

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA QUALIDADE DO ETANOL COMBUSTÍVEIS NA CORROSÃO DE COMPONENTES DE BICOS INJETORES AUTOMOTIVOS

AUTORES:

Francisco Dalcin Vezaro, Chrysttian Matheus Schneider Garcia, Bibiana Zimmermann Martins, Flávia Fernandes de Oliveira, Poliana Pollizello Lopes, Paola de Azevedo Mello, Ederson Rossi Abaide, Flávio Dias Mayer

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA – SANTA MARIA/RS

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE AMOSTRAS DE ETANOL COMBUSTÍVEL POR ANÁLISES QUÍMICAS E TESTES DE SUBMERSÃO DE COMPONENTES METÁLICOS DE BICOS INJETORES PARA DETERMINAÇÃO DA CORROSÃO

Resumo

A produção e utilização de biocombustíveis renováveis como o etanol vem aumentando nos últimos anos e conseqüentemente cresce também o número de plantas industriais que utilizam diferentes matérias-primas como cereais, milho e cana-de-açúcar para suprir essa demanda. Tendo em vista as vantagens ambientais, renováveis e algumas de performance, como maior resistência a autoignição e aumento da potência do motor, é essencial garantir uma boa qualidade para esse biocombustível, visando o bom desempenho e maior vida útil dos veículos. Dessa forma, para verificar a incidência de corrosão em componentes metálicos que constituem bicos injetores automotivos, foram realizados ensaios de submersão com essas peças em 8 amostras diferentes de etanol, sendo muitas obtidas diretamente de usinas produtoras de etanol. Além disso, foram realizadas análises químicas das amostras para verificar se estavam dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira. Por meio dos ensaios de submersão, foi verificado que a maioria das amostras provocou algum nível de corrosão, sendo as mais agressivas 2 amostras de etanol de milho hidratado, 1 amostra de etanol anidro de milho não gerou corrosão visível, enquanto outra provocou uma corrosão significativa. No entanto, outra amostra de etanol hidratado de milho não gerou corrosão tão perceptível, mas apenas leve alteração na cor das peças. Nas análises químicas foi constatado que a maioria das amostras possuem algum parâmetro fora dos limites estabelecidos pela legislação, como o pH, o teor de etanol, o resíduo por evaporação e o teor de sulfato. No entanto, não foi possível correlacionar nenhum desses compostos à corrosão, pois como no caso da Amostra 8, que apresentou um nível alto de corrosão, comparado aos outros ensaios, não foi identificado nenhum parâmetro fora dos limites exigidos pela lei, enquanto as Amostras 3, 4 e 7, que apresentaram nenhuma ou pouca corrosão visível, apresentaram alguns parâmetros em desconformidade. Dessa forma, pode-se concluir que a qualidade do etanol combustível deve ser mais investigada, pois há a possibilidade de algum composto químico que gera corrosão não estar normatizado.

Palavras-chave: combustão, inoxidável, durabilidade.

Abstract

The production and use of renewable biofuels such as ethanol have increased in recent years, leading to a rise in the number of industrial plants utilizing various raw materials, such as cereals, corn, and sugar cane, to meet this demand. Considering the environmental benefits, renewability, and certain physical-chemical advantages, such as greater resistance to auto-ignition and increased engine power, it is essential to ensure the good quality of this biofuel to achieve optimal performance and longevity of vehicles. Therefore, to assess the incidence of corrosion in the metallic components of automotive injection nozzles, submersion tests were conducted with these parts in eight different samples of ethanol, many of which were obtained directly from ethanol-producing plants. In addition, chemical analyses of the samples were conducted to verify compliance with Brazilian legislation. Submersion tests revealed that most samples caused some level of corrosion. Two samples of hydrated corn ethanol were the most aggressive, while one sample of anhydrous corn ethanol showed no visible corrosion, and another caused significant corrosion. Interestingly, another sample of hydrated corn ethanol resulted in only a slight

