanol e etanol são os mais explorados na indústria e literatura (QADEER et al., 2021).

Oliveira e colaboradores (2020) notaram que a viscosidade aumenta com o aumento da cadeia carbônica do álcool esterificante, em contra partida, os trabalhos de Monroe e colaboradores (2020) e Wang e colaboradores (2015) relataram que o aumento da cadeia carbônica do álcool torna o biodiesel mais estável a oxidação (DE OLIVEIRA et al., 2020; MONROE et al., 2020; WANG et al., 2015).

Em seu estudo, Wang, Li e Li (2020) apontaram que para os ésteres derivados do ácido oleico quanto mais irregular a estrutura molecular, melhor o desempenho em baixa temperatura. Esses dados apresentam a importância de se investigar as propriedades e rendimento das

reações de transesterificação com álcoois superiores (WANG; LI; LI, 2020).

A indústria sucroalcooleira gera um resíduo rico em álcoois superiores conhecido como óleo fusel. O álcool isoamílico, 3-metil-1-butanol, é o composto presente em maior concentração neste resíduo e pode ser empregado para a transesterificação (MONROE et al., 2020; SIMSEK; OZDALYAN, 2018; WANG et al., 2015).

Neste estudo, foi explorada a síntese de biodiesel por transesterificação ácida e básica homogênea de diferentes misturas óleo de soja:gordura suína (OS:GS); 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 e 100:0; com álcool isoamílico.

## 2. METODOLOGIA

O biodiesel foi sintetizado em um balão de fundo redondo onde foi adicionado o álcool isoamílico, na proporção de 9:1 em relação à massa da mistura OS:GS, juntamente com 2 % em massa do catalisador KOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A mistura OS:GS, foi adicionada ao balão após 15 minutos de agitação do álcool com o catalisador. A reação foi agitada durante 6 h e mantida a temperatura de 70 °C sob refluxo a 15 °C.

Após a reação, o biodiesel permaneceu estático por 24 h para decantação e separação da glicerina. A fase rica em ésteres foi lavada com uma solução de NaOH 0,1 mol/L a 60 °C, quando realizada a catálise ácida; e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L a 60 °C, quando realizada a catálise básica, seguido de sucessivas lavagens com água destilada a 60 °C até obtenção de pH próximo a 7.

Para eliminação da umidade o biodiesel passou pelo rotaevaporador por 90 min a 90 °C. Após a evaporação retirou-se uma alíquota para

análise por ressonância magnética nuclear de prótons (RMN  $^1\text{H}$ ) e viscosidade cinemática a 40 °C conforme a norma ASTM D446 – 12 utilizando um viscosímetro de Ostwald.

A análise de RMN  $^1\text{H}$  foi realizada em um espectrômetro Varian, modelo VNMRS400, operando a 9,4 T, com uma sonda de 5mm BB 1H/19F/X. As amostras (cerca de 20 mg) foram diluídas em clorofórmio deuterado (0,6 mL) e submetidas a análise, com 128 scans a 26 °C.

Os espectros das misturas OS:GS foram utilizados para determinação do perfil dos AG presentes nas misturas seguindo a metodologia de Doudin (2021) onde foram empregadas as integrações dos sinais em  $\delta$  2,02; 2,75 e 5,32 para determinação quantitativa dos AG insaturados, monoinsaturados, poli-insaturados respectivamente, tendo como referência interna o

