

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA FARADÁICA E DENSIDADE DE CORRENTE PARCIAL DOS GASES HIDROGÊNIO E MONÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS CONTENDO MISTURAS DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR E MALTE POR PROCESSO DE CRONOAMPEROMETRIA

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

PACHECO; Johnlee Inácio¹, SÁNCHEZ; Felipe Antonio Lucca², GONÇALVES; Wellington D.³, CHACÓN; Gustavo⁴, SOUSA; Vânia Caldas de⁵

RESUMO

1. RESUMO

Existem resíduos gerados pelo aproveitamento da biomassa, e foi pensando no reaproveitamento desses resíduos que surgiu a criação de um processo eletroquímico com a utilização e fabricação de um eletrolisador para avaliar a obtenção de gases com potencial energético para reaproveitamento como fonte de energia limpa. Sabe-se também que os gases hidrogênio e monóxido de carbono podem ser usados como fontes de energia. Assim, neste trabalho foi utilizado uma mistura de bagaço de cana e bagaço de malte como resíduos de biomassa para a obtenção de gases pelo processo de eletrólise da água e analisar suas respectivas influências no comportamento eletroquímico de soluções contendo diferentes concentrações de massa desses dois resíduos. Os resultados de densidade de corrente mostraram que a adição dos resíduos de biomassa tende a diminuir a corrente total do sistema com o aumento da concentração dos resíduos. As análises de eficiência faradáica e densidade corrente parcial confirmaram os resultados obtidos através da densidade de corrente para a produção de hidrogênio formado no cátodo, com menor eficiência faradáica para hidrogênio e valores de corrente reduzidos no sistema conforme a concentração de resíduo de biomassa evolui. Porém, o gás monóxido de carbono, formado no ânodo, teve sua eficiência de produção aumentada com o aumento da concentração de resíduo de biomassa com 1% de biomassa em solução.

2. ABSTRACT

There are residues generated by the use of biomass. It was thinking about the reuse of these residues that created an electrochemical process with the use and manufacture of an electrolyzer to evaluate the obtaining of gases with energetic potential for reuse as a clean energy source. It is also known that hydrogen and carbon monoxide gases can be used as energy sources. Thus, in this work, a mixture of sugarcane bagasse and malt bagasse was used as biomass residues to obtain gases by the water electrolysis process and analyze their respective influences on the electrochemical behavior of solutions containing different mass concentrations of these two residues. The results of current density showed that the addition of the biomass residues tends to decrease the system's total current with the increase of the residues' concentration. The analysis of faradic efficiency and partial current density confirmed the results obtained through the current density for hydrogen production formed at the cathode, with lower faradic efficiency for hydrogen and reduced current values in the system as the biomass concentration residue evolves. However, the carbon monoxide gas formed at the anode had its production efficiency increased with the increase in the concentration of biomass residue with 1% of the biomass in solution.

3. INTRODUÇÃO

Os processos biotecnológicos estão em uma tendência crescente de uso eficiente e valor agregado aos resíduos. Os resíduos agroindustriais vêm despertando interesse como estoque renovável, em abundância e a baixo preço. O acúmulo de resíduos se apresenta como um fator negativo quando se trata de problemas ecológicos e econômicos. No entanto, são fontes renováveis utilizadas para bioconversão [1]. Em 2016, 8,8% da energia elétrica do país foi gerada com o uso de biomassa como insumo [2]. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), o Brasil ocupa o terceiro lugar no mundo na geração de energia renovável [3]. Os processos biotecnológicos estão em uma tendência cada vez maior de uso eficiente e valor agregado aos resíduos agroindustriais. A biomassa lignocelulósica é uma fonte orgânica abundante e uma matéria-prima promissora para a produção sustentável de bioquímicos, biocombustíveis, bioetanol e outros produtos de alto valor [4]. As biomassas lignocelulósicas são compostas principalmente por três componentes: hemicelulose, celulose e

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), johnlee_inacio@hotmail.com
² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), felipe.lucan@gmail.com
³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), wellingtondouglass4@gmail.com
⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), gjchacon1976@gmail.com
⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), vania.sousa@ufrgs.br

lignina [5-8].