change in the color of the parts, rather than noticeable corrosion. Chemical analyses indicated that most samples had parameters outside the limits established by legislation, such as pH, ethanol content, evaporation residue, and sulfate content. However, none of these compounds can be directly correlated with corrosion. For instance, Sample 8 exhibited a high level of corrosion compared to the other tests, despite having all parameters within the legal limits. In contrast, Samples 3, 4, and 7, which showed little to no visible corrosion, had some parameters outside the required limits. Therefore, it can be concluded that the quality of fuel ethanol should be further investigated. There is a possibility that some corrosive chemical compounds are not currently standardized and could potentially be removed, as evidenced by the fact that some samples were less corrosive.

Keywords: combustion, stainless, durability

Introdução

O etanol é amplamente utilizado globalmente como biocombustível para substituir parcialmente os combustíveis fósseis. No Brasil, o etanol pode ser utilizado tanto em misturas de gasolina/etanol em veículos convencionais quanto diretamente em veículos *flex-fuel*. Além disso, devido ao seu elevado número de octanas e ao calor de vaporização, o etanol hidratado é considerado principalmente como um combustível para motores de ignição por centelha, tanto em sua forma pura quanto misturada (WANG et al., 2022).

Nos últimos anos, a demanda e a produção de etanol nacional têm aumentado, principalmente devido ao maior teor de etanol anidro nas misturas com gasolina e ao aumento do preço da gasolina. No Brasil, o excedente de milho e a possibilidade de integração com a cana-de-açúcar para a produção de etanol, utilizando a infraestrutura já existente, mostraram ser viáveis para aumentar a produção nacional. Ainda, o etanol de milho demonstrou ser uma alternativa eficiente para reduzir a ociosidade das usinas durante a entressafra da cana-de-açúcar (SILVA; CASTAÑEDA-AYARZA, 2021).

A utilização do etanol como biocombustível é essencial para reduzir o consumo de combustíveis fósseis e diminuir a emissão de gases de efeito estufa. No entanto, é crucial que a qualidade do combustível seja elevada para garantir o desempenho e a vida útil dos veículos automotores, além disso foram reportadas falhas em oleodutos e instalações de armazenamento que manuseiam etanol de milho levantaram preocupações sobre um possível problema de corrosão (CANTERLE et al., 2023; KANE, 2015). Em contrapartida, os produtores que lidam com etanol de cana-de-açúcar não relataram esses problemas na produção ou em tanques de armazenamento (CANTERLE et al., 2016, 2023). A corrosão é um problema que vem sendo constatado quanto ao emprego de etanol como combustível. Os principais parâmetros estudados como responsáveis por isso são o teor de água, oxigênio dissolvido, íons cloreto e ácido acético presentes no etanol ou devido a ruptura do filme de óxido à medida que ocorre estresse mecânico, causando dissolução anódica, concentração de estresse e rachaduras (CANTERLE et al., 2023).

Em um estudo de imersão estática de componentes de motores de ignição por centelha em diferentes misturas de etanol e gasolina, foi constatado que a porcentagem de etanol aumenta a corrosividade dos combustíveis. Observou-se que as peças expostas a etanol 100% apresentaram uma maior taxa de corrosão, enquanto a redução do teor de etanol na mistura resultou em uma diminuição da taxa de corrosão. Os autores do estudo sugeriram que a presença de oxigênio no etanol contribui significativamente para o aumento da corrosão. Além disso, um tempo maior de imersão levou à inibição da taxa de corrosão devido ao desenvolvimento de uma fina camada de óxidos nas superfícies metálicas (KUMAR; ASHOK, 2023).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a ocorrência de corrosão em peças metálicas de bicos injetores de veículos automotores submersas em diferentes amostras de etanol. Além disso, foram realizadas análises químicas dessas amostras para verificar se estavam dentro dos padrões

exigidos pela Resolução ANP nº 907, de 18 de novembro de 2022 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2022).

