

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**POTENCIAL DE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DA
BIOMASSA DE MACROALGAS NO ESTADO DE ALAGOAS**

FERNANDO PINTO COELHO

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes

Co-Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Recife, PE

2018

FERNANDO PINTO COELHO

**POTENCIAL DE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DA
BIOMASSA DE MACROALGAS NO ESTADO DE ALAGOAS**

Tese de doutorado submetida a banca examinadora
do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias
Energéticas e Nucleares para obtenção do título de
Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.
Área de Concentração: Energia da Biomassa.

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes

Co-Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto de Moraes Abreu

Recife, PE

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

C672p

Coelho, Fernando Pinto.

Potencial de aproveitamento energético da biomassa de macroalgas no estado de Alagoas. / Fernando Pinto Coelho. - Recife: O Autor, 2018.

98 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2018.

Inclui referências e apêndices.

1. Biomassa. 2. Caracterização. 3. Energia. 4. Poder calorífico. 5. Combustão. I. Menezes, Rômulo Simões Cezar, orientador. II. Abreu, Cesar Augusto Moraes de, orientador. III. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2018-16

Fernando Pinto Coelho

POTENCIAL DE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DA BIOMASSA DE MACROALGAS NO ESTADO DE ALAGOAS

Tese de doutorado apresentada a banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Energia da Biomassa.

Prof. Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes

Orientador/ presidente

1º examinador

2º examinador

3º examinador

4º examinador

5º examinador

Recife, 22 de fevereiro 2018

“Hay hombres que luchan un poco y son buenos, hay otros que luchan mucho y son muy buenos, pero hay aquellos que luchan por toda la vida, estos son los imprescindibles”

BERTOLD BRECHT

AGRADECIMENTOS

Meu singelo e reiterado agradecimento ao meu Deus maior que ao longo de toda essa trajetória me apoiou com fé, esperança, saúde e muito trabalho. Obrigado senhor!

Meus agradecimentos aos meus estimados pais João Pinto Coelho e Fernanda Macedo Coelho, que propiciaram a minha formação educacional.

Agradecimentos aos meus amados filhos Ramon Estevão Araujo Pinto Coelho e Yasmine Maria Araujo Pinto Coelho, que muito contribuíram nos meus trabalhos de campo em numerosas coletas nas praias de Maceió.

Agradeço aos meus orientadores Rômulo Simões Cesar Menezes e Cesar Augusto Moraes de Abreu, pela paciência, dedicação e apoio nas horas difíceis e pelas valiosas orientações sem as quais não seria possível a realização desse trabalho.

Agradeço ao meu querido amigo o pesquisador, Dr. Dário Costa Primo, pelas numerosas orientações na realização dessa pesquisa.

Agradeço de coração aos amigos Sergio Carneiro de Sá e Tania Carneiro pela paciência em me hospedarem com cortesia, amizade e dedicação em sua própria residência.

Agradeço a equipe do laboratório de biomassa representada por Claudenice, Gilberto e Pedrinho, pelas orientações e importante apoio a minha pesquisa.

Agradeço o apoio da maravilhosa equipe de trabalho do DEN-biomassa representada pelos meus queridos amigos e colegas: Tiago Diniz, Diego Andaluz, Uemerson José, Rafael Rodrigues, Raphael Correia, Anderson, Heitor, Natache Ferrão, Mona Nagai, Monaliza Andrade, Alice Sabrina, Andrea Avelino, Renata, Kenedy, Elisa, Barbara, etc.

Agradeço ao professor Everardo Valadares de Sá Barretto Sampaio pela sua enorme paciência e importantes correções na minha tese.

Agradecimentos especiais aos professores Emmanuel Emiliano Dutra e Nelson Medeiros de Lima Filho pelas orientações importantes para minha tese.

Agradeço a todos professores do DEN que fizeram parte das minhas disciplinas pelo valioso aprendizado e pelas lições recebidas: Prof. Olga Vilela, Prof. Edivania Borges, Prof. Vinicius Barros, Prof. Rômulo Menezes e Prof. Everardo Sampaio.

Agradeço aos professores Flávio Figueiredo e Renata Figueiredo do Dept. de Engenharia Mecânica da UFPE, pelo grande apoio nas pesquisas de avaliação do poder calorífico da biomassa de macroalgas.

Agradeço ao Prof. Elvis Joacir de França e a toda equipe do C.R.C.N. representada pelos colegas Marcelo, Julyane e Denilson pelo auxílio nas análises de metais em laboratório.

Agradeço a toda minha equipe de coletas de macroalgas; Professora e amiga Erika Guedes e aos biólogos Victor Andrei R. Carneiro e Laurianne Patricia Albuquerque de Araujo.

Meus honrosos agradecimentos a Universidade Federal de Pernambuco – UFPE e ao Dept. de Energia Nuclear – DEN, sem os quais não seria possível a realização dessa tese.

Meus agradecimentos ao colegiado do curso de Geografia da Universidade Federal de Alagoas – UFAL, pela compreensão e apoio aos meus prazos de defesa.