Os novos métodos que utilizam a biomassa como insumo economizam energia devido à facilidade de obtenção e economia no uso [9,10]. O bagaço da cana de açúcar proporcionou a geração de calor e eletricidade sem custo adicional significativo. Uma tonelada de matéria-prima moída resulta em 250 kg de bagaço e 204 kg de palha e pontas [11]. No Brasil, o bagaço da cana de açúcar é o maior subproduto lignocelulósico agrícola. Nas safras 2015/2016, foram processadas mais de 650 milhões de toneladas [12]. Existem estudos desenvolvidos que analisam a produção de papel a partir de fontes de celulose [13,14], e também estudos para o bagaço de cana-de-açúcar [15-16]. A indústria cervejeira gera compostos orgânicos de alto valor nutritivo, bem como seu conteúdo mineral. Além disso, como resíduo, podem ser usados como matéria-prima de baixo custo em muitos processos de fermentação industrial [17]. Cerca de 20 kg de malte úmido são produzidos por 100 litros de cerveja produzida [18].

Portanto, considerando a importância do reaproveitamento desses resíduos e seus potenciais energéticos, o presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito da adição de bagaço de biomassa sobre a produção e eficiência de hidrogênio e monóxido de carbono gasosos através da aplicação de corrente por processo cronoamperométrico e, adicionalmente, avaliar o desenvolvimento da corrente em solução através de diferentes concentrações de biomassa na solução eletrolítica.

4. METODOLOGIA

4.1. Moagem e peneiramento das biomassas

Os resíduos de biomassa escolhidos para comparação são compostos lignocelulósicos amplamente utilizados no cenário agrícola brasileiro. O bagaço de cana de açúcar usado foi obtido de um comerciante local em Osório, Brasil. O bagaço de malte foi adquirido da indústria brasileira de malte de cevada (Agraria). As duas diferentes biomassas foram separadas e posteriormente secas em um forno a 60 graus Celsius, trituradas em um liquidificador e moinho de bolas planetário, e então peneiradas em um filtro com malha 60.

4.2. Caracterização através de MEV e FTIR

Para analisar a estrutura e morfologia das biomassas, foi utilizado um equipamento de bancada de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (HitachiTM3000), com feixes de 5 e 15 keV. Análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas para determinar as ligações químicas presentes nos resíduos utilizando espectrômetro FTIR / NIR, modelo FRONTIER, marca PERKIN-ELMER com resolução de 8 cm⁻¹ e varredura de 4000-400 cm⁻¹.

4.3. Construção dos eletrolisador

O eletrolisador foi construído com vidro de borossilicato, duas tampas com UHMWPE (polietileno de ultra alto peso molecular), eletrodos de trabalho e contra eletrodos de Ti com diâmetro de 15 mm e 11,1 cm² de área exposta (espaçados por 2,65 cm) e eletrodo de referência Ag/AgCl. O volume interno do eletrolisador é de 285 ml.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), johnlee_inacio@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), felipe.lucsan@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), wellingtondouglass4@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), gjchacon1976@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), vania.sousa@ufrgs.br



Figura 1. Eletrolisador com eletrodos de Ti projetado para realizar as análises de cronoamperometria.

A solução utilizada como eletrólito foi preparada utilizando 100 ml de KOH 0,1M para análise de cronoamperometria. Quatro concentrações diferentes em massa da mistura de bagaço de cana de açúcar e malte nas mesmas proporções foram utilizadas durante todas as análises: 0%, 0,01%, 0,1% e 1% de biomassa em solução.

4.4. Análises de corrente por cronoamperometria

As medições eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato / galvanostato Autolab/PGSTAT101. Nas análises de cronoamperometria, um potencial de -1,8 V foi aplicado por 60 minutos com amostras colhidas a cada 15 minutos para serem analisadas por cromatografia gasosa simultaneamente.