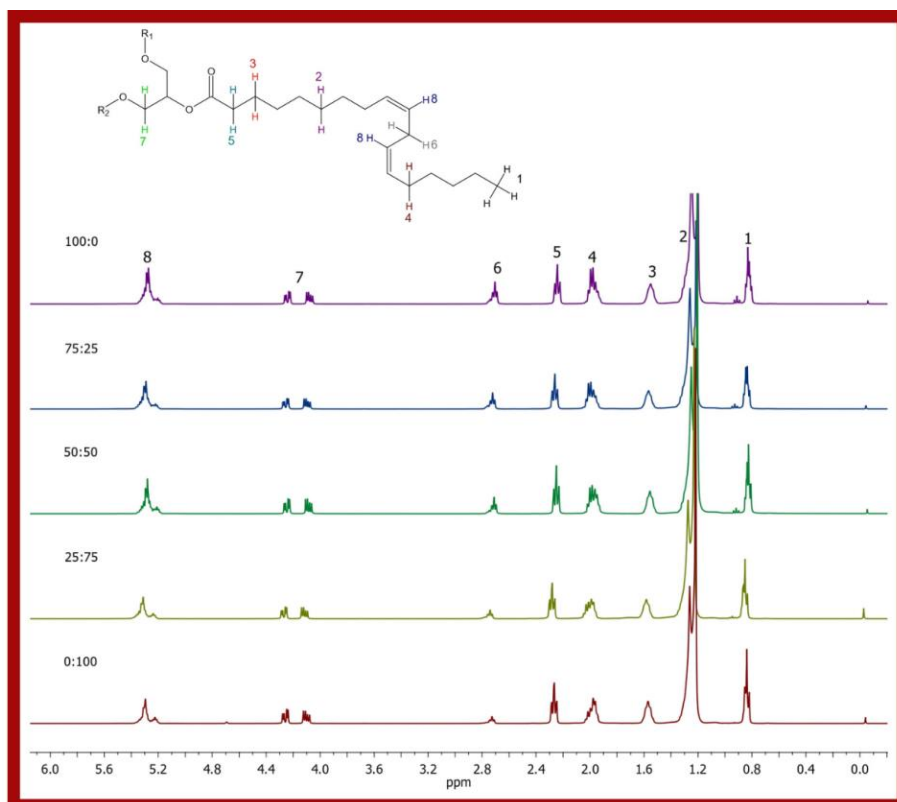
sinal dos prótons alfa carbonílicos em  $\delta$  2,26. Por diferença do total de ácidos graxos insaturados quantificou-se os AG saturados.

Os espectros dos biodieséis das referidas misturas foram utilizados para determinação da conversão de triglicerídeos (TG) em ésteres isoamílicos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As misturas OS:GS nas proporções 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 e 100:0 apresentaram deslocamentos químicos característicos dos prótons presentes em ácidos graxos já conhecidos na literatura, Fig. 1. A confirmação da presença de TG se deu a partir do duplo dubleto registrado em  $\delta$  4,2 característico de prótons glicéricos (DOUDIN, 2021; TARIQ et al., 2011)