Meus agradecimentos ao amigo e Prof. Marcio Gomes Barboza e a Prof. Aline Barboza pelos prestimosos auxílios a minha tese.

RESUMO

Em alguns trechos do litoral brasileiro ocorre regularmente um processo natural de deposição de grandes quantidades de macroalgas. Nas áreas urbanas, as instituições de limpeza recolhem essa biomassa e destinam a aterros. Essa operação tem um alto custo financeiro e provoca a emissão de gases de efeito estufa à medida em que essa biomassa residual é decomposta nos aterros. Esse problema é observado no litoral de Maceió, Alagoas. A biomassa de macroalgas é um recurso natural que poderia ser utilizado para geração de energia renovável, contribuindo para o atendimento a uma demanda crescente por energia de baixo impacto ambiental, delineando uma possibilidade de crescimento econômico sustentável. O objetivo geral desse trabalho foi avaliar o potencial de aproveitamento energético da biomassa de macroalgas depositada no litoral de Maceió, com dois estudos específicos: 1) caracterização química da biomassa das principais espécies de macroalgas encontradas na área de estudo; 2) avaliação da capacidade de combustão da biomassa agregada, das espécies selecionadas e dos “pellets” produzidos com macroalgas. No primeiro estudo, foram analisadas amostras de 13 espécies de macroalgas e da biomassa agregada coletadas em sete praias de Maceió, por meio do EDX para determinação dos teores de Mg, Al, Cl, Ca, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn e Sr e para os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, por analisador elementar e, os teores de celulose e lignina por determinador de fibras. Os percentuais nas espécies dos teores de carbono variaram entre 16.5 – 61.8 %, de hidrogênio e nitrogênio foram aproximadamente 6,73 e 4,53%. Enquanto que a celulose variou em mais de 100%. Os elementos Mg, Al, Cl, Ca, e S tiveram teores mais altos do que Mn, Fe, Cu, Zn e Sr. No segundo estudo, determinou-se o poder calorífico médio utilizando-se uma bomba colorimétrica e o valor encontrado na biomassa das macroalgas foi de 2418,7 Kcal/kg. O poder calorífico inferior médio (8,82 MJ/kg) das 13 espécies analisadas foi similar ao da principal biomassa utilizada no Brasil, o bagaço de cana, avaliado em 8,91 MJ/kg. A biomassa de macroalgas agregadas com pellets condensados em compósitos energéticos tiveram poder calorífico de 4.823 Kcal/kg, 1,2% a mais do que a média dos pellets das biomassas terrestres. Portanto, a biomassa de macroalgas tem potencial para ser aproveitada para geração de biocombustíveis ou energia térmica. Algumas espécies podem ter potencial para aproveitamento na indústria de alimentação ou química. Esse aproveitamento poderia reduzir o custo com as operações de limpeza urbana nas áreas costeiras.

Palavras-chave: Biomassa.Caracterização.Energia.Poder Calorífico.Combustão.

ABSTRACT

In some stretches of the Brazilian coast, a natural process of deposition of large amounts of macroalgae biomass occurs regularly. In urban areas, urban cleaning institutions collect this biomass and use landfills. This operation has a high financial cost, causes the emission of greenhouse gases to the extent that this residual biomass is decomposed in landfills and does not stimulate the use of this biomass for other purposes. This problem is also observed on the coast of the municipality of Maceió, Alagoas, in the some stretches of the Brazilian coast, a natural process of deposition of large amounts of macroalgae occurs regularly. In urban areas, urban cleaning institutions collect this biomass and go to landfills. This operation has a high financial cost, causes the emission of greenhouse gases as this residual biomass is decomposed in landfills. This problem is observed in the coast of Maceió, Alagoas. Macroalgae biomass is a natural resource that could be used for renewable energy generation, contributing to the growing demand for energy of low environmental impact, outlining a possibility of sustainable economic growth. The general objective of this work was to evaluate the potential of energy utilization of the macroalgae biomass deposited in the coast of Maceió, with two specific studies: 1) chemical characterization of the main macroalgae species found in the study area; 2) evaluation of the combustion capacity of the aggregate biomass, the selected species and the pellets produced with macroalgae. In the first study, samples of 13 species of macroalgae and an aggregate biomass sample were analyzed in seven beaches of Maceió, using EDX to determine the Mg, Al, Cl, Ca, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn and Sr and for the contents of carbon, hydrogen and nitrogen, by elemental analyzer, and the cellulose and lignin contents by fiber determiner. The percentages in the species of the carbon contents varied between 16.5 - 61.8%, of hydrogen and nitrogen were approximately 6.73 and 4.53%. While the cellulose varied by more than 100%. The Mg, Al, Cl, Ca, and S elements had higher levels than Mn, Fe, Cu, Zn, Sr. In the second study, the mean calorific value was determined using a colorimetric pump, and the value found in biomass was 2418.7 Kcal / kg. The medium lower calorific value (8.82 MJ/kg) was similar to that of the main biomass used in Brazil, the sugarcane bagasse, evaluated at 8.91 MJ/kg. Aggregated macroalgae biomass with condensed pellets in energetic composites had a calorific value of 4,823 Kcal / kg, 1.2% more than the average of the terrestrial biomass pellets. Therefore, macroalgae biomass has the potential to be harnessed for the generation of biofuels or thermal energy. Some species may have potential for use in the food or chemical industry. Such use could reduce the cost of urban cleaning operations in coastal areas.