4.5 Análise da produção de gases por cromatografia

A quantificação da fase gasosa produzida foi realizada por meio de cromatógrafo a gás (Agilent 7890 GC), utilizando coluna Porapak-Q malha 80/100 equipada com detector de condutividade térmica (TCD) e conectada em série com detector FID. As amostras foram preparadas para avaliar a quantificação dos gases produzidos: H₂ e CO. As medidas foram realizadas em intervalos de 15 minutos, utilizando-se uma seringa estanque com volume máximo de 50 µL.

4.6 Análises de eficiência faradáica e densidade de corrente parcial

Neste trabalho, valores de eficiência faradáica foram calculados para dois gases: hidrogênio e monóxido de carbono. A eficiência faradáica (FE) foi calculada de acordo com a fórmula:

$$FE = \frac{F \left(\left(\frac{y}{b} \right) 10^{-6} \right) n}{I \cdot t} \quad (\text{Eq-1})$$

Onde.

F = constante de Faraday (C / mol).

y = área do cromatógrafo (área).

b = slope (área / µmol).

v = volume de injeção (ml).

n = elétrons transferidos (e-).

I = corrente aplicada (A).

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), johnlee_inacio@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), felipe.lucsan@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), wellingtondouglass4@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), gjchacon1976@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), vania.sousa@ufrgs.br

t = tempo de eletrólise (s).

Para correlacionar a eficiência faradáica obtida com a densidade de corrente encontrada no sistema, a densidade de corrente parcial foi calculada para os dois gases: hidrogênio e monóxido de carbono, de acordo com a fórmula:

$$j_i = FE \cdot \left(\frac{I}{A}\right) \quad (\text{Eq-2})$$

Onde.

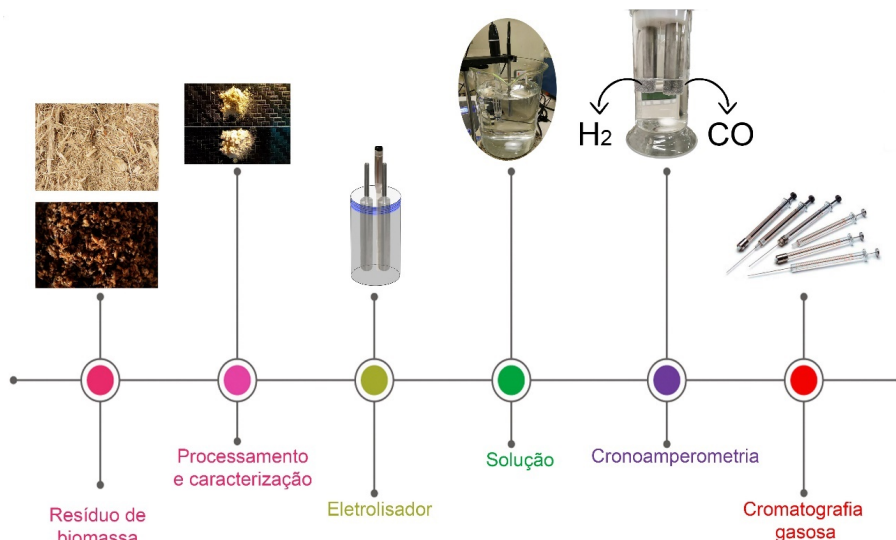
j_i = densidade de corrente parcial (A / cm²).

FE = eficiência faradáica (n, eff).

I = corrente aplicada (A).

A = área do eletrodo em contato com a solução (cm²).

As etapas e análises do trabalho evoluíram de acordo com o Esquema 1.



Esquema 1. Ilustração esquemática da evolução cronológica das etapas do trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias dos resíduos de biomassa já moídas e peneiradas estão apresentadas na Figura 2.