**Figura 1** – Espectros de RMN  $^1\text{H}$  das misturas OS:GS

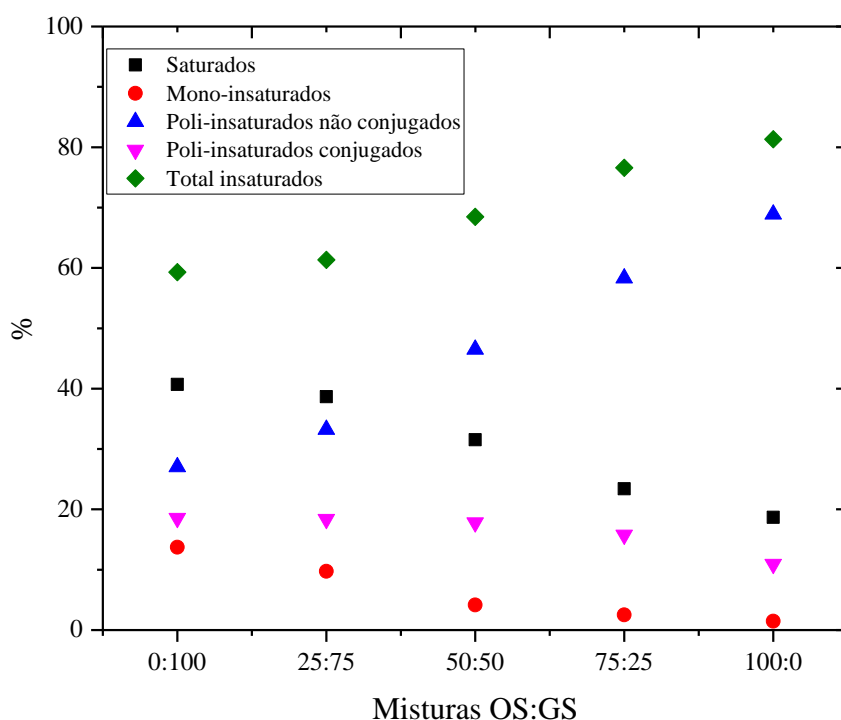


**Fonte:** Os autores

Pode-se notar que a adição de óleo de soja levou a formação de uma fonte de triacilglicerol mais insaturada, Fig. 2. Gordura suína possui elevado teor de ácido palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), já o óleo de soja possui elevado teor de ácido linoleico (C18:2) (DJORDJEVIC et al., 2019; VEHOVSKÝ et al., 2019), por este motivo, o aumento de ácidos graxos insaturados nas misturas era esperado.

Também se nota um aumento dos ácidos graxos poli-insaturados com o aumento da adição de óleo de soja à gordura suína, que é devido ao aumento na concentração de ácidos linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), presentes no óleo de soja. Já a diminuição dos ácidos monoinsaturados pode ser explicada devido a diminuição da concentração de ácido oleico (C18:1) que é maior na gordura suína do que no óleo de soja.

**Figura 2** – Perfil dos ácidos graxos presente nas misturas OS:GS



**Fonte:** Os autores

Foi mostrado por Lanjekar e Deshmukh (2016) que biodiesel com alta porcentagem de ésteres de ácidos graxos insaturados está correlacionado com maiores emissões de NOx e baixa estabilidade oxidativa, porém possui melhores propriedades de fluxo a frio (LANJEKAR; DESHMUKH, 2016).

Portanto, entende-se que o biodiesel de gordura suína é o mais adequado para obtenção de um biodiesel mais estável a oxidação e que

promove menores emissões de NOx em sua combustão, comparado a combustão do óleo de soja que possui alta porcentagem de ésteres insaturados, porém deve-se observar os valores de viscosidade desse biodiesel devido à elevada composição de AG saturados.

Os biodieseis apresentaram os mesmos deslocamentos químicos atribuídos à cadeia carbônica dos ácidos graxos presentes no triacilglicerol, Fig. 3. Também é possível notar

que o biodiesel sintetizado por catálise básica apresenta sinais entre  $\delta$  3,52 - 3,90 e  $\delta$  4,11 - 4,24 ppm. Estes sinais indicam a presença de mono e diacilgliceróis não reagidos bem como glicerol residual (DOUDIN, 2021), uma evidência qualitativa de baixa conversão que pode indicar uma cinética de reação mais lenta, pois os TG foram convertidos, porém ainda há di e monoacilgliceróis não reagidos que são intermediários da transesterificação.

Quando se utiliza metanol para síntese de biodiesel, os prótons do grupo  $-\text{CH}_3$  ligados ao oxigênio do éster apresentam um singlete entre  $\delta$  3,57 a 3,63, que é utilizado para calcular a conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos tendo como referência interna o sinal dos prótons ligados ao carbono  $\alpha$ -carbonila (DOUDIN, 2021; SINGH; KUMAR; BLÜMICH, 2019; TARIQ et al., 2011).