Metodologia

Para avaliar a corrosão de amostras de etanol foram utilizadas peças metálicas que compõe bicos injetores automotivos nos testes de imersão. Essas peças são denominadas válvulas, sendo formadas por aço inoxidável AISI 302 de acordo com a empresa parceira da pesquisa. Os ensaios de submersão foram realizados conforme a norma internacional ASTM NACE TM0169/G31 – 12A, 2013, com algumas adaptações. Para a montagem do sistema (ilustração na Figura 1) foi utilizado um balão de fundo redondo de 1 L (1) que recebeu 300 mL de amostra de etanol. O balão foi inserido em uma manta de aquecimento (2) com controle de temperatura para que o etanol não entrasse em ebulição. Para evitar perdas do etanol aquecido para o ambiente o balão foi acoplado em um condensador (3) refrigerado por um banho de água termostático (4) à 10°C. As peças metálicas que compõe bicos injetores, foram amarradas em um fio de Nylon® (6) presos em um suporte (7), assim evitando o contato das peças entre si e com a parede do balão. Por fim, as peças ficaram de 90 a 120 dias submersas em diferentes amostras de etanol.

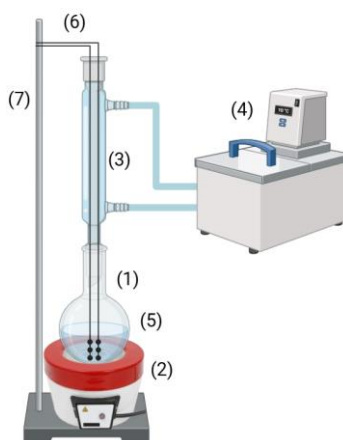


Figura 1- Ilustração do aparato experimental para os ensaios de submersão.

Foram feitos ensaios de submersão preliminares com 4 amostras de etanol. A amostra 1 é de etanol de cereais, as Amostras 2 e 3 são da mesma usina de etanol de milho sendo um hidratado e outro anidro, respectivamente, e a amostra 4 de um posto de combustível. As peças foram mantidas no ensaio de imersão por 90 dias. Após esses testes foram realizados novos ensaios de imersão com outras 4 amostras de etanol, sendo que 3 peças foram retiradas do ensaio de submersão a cada 30, 60, 90 e 120 dias. Para isso, foi utilizado etanol de milho anidro (Amostra 5) e hidratado (Amostra 6) produzidos em uma mesma usina. Também foram avaliadas outras duas amostras de etanol hidratado de milho (Amostras 7 e 8). Deve ser evidenciado que, com exceção das Amostras 1 e 4, todas foram obtidas diretamente de diferentes usinas de etanol.

As análises químicas das amostras de etanol foram conduzidas conforme as diretrizes da Resolução ANP nº 907, de 18 de novembro de 2022 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2022). Assim, a determinação de acidez total foi feita por titulação colorimétrica conforme a norma NBR16047, 2015, a condutividade elétrica foi determinada utilizando um condutivímetro, de acordo com a NBR10547, 2016, a massa específica a 20°C e o teor alcoólico foram determinados com um densímetro digital (NBR15639, 2016), o pH foi medido seguindo a NBR10891, 2017, o teor de etanol foi determinado utilizando cromatografia gasosa (NBR16041, 2015), o teor de água utilizando um titulador potenciométrico conforme método de Karl Fischer (NBR15531, 2021), o resíduo por evaporação foi estimado conforme a NBR15559, 2018, o teor de hidrocarbonetos foi avaliado pelo método volumétrico, misturando a amostra e uma solução de NaCl 100g/L na proporção 1:1, aferindo com uma proveta

(NBR13993, 2018), o teor de cloro e sulfato foi determinado por cromatografia de íons com detecção condutométrica (ASTM-D 7319, 2022), o teor de ferro e de cobre foi determinado por espectrometria de absorção atômica (NBR11331, 2007), assim como o de sódio (NBR10422, 2013), o teor de enxofre foi obtido por espectrometria de fluorescência de raios X (ASTM-D 4294, 2021) e o poder calorífico foi medido utilizando uma bomba calorimétrica.