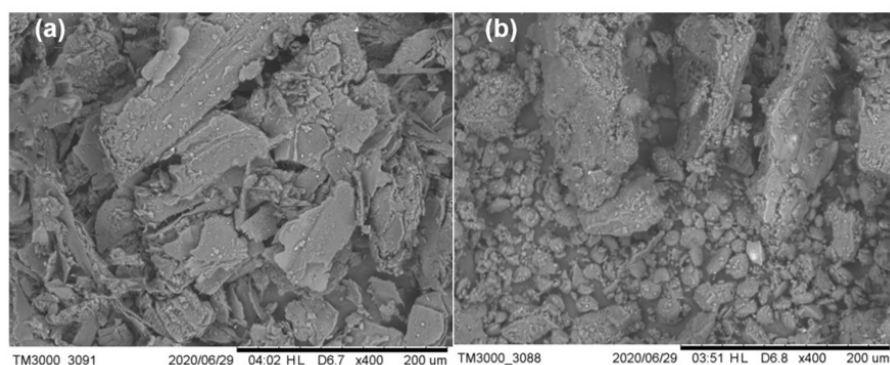


Figura 2. Micrografias eletrônicas de varredura (SEM) de biomassa seca antes de usá-la no processo de eletrólise. Imagens SEM de bagaço de cana de açúcar em (a), imagens SEM de bagaço de malte em (b).

As micrografias obtidas mostraram aglomerados de partículas com tamanhos menores que 100 µm. O formato de agulha é observado na estrutura morfológica do bagaço da cana-de-açúcar.

Para avaliar as ligações químicas presentes nos resíduos, análises de FTIR foram realizadas nas duas biomassas separadamente e plotadas no mesmo gráfico para que comparações e análises pudessem ser feitas.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), johnlee_inacio@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), felipe.lucsan@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), wellingtondouglass4@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), gjchacon1976@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), vania.sousa@ufrgs.br

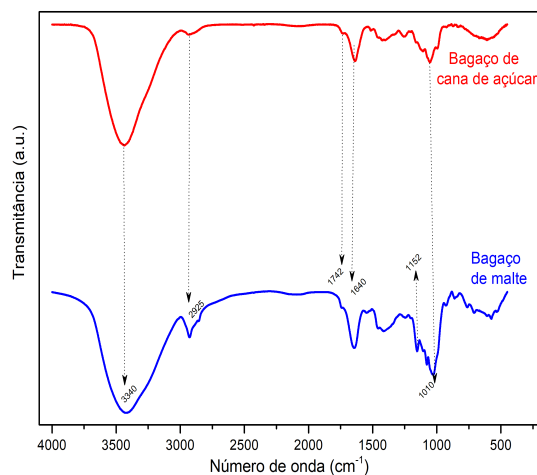


Figura 3. Transformadas de Fourier, espectros de infravermelho de bagaço de cana de açúcar e bagaço de malte moídos e secos antes do processo de eletrólise assistida por água.

Para todos os resíduos, uma banda em comum revela a presença de lignina orgânica, celulose e grupos orgânicos de hemicelulose, tais como: uma banda larga centrada em 3340 cm^{-1} que indica grupos de alongamento O-H e HNH, em 2925 cm^{-1} um alongamento C-H de C-Hx alifático, uma banda discreta centrada em 1742 cm^{-1} indica alongamento C=O de compostos de carboxila e cetonas, uma banda larga e não intensa centrada em 1640 cm^{-1} são assinaturas de vibrações de alongamento C=O, em 1100 e 1010 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de alongamento C-O-C em celulose e hemicelulose e a banda de absorbância observada em 1053 cm^{-1} podem estar relacionadas ao alongamento C-O dos grupos carboxila e à flexão da banda de vibração dos grupos hidroxila [19-21]. No bagaço de malte, foi observada uma banda de absorbância característica em 1152 cm^{-1} e é atribuída à estrutura molecular dos carboidratos, como a amilose e amilopectina presente nos grãos de cevada e possível remanescente no resíduo após o processo de fabricação da cerveja artesanal [22].