Já quando se utiliza álcool isoamílico, o sinal dos prótons do grupo metileno ligado ao oxigênio do éster apresenta um tripleto próximo a

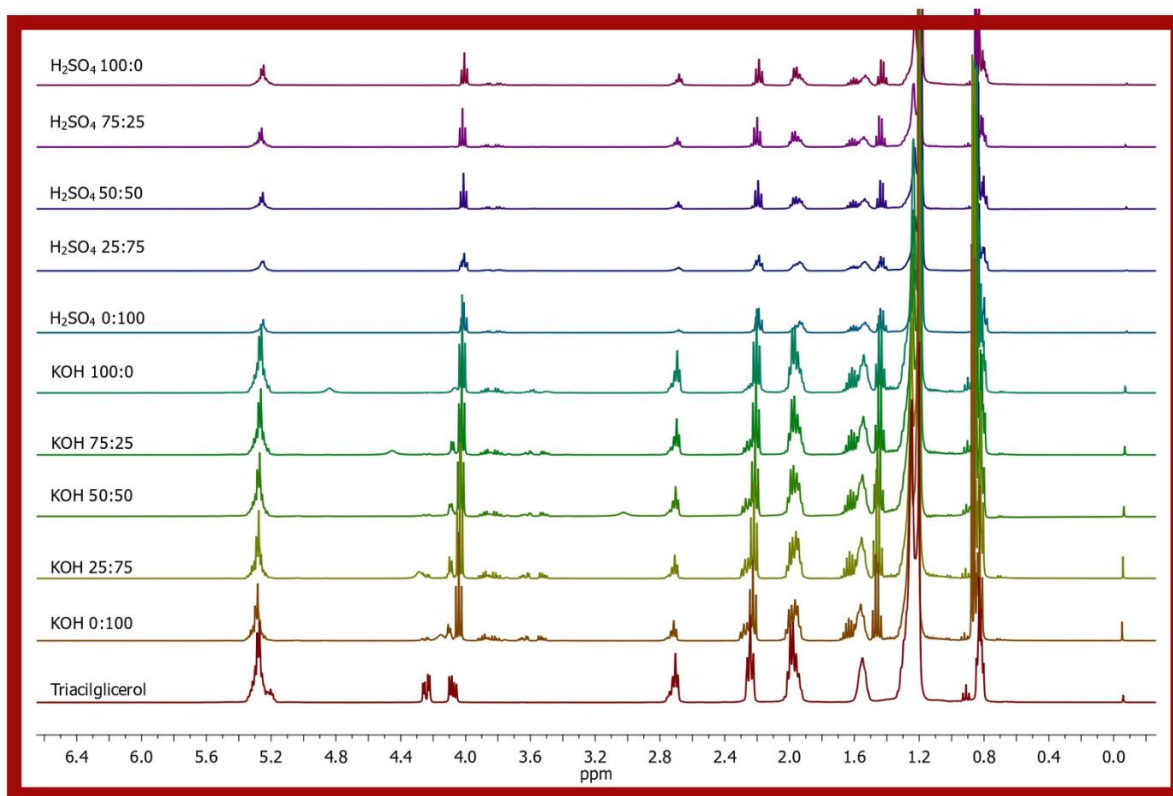
$\delta$  4,07 (TEBAS et al., 2021). Todos os biodieseis apresentaram deslocamento químico entre  $\delta$  4,01 a 4,05, que confirma a transesterificação e possibilita o cálculo de conversão, tendo como referência interna o sinal dos prótons  $\alpha$ -carbonílicos em  $\delta$  2,27.

Como os sinais próximos a  $\delta$  4,04, característico do éster isoamílico, e em  $\delta$  2,27 os prótons  $\alpha$ -carbonílicos se tratarem de prótons de um grupo metil  $-\text{CH}_2$ , não é necessário fazer nenhuma correlação matemática entre as integrações. Desta forma, faz-se uma proporção percentual para encontrar o valor da conversão conforme a equação 1.

$$\%EI = \frac{A_{4,04}}{A_{2,27}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde %EI é a porcentagem de ésteres isoamílicos,  $A_{4,04}$  a área do sinal em  $\delta$  4,04 e  $A_{2,27}$  a área do sinal em  $\delta$  2,27.

**Figura 3** – Espectros de RMN 1H para os biodieseis obtidos por catálise ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e básica (KOH).