Resultados e Discussão

Na Figura 2 estão apresentadas as imagens das peças metálicas que constituem parte dos bicos injetores de veículos automotores. Verifica-se que a Amostra 2 foi a mais corrosiva visualmente, podendo apresentar um alto potencial para danificar não apenas o sistema de injeção de veículos como também outros componentes do motor. Deve-se destacar que a Amostra 2 é de etanol hidratado de milho e a Amostra 3 é de etanol anidro de milho, sendo ambas produzidas na mesma planta industrial. Assim, percebe-se que utilizando o etanol anidro de milho não houve corrosão, indicando que para essas amostras a presença da água pode ter sido fundamental para propiciar a corrosão. Outra possibilidade é que etapas do processo industrial adicionais para obtenção de etanol anidro podem ter removido o responsável por essa corrosão. A presença de água não pode ser apontada como o principal fator para a corrosão mais severa observada na Amostra 2, tendo em vista que as Amostras 1 e 4, que apresentaram alguns pontos de corrosão, em menor extensão, também são etanol hidratado. Sendo a 1 de cereais e a 4 de um posto de combustível.



Figura 2- Ensaio de submersão preliminar de 90 dias com diferentes amostras de etanol.

Em função da corrosão gerada principalmente pelo etanol hidratado de milho foram obtidas outras amostras de etanol de milho de diferentes usinas, sendo a Amostra 5 de etanol anidro e as Amostras 6, 7 e 8 de etanol hidratado. Para avaliar a corrosividade ao longo do tempo do ensaio de submersão, as peças foram submetidas aos ensaios e removidas após 30, 60, 90 e 120 dias conforme a Figura 3. Aos 30 dias de ensaio nenhuma peça demonstrou sinais visíveis de corrosão e aos 60 dias, as peças submersas na Amostra 8 apresentaram alguns pontos de corrosão. Quando a sequência de ensaios atingiu 90 dias, os testes com as Amostras 5 e 8 apresentaram pontos de corrosão mais proeminentes, enquanto para a Amostra 7, apenas uma leve alteração foi observada na coloração da peça. Totalizando 120 dias, foi verificado sinais de corrosão significativos para a maioria das peças, sendo a Amostra 8 com maiores níveis visuais de corrosão, seguido da Amostra 5 - etanol anidro de milho, a Amostra 6 - etanol hidratado de milho e, por fim, a Amostra 7, que permaneceu com apenas algumas leves alterações na cor da peça. Assim, fica perceptível que não cabe correlacionar a corrosão exclusivamente à água,

pois a amostra com etanol anidro (Amostra 5) foi mais agressiva que outras amostras hidratadas, inclusive em relação à que foi obtida na mesma usina (Amostra 6). A Amostra 7 pode indicar que também não é a matéria-prima (milho) a responsável única pela corrosão, mas provavelmente diferenças na produção e destilação do etanol, tendo em vista que apresentou a menor corrosão juntamente com a Amostra 3 (etanol anidro de milho) dos ensaios preliminares.



Figura 3- Ensaio de submersão de diferentes amostras de etanol de milho.