Após as caracterizações, as biomassas foram dissolvidas e homogeneizadas em solução de KOH 0,1M para iniciar o processo de cronoamperometria. Os valores de densidade de corrente em função do tempo para cada diferente concentração de resíduos de biomassa foram apresentados na Figura 4.

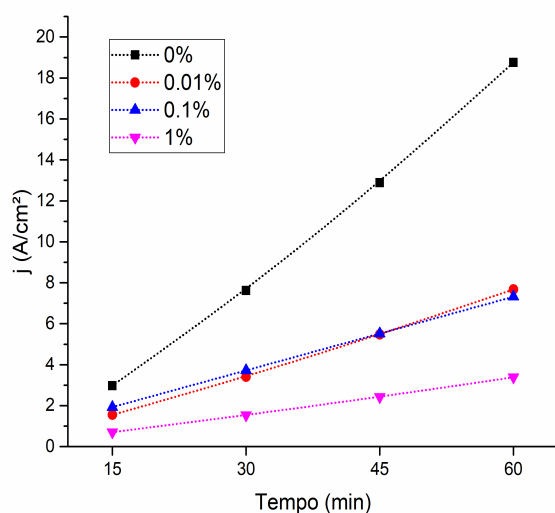


Figura 4. Densidade de corrente em função do tempo obtidos através do processo de cronoamperometria da mistura de bagaço de cana de açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa.

Os valores de densidade de correntes mostrados na Figura X. apresentam uma tendência direta entre a

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), johnlee_inacio@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), felipe.lucsan@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), wellingtondouglass4@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), gjchacon1976@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), vania.sousa@ufrgs.br

diminuição de densidade de corrente no sistema e o aumento na concentração de biomassa em solução, tornando a solução mais resistiva. Como as análises não passaram por aquecimento prévio e não houveram adições de agentes oxidantes, as soluções podem não ter tido potencial aplicado suficiente para que os resíduos oxidassem de forma mais eficaz, aumentando a densidade de corrente no sistema, como observado no estudo de Le Yang et al., constatando ao aumentar a concentração de glicose em uma solução contendo 1M Fe^{3+} e HCl , ocorreu um aumento na corrente do sistema entre os potenciais de 0,1 a 1,2 V [23].

A Figura 5 ilustra o comportamento da eficiência faradáica das soluções em função da concentração dos resíduos de biomassa, através da densidade de corrente parcial para hidrogênio após 60 minutos de aplicação de tensão através do processo de cronoamperometria.

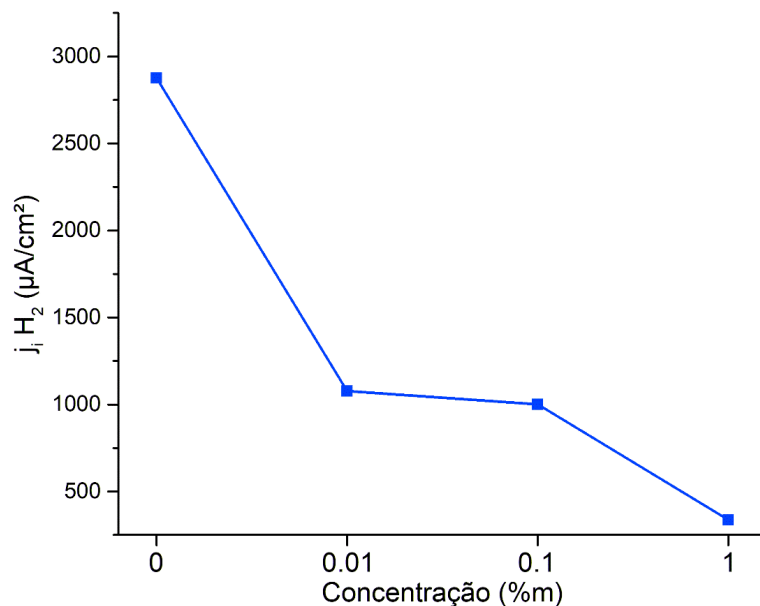


Figura 5. Densidade de corrente parcial para hidrogênio após 60 minutos de cronoamperometria da mistura de bagaço de cana de açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa.