**Fonte:** Os autores

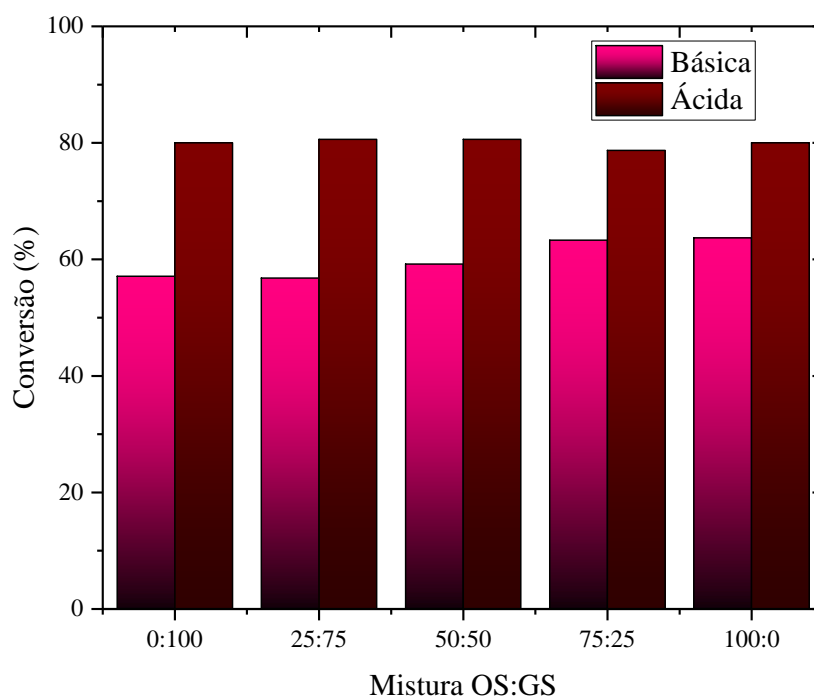
As conversões encontradas variaram entre 57,1 % a 63,7 % para a catálise básica e de 78,7 % a 80,6 % para a catálise ácida, Fig. 4. A catálise ácida levou a uma maior conversão da reação em biodiesel do que a catálise básica. Essa maior conversão pode ser explicada devido ao mecanismo de ação do catalisador básico ser diferente do ácido e este pode ter favorecido a reação, levando a uma maior conversão em menor período de tempo.

Geralmente a transesterificação catalisada por base é mais rápida, pois a etapa inicial da reação envolve a desprotonação do álcool pela base gerando um alcóóxido reativo que promove o ataque nucleofílico a carbonila do triacilglicerol (SHAKORFOW; MOHAMED, 2020), contudo, o

álcool isoamílico, devido a sua maior cadeia carbônica comparado a cadeia carbônica do etanol ou metanol, pode ter estabilizado o alcóóxido por efeito indutivo tornando-o menos reativo.

A catálise ácida por sua vez inicia-se com a protonação da carbonila do triacilglicerol, resultando na formação de um carbocátion, que sofre o ataque nucleofílico pelo álcool (SHAKORFOW; MOHAMED, 2020). Os resultados obtidos neste trabalho indicam que para o álcool isoamílico este mecanismo é favorecido devido a maior conversão de triacilglicerol em ésteres isoamílicos por catálise ácida.

**Figura 4** – Conversão em ésteres isoamílicos das misturas OS:GS por catálise ácida e básica



**Fonte:** Os autores

Os valores de viscosidade cinemática, Fig. 5, indicam que as misturas 0:100 e 25:75 por catálise básica apresenta alto valor de viscosidade devido a presença de di e monoacilgliceróis não reagidos ricos em ácidos graxos saturados. O aumento de óleo de soja na mistura foi suficiente para reduzir este valor de viscosidade fazendo com que as misturas 50:50, 75:25 e 100:0 ficasse dentro dos limites estipulados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 3,00 a 6,00 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. A catálise ácida permitiu que o biodiesel de todas as misturas ficasse dentro dos limites.