Na Tabela 1 verifica-se os parâmetros exigidos pela Resolução ANP nº 907, de 18 de novembro de 2022 para comercialização de etanol anidro combustível (EAC) e etanol hidratado combustível (EHC), além dos respectivos resultados das análises químicas das amostras de etanol antes de serem submetidas aos ensaios de submersão. A maioria dos parâmetros está dentro dos padrões exigidos. A Amostra 7 apresentou impurezas, no entanto, isso ocorreu na coleta do combustível na usina, assim, o combustível destinado à venda não apresentaria essas impurezas. O pH de 3 amostras, das Amostras 1 (2,61), 3 (4,27) e 7 (5,68), estava abaixo do permitido., o que sinaliza necessidade de aprofundamento dos estudos. Vale destacar que nenhuma delas resultou em corrosão agressiva. O teor de etanol foi inferior ao permitido para todas as amostras, com exceção da Amostra 8 (96,8% vol.), que foi uma das mais corrosivas. Esta não apresentou nenhuma análise fora das exigências da ANP. As amostras 2, 3 e 4 apresentaram resíduo por evaporação acima do permitido de 6,8 mg/100 mL, 6,40 mg/100 mL e 5,32 mg/100 mL, respectivamente. Por fim, a Amostra 1 apresentou um teor de sulfato de 8,19 mg/kg. Pode-se verificar que a única amostra com pH acima de 7 foi a Amostra 2, sendo a que visivelmente mais corroeu. No entanto, outras amostras com o pH abaixo de 7 também apresentaram corrosão.

Apesar de diferenças entre o ensaio de imersão e a aplicabilidade do combustível nos motores, a corrosão nos ensaios pode sugerir uma corrosão real nos motores. Assim, há a possibilidade de algum composto que não está normatizado provocar a corrosão. Outra possibilidade é que os limites máximos dos parâmetros para comercialização do etanol devem ser mais rigorosos.

Conclusões

As válvulas que compõe bicos injetores sofreram corrosão quando submersas em amostras de etanol por um período de 60 a 120 dias, sendo que algumas amostras foram muito agressivas, enquanto outras não demonstraram sinais visíveis de corrosão. A maioria das amostras foi obtida diretamente de usinas produtoras assim, garantindo a procedência e a ausência de qualquer tipo de adulteração do biocombustível. Através das análises químicas das amostras de etanol pode ser verificado que alguns parâmetros estão fora do permitido, o que pode ter contribuído com a corrosão. No entanto, a corrosão não pôde ser atribuída a nenhum parâmetro específico, tendo em vista que amostras que não atenderam as exigências da legislação (Amostras 3 e 7) não resultaram em corrosão perceptível, enquanto outra amostra, dentro das conformidades, apresentou corrosão (Amostra 8).

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Tabela 1- Resultados das análises químicas de amostras de etanol antes dos ensaios de submersão.

Característica	Unidade	Resolução ANP nº 907		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
		EAC	EHC								
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		LII	LII	LII	LII	LII	LII	Impurezas	LII
Cor	-	*	**	Sem cor	Sem cor	Sem cor	Sem cor	Sem cor	Sem cor	Sem cor	Sem cor
Acidez total, máx (mg ác. Acético)	mg/L	30		27,3	11,03	7,95	10,5	13,5	15,3	15,8	12,2
Condutividade elétrica, máx	µS/m	300		6,484	2,499	1,407	2,254	-	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m³	791,5	805,2 a 811,2	806,51	810,19	791,06	810,2	790,58	810,12	808,59	810,02
Teor alcoólico	% massa	99,3	92,5 a 94,6	94,19	92,87	99,45	92,86	99,6	92,89	93,44	92,93
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	2,61	7,36	4,27	6,52	6,1	6,88	5,68	6,8
Teor de etanol, mín.	%volume	98	94,5	93,9	92,5	-	93,2	-	92,7	92,2	96,1
Teor de água, máx.	%massa	0,7	7,5	5,94	6,19	0,51	7,39	0,45	7,29	6,69	7,25
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100 mL	5		2,84	6,8	6,4	5,32	0,44	1,2	1,04	1,32
Teor de hidrocarbonetos, máx.	%volume	3		Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Teor de cloreto, máx.	mg/kg	1		< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53	-	< 0,53
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4		< 0,78	< 0,78	< 0,78	< 0,78	< 0,78	< 0,78	-	< 0,78
Teor de ferro, máx.	mg/kg	5		< 0,314	< 0,314	< 0,314	< 0,314	< 0,314	< 0,314	< 0,314	< 0,314
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2		< 0,403	< 0,403	< 0,403	< 0,403	< 0,403	< 0,403	< 0,403	< 0,403
Teor de cobre, máx.	mg/kg	0,7	-	< 0,064	< 0,064	< 0,064	< 0,064	< 0,064	< 0,064	< 0,064	< 0,064
Teor de enxofre, máx.	mg/kg	Anotar		< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Teor de metanol	mg/kg	0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Poder calorífico superior ^a	cal/g	-		27.156,67	26.271,92	28.906,42	26.667,69	28.948,72	27.156,67	26.883,37	27.069,27