Os valores obtidos são mostrados na Figura 5 revelam que a densidade de corrente parcial para hidrogênio ($j_i \text{H}_2$) tende a diminuir com o aumento da concentração de resíduos de biomassa. No entanto, é possível que a voltagem aplicada no sistema não seja suficiente para quebrar as ligações C-H contidas nas estruturas de resíduos e gaseificar íons de hidrogênio livres.

As análises de densidade de corrente parcial para monóxido de carbono ($j_i \text{CO}$) foram apresentadas na Figura 5.

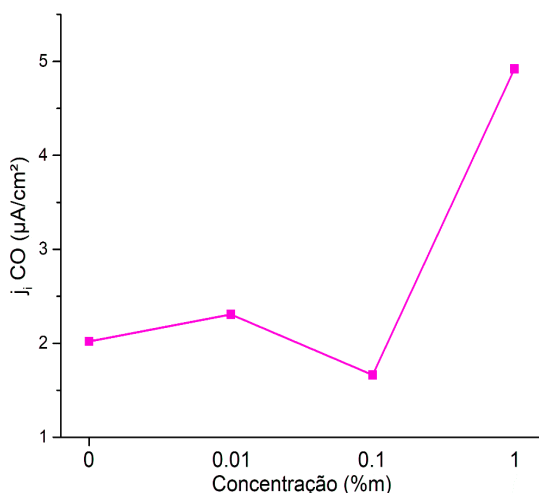


Figura 5. Densidade de corrente parcial para monóxido de carbono após 60 minutos de cronoamperometria da mistura de bagaço de cana de açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa.

Podemos observar que mesmo com a diminuição de densidade de corrente no sistema com o aumento de

concentração de biomassa, a densidade de corrente parcial para o monóxido de carbono obteve valores expressivos ($5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para a concentração de 1% de biomassa em solução. Esse resultado indica a formação gasosa mais eficiente para monóxido de carbono mesmo em correntes mais baixas, sendo esse um ponto positivo, uma vez que valores menores de tensão necessitem ser aplicados no processo de eletrólise por cronoamperometria visando a formação gasosa.

6. CONCLUSÕES

As análises de densidade de corrente por cronoamperometria mostraram uma tendência de diminuição da corrente no sistema com o aumento da concentração de biomassa em solução. Na análise da eficiência faradáica e densidade de corrente parcial, observou-se uma diminuição na eficiência de produção de H_2 com o aumento na concentração de resíduos de biomassa. No entanto, houve um aumento na eficiência da produção de CO com o aumento da concentração de resíduo de biomassa, abrindo um novo leque de possibilidades de estudos de aumento das concentrações de biomassa ou aumento da tensão aplicada. Existem variações no processo que podem ser consideradas em trabalhos futuros, tais como: alteração dos eletrodos de trabalho, variação da temperatura da solução, aplicações de tensões maiores em cronoamperometria, uso de diferentes concentrações de massa, adição de agentes oxidantes, e análise individual de cada resíduo de biomassa na produção de gases ao misturar biomassas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Koopmans, A and Koppejan, J 1997: Agricultural and forest residues – generation, utilization and availability. Regional Consultation on Modern Applications of Biomass Energy. 6 -10 January 1997. Kuala Lumpur, Malaysia.
- [2] U.S. Energy Information Administration. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=30472>.
- [3] Renewable Brazil: Country is world leader in clean energy. Disponível em: <http://www.brazil.gov.br/about-brazil/news/2018/03/renewable-brazil-country-is-world-leader-in-clean-energy/#content>
- [4] Limayem, A., & Ricke, S. C. (2012). Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. In Progress in Energy and Combustion Science (Vol. 38, Issue 4, pp. 449–467).
- [5] Z.Q. Ma, D.Y. Chen, J. Gu, B.F. Bao, Q.S. Zhang, Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods, Energy Convers. Manage. 89 (2015) 251–259.
- [6] D. Chen, A. Gao, K. Cen, J. Zhang, X. Cao, Z. Ma, Investigation of biomass torrefaction based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin, Energy Convers. Manage. 169 (2018) 228–237.
- [7] D. Chen, A. Gao, Z. Ma, D. Fei, Y. Chang, C. Shen, In-depth study of rice husk torrefaction: characterization of solid, liquid and gaseous products, oxygen migration and energy yield, Bioresour. Technol. 253 (2018) 148–153.
- [8] D. Chen, J. Mei, H. Li, Y. Li, M. Lu, Z. Ma, et al., Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products, Bioresour. Technol. 228 (2017) 62–68.].
- [9] Klass, D.L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Impresso (1998).
- [10] Johansson, T B, Kelly, H, Reddy, A K.N., and Williams, R H. Renewable energy: Sources for fuels and electricity. United States: N. p., 1993.
- [11] RAÍZEN. 2015. Geração de energia elétrica a partir da cana de açúcar. Clipping Raízen. Disponível em: <http://www.raizen.com.br>
- [12] Xavier MR. Issue analysis: the Brazilian sugarcane ethanol experience. Washington, DC: NW: Competitive Enterprise Institute Publishers
- [13] Bryant, C.; Yassumoto, W. Y. Bagasse-based ethanol from Brazil gearing up for export market. International Sugar Journal; 696, 698-700.
- [14] EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2011 e ano base 2010 [online]. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf
- [15] ISO. International Sugar Organization. [online]. Available at: <https://www.isosugar.org>; 2021.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), johnlee_inacio@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), felipe.lucsan@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), wellingtondouglass4@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), gjchacon1976@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), vania.sousa@ufrgs.br