Devido à alta quantidade de ésteres derivados de ácidos graxos saturados, era esperado que o biodiesel de gordura suína apresentasse alta viscosidade, como foi observado na catálise básica. É interessante notar que a viscosidade cinemática, obtida para o biodiesel por catalise ácida, não demonstrou significativa

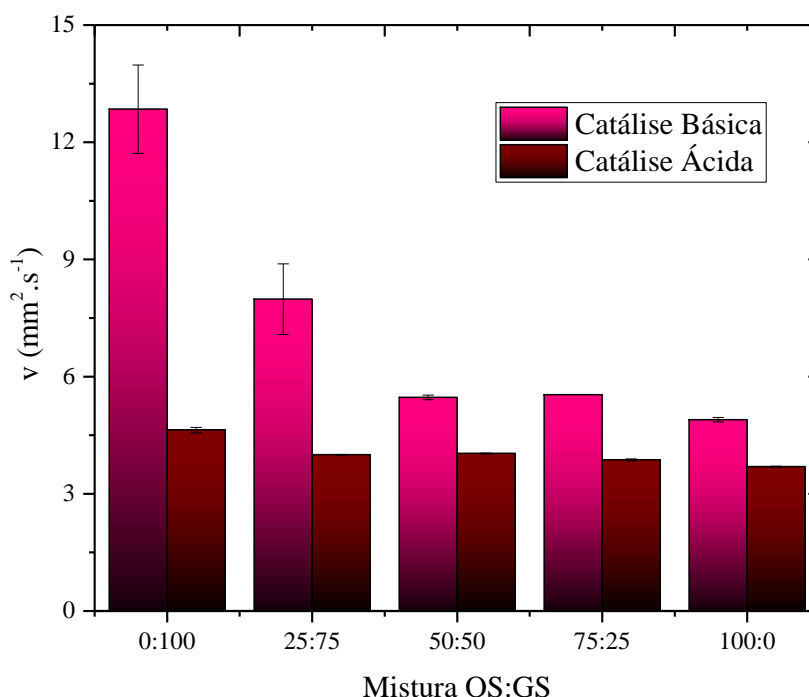
variação com o aumento da porcentagem de óleo de soja à gordura suína.

A gordura suína apresentou menores quantidades de AG insaturados em sua composição, o que é benéfico para estabilidade oxidativa, contudo biodiesel com elevada quantidade de AG insaturados em sua composição tende a possuir elevada viscosidade cinemática por potencializar as interações intermoleculares do tipo de Van der Waals (PINZI et al., 2011).

Os valores de viscosidade cinemática do biodiesel de gordura suína dentro dos limites para comércio podem ser atribuídos à natureza do álcool. Como relatado por Wang, Li e Li (2020), álcoois ramificados diminuem a viscosidade do biodiesel, este resultado abre a possibilidade de se utilizar gordura suína pura para síntese de biodiesel com álcool isoamílico, obtendo um biocombustível com elevada estabilidade oxidativa e viscosidade adequada.

**Figura 5** – Viscosidade cinemática a 40 °C dos biodieseis obtidos a partir das misturas OS:GS por catálise ácida e básica





Fonte: Os autores

## 5. CONCLUSÃO

A catálise ácida homogênea com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das misturas óleo de soja com gordura suína foi preferencial em relação à catálise básica homogênea com KOH por levar a uma maior conversão e obtenção de biodiesel com viscosidade cinemática dentro dos limites para comércio.

Diferente do que se encontra na literatura, o biodiesel da gordura suína, mistura 0:100, obtido por catálise ácida, com o álcool isoamílico, é um promissor substituto do biodiesel de óleo de soja, que apresenta a desvantagem de ser caro devido o custo da matéria-prima. Esse biodiesel da gordura suína apresentou composição rica em ésteres de ácidos graxos saturados, que pode levar a uma maior estabilidade oxidativa, e sua viscosidade ficou dentro dos limites para comércio, possivelmente devido a estrutura química do álcool isoamílico.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica e ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Núcleo de Competências em Química do Petróleo da Universidade Federal do Espírito Santo, pela realização das análises.