^aAnálise não prevista pela Resolução ANP nº 907, de 18 de novembro de 2022.

Agradecimentos

Ao programa ROTA 2030, projeto 27192*53, que financiou a pesquisa.

Referências Bibliográficas

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. **RESOLUÇÃO ANP Nº 907, DE 18 DE NOVEMBRO DE 2022 - DOU DE 23-11-2022.**, 2022. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-907-2022-dispoe-sobre-as-especificacoes-do-etanol-combustivel-e-suas-regras-de-comercializacao-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao>>
- ASTM NACE TM0169/G31 – 12A. **Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.**, 2013.
- ASTMD4294. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. 2021.
- ASTMD7319. Standard Test Method for Determination of Existent and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol and Butanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography. 2022.
- CANTERLE, J. O. B. et al. Evaluation of the Steel API X70 Embrittlement in Different Ethanol Environments. **CORROSION** **2016**, 2016.
- CANTERLE, J. O. B. et al. Stress corrosion cracking in fuel-grade ethanol: The role of the testing methodology. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 280, p. 109130, mar. 2023.
- KANE, R. D. Stress Corrosion Cracking of Steel Equipment in Ethanol Service. In: **Oil and Gas Pipelines**. [s.l.] Wiley, 2015. p. 353–362.
- KUMAR, T. S.; ASHOK, B. Corrosion behaviour analysis of SI engine components for ethanol-gasoline blends in flex fuel vehicular application. **Fuel Processing Technology**, v. 240, p. 107574, fev. 2023.
- NBR10422. ETANOL COMBUSTÍVEL — DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO — MÉTODO DA FOTOMETRIA DE CHAMA. 2013.
- NBR10547. **ETANOL COMBUSTÍVEL - DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.**, 2016.
- NBR10891. ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL - DETERMINAÇÃO DO PH - MÉTODO POTENCIOMÉTRICO. 2017.
- NBR11331. ÁLCOOL ETÍLICO - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO E COBRE - MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA. 2007.
- NBR13993. ETANOL COMBUSTÍVEL — DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDROCARBONETOS — MÉTODO VOLUMÉTRICO. 2018.
- NBR15531. ETANOL COMBUSTÍVEL — DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA — MÉTODO VOLUMÉTRICO DE KARL FISCHER. 2021.
- NBR15559. ETANOL COMBUSTÍVEL - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATERIAL NÃO VOLÁTIL POR EVAPORAÇÃO. 2018.
- NBR15639. ETANOL COMBUSTÍVEL — DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA E DO TEOR ALCÓOLICO POR DENSÍMETRO DIGITAL DE BANCADA. 2016.
- NBR16041. ETANOL COMBUSTÍVEL - DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METANOL E ETANOL POR CROMATOGRAFIA GASOSA. 2015.
- NBR16047. **ETANOL COMBUSTÍVEL — DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ TOTAL POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.**, 2015.
- SILVA, A. L. DA; CASTAÑEDA-AYARZA, J. A. Macro-environment analysis of the corn ethanol fuel development in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110387, jan. 2021.
- WANG, X. et al. Evaluation of hydrous ethanol as a fuel for internal combustion engines: A review. **Renewable Energy**, v. 194, p. 504–525, jul. 2022.