- [16] CONAB. (2019). Cana-de-açúcar: Acompanhamento da safra brasileira 2018/2019. Companhia Nacional de Abastecimento, 5(4), 75.
- [17] Thiago, R. dos S. M., Pedro, P. M. de M., & Eliana, F. C. S. (2014). Solid wastes in brewing process: A review. *Journal of Brewing and Distilling*, 5(1), 1–9.
- [18] Reinold, M. R. (1997). Manual prático de cervejaria. Aden Editora e Comunicações, 1, 1–149.
- [19] Fontana, K. B., Lenzi, G. G., Watanabe, E. R. L. R., Lenzi, E. K., Pietrobelli, J. A. M. T., & Chaves, E. S. (2016). Biosorption and Diffusion Modeling of Pb(II) by Malt Bagasse. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016, 1–11.
- [20] K.B.Fontana,E.S.Chaves, J.D. S. Sanchez, E. R. L. R.Watanabe,J. M. T. A. Pietrobelli, and G. G. Lenzi, "Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: isotherm, kinetic and thermodynamic studies," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 124, pp. 329–336, 2016.
- [21] Iftikhar, M., Asghar, A., Ramzan, N., Sajjadi, B., & Chen, W. (2019). Biomass densification: Effect of cow dung on the physicochemical properties of wheat straw and rice husk based biomass pellets. *Biomass and Bioenergy*, 122, 1–16.
- [22] Zhang, X., & Yu, P. (2012). Differentiation of mixtures of co-product blend with barley grain based on Fourier transform infrared attenuated total reflection molecular spectroscopy: Carbohydrate molecular spectral profiles and nutritive characteristics in dairy cattle. *Journal of Dairy Science*, 95(11), 6624–6634.
- [23] Yang, L., Liu, W., Zhang, Z., Du, X., Gong, J., Dong, L., & Deng, Y. (2017). Hydrogen Evolution from Native Biomass with Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple Catalyzed Electrolysis. *Electrochimica Acta*, 246, 1163–1173.

8. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) do Brasil, pelo apoio financeiro, Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil e Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS) Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrolisador, Geração de gás, Eficiência Faradáica, Resíduos de biomassa, Eletroquímica

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), johnlee_inacio@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), felipe.lucsan@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), wellingtondouglass4@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), gjchacon1976@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), vania.sousa@ufrgs.br