## REFERÊNCIAS

- CHOZHAVENDHAN, S. et al. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1–2, p. 1–6, fev. 2020.
- DE OLIVEIRA, V. F. et al. Fatty acid alkyl esters obtained from babassu oil using C1–C8 alcohols and process integration into a typical biodiesel plant. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 160, p. 224–232, ago. 2020.
- DJORDJEVIC, V. et al. Effect of Frying on the Fatty Acid Composition of Silver Carp and Common Carp. **Meat Technology**, v. 60, n. 1, p. 30–36, 2019.
- DOUDIN, K. I. Quantitative and qualitative analysis of biodiesel by NMR spectroscopic methods. **Fuel**, v. 284, p. 119114, jan. 2021.
- LANJEKAR, R. D.; DESHMUKH, D. A review of the effect of the composition of biodiesel on NO x

emission, oxidative stability and cold flow properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1401–1411, fev. 2016.

MONROE, E. et al. Superior performance biodiesel from biomass-derived fusel alcohols and low grade oils: Fatty acid fusel esters (FAFE). **Fuel**, v. 268, p. 117408, maio 2020.

NAYAB, R. et al. Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review. **Fuel**, v. 328, p. 125254, nov. 2022.

PINZI, S. et al. Multiple response optimization of vegetable oils fatty acid composition to improve biodiesel physical properties. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 15, p. 7280–7288, ago. 2011.

QADEER, M. U. et al. Review of biodiesel synthesis technologies, current trends, yield influencing factors and economical analysis of supercritical process. **Journal of Cleaner Production**, v. 309, p. 127388, ago. 2021.

SHAKORFOW, A. M.; MOHAMED, ABDULAZIZ. H. Homogenous Acidic and Basic Catalysts in Biodiesel Synthesis: A Review. **Acta Chemica Malaysia**, v. 4, n. 2, p. 76–85, 1 dez. 2020.

SIMSEK, S.; OZDALYAN, B. Improvements to the Composition of Fusel Oil and Analysis of the Effects of Fusel Oil–Gasoline Blends on a Spark-Ignited (SI) Engine's Performance and Emissions. **Energies**, v. 11, n. 3, p. 625, 12 mar. 2018.

SINGH, D. et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, v. 253, p. 60–71, out. 2019.

SINGH, K.; KUMAR, S. P.; BLÜMICH, B. Monitoring the mechanism and kinetics of a transesterification reaction for the biodiesel production with low field <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 243, p. 192–201, maio 2019.

SOARES DIAS, A. P. et al. Biodiesel by Co-processing animal fat/vegetable oil mixtures over basic heterogeneous Ca catalyst. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100012, dez. 2020.

TARIQ, M. et al. Identification, FT-IR, NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 336–341, mar. 2011.

TEBAS, S. DE O. G. et al. Mild conditions in the transesterification reaction of babassu oil and purified fusel oil. **Chemical Engineering Communications**, v. 208, n. 3, p. 432–440, 4 mar. 2021.

TOPARE, N. S. et al. A short review on approach for biodiesel production: Feedstock's, properties, process parameters and environmental sustainability. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 1605–1612, 2022.

VEHOVSKÝ, K. et al. Effect of dietary rapeseed and soybean oil on growth performance, carcass traits, and fatty acid composition of pigs. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 48, p. e20180131, 2019.

VIEIRA DA SILVA, M. A. et al. Comparative study of NO<sub>x</sub> emissions of biodiesel-diesel blends from soybean, palm and waste frying oils using methyl and ethyl transesterification routes. **Fuel**, v. 194, p. 144–156, abr. 2017.

WANG, M. et al. Biodiesel with low temperature properties: Enzymatic synthesis of fusel alcohol fatty acid ester in a solvent free system. **Renewable Energy**, v. 83, p. 1020–1025, nov. 2015.

WANG, W.; LI, F.; LI, Y. Effect of biodiesel ester structure optimization on low temperature performance and oxidation stability. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 2727–2736, maio 2020.