Keywords: Biomass.Characterization.Energy.Calorific Value.Combustion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Raias de coleta das amostras de biomassa de macroalgas nas praias de Maceió / Al 15	2
Figura 2: Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Pajuçara Maceió/Al	2
Figura 3: Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Ponta Verde Maceió/ Al	2
Figura 4: Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Jatiúca Maceió/Al	2
Figura 5: Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Guaxuma Maceió / Al	3
Figura 6: Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Garça Torta Maceió / Al	3
Figura 7: Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Riacho Doce Maceió / Al	4
Figura 8: Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia da Sereia Maceió/ Al	4
Figura 9: Esquema da bomba calorimétrica IKA WERK C - 2000	2
Figura 10: Máquina peletizadora	3
Figura 11: Pellets da biomassa agregada de macroalgas	3
Figura 12: Poder calorífico dos condensados de compostos energéticos das biomassas	4
Figura 13: <i>Gracilaria corticata</i> (J. Agardh) J. Agardh	6
Figura 14: <i>Ulva lactuca</i> (Linnaeus)	6
Figura 15: <i>Cryptonemia luxurians</i> (C. Agardh) J. Agardh	6
Figura 16: <i>Bryothamnion seaforthii</i> (Tuner) Kuetzing	6
Figura 17: <i>Lobophora variegata</i> (J.V. Lamouroux) Womersley ex E. C. Oliveira	6
Figura 18: <i>Styopodium zonale</i> (J.V. Lamaroux) Papenfuss	6
Figura 19: <i>Gracilaria sjoestedtii</i> (Kylin) E. Y. Dawson	6
Figura 20: <i>Cryptonemia Crenulata</i> (J. Agardh) J. Agardh	6
Figura 21: <i>Amansia multifida</i> (J. Lamouroux)	6
Figura 22: <i>Botryocladia occidentalis</i> (Børgesen) Kylin	6
Figura 23: <i>Cryptonemia Seminervis</i> (C. Agardh) J. Agardh	7

Figura 24: <i>Bryothamnion triquetrum</i> (S.G.Gemelin) M. Howe	7
Figura 25: <i>Vidalia obtusiloba</i> (Mertens ex C.Agardh) J.Agardh	7
Figura 26: <i>Ulva fasciata</i> (S.F.Gray)	7
Figura 27: <i>Spatoglossum schroederi</i> (C.Agardh) Kützing	7
Figura 28: <i>Laurencia papillosa</i> var. <i>thyrsoides</i> (Kützing)	7
Figura 29: <i>Jania subulata</i> (Ellis & Solander) Sonder	7
Figura 30: <i>Hypnea musciformis</i> (Wulfen) J.V.Lamouroux	7
Figura 31: <i>Haloplegma duperreyi</i> Montagne	7
Figura 32: <i>Gracilaria spinulosa</i> (Okamura) Chang & B.M.Xia	7
Figura 33: <i>Gracilaria sjoestedtii</i> (Kylin)	7
Figura 34: <i>Galaxaura cylindrica</i> (J.Ellis & Solander) J.V.Lamouroux	7
Figura 35: <i>Digenea simplex</i> (Wulfen) C.Agardh	7
Figura 36: <i>Dictyota cervicornis</i> f. <i>pseudohamata</i> (A.B.Cribb) De Clerck & Coppejans	7
Figura 37: <i>Cryptonemia luxurians</i> (C.Agardh) J.Agardh	7
Figura 38: <i>Colpomenia sinuosa</i> (Mertens ex Roth) Derbès & Solier	7
Figura 39: <i>Caulerpa racemosa</i> var. <i>occidentalis</i> (J.Agardh) Børgesen	7
Figura 40: <i>Caulerpa microphysa</i> (Weber-van Bosse) Feldmann	7
Figura 41: <i>Botryocladia occidentalis</i> (Børgesen) Kylin	7
Figura 42: <i>Anadyomene stellata</i> (Wulfen) C.Agardh	7
Figura 43: <i>Hydropuntia córnea</i> (J.Agardh;M.J.Wynne).....	8

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Identificação taxonômica das algas depositadas no litoral das praias pesquisadas - Maceió, Al	32
Quadro 2: Teor de carbono das macroalgas	33
Quadro 3: Teor de fósforo das macroalgas	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tábua das Marés nos dias das coletas de macroalgas	25
Tabela 2 - Concentrações de nutrientes em amostras de biomassa de espécies de macroalgas depositadas em praias do litoral de Maceió, Alagoas, Brasil	35
Tabela 3 - (%) de lignina, celulose e cinzas em amostras de 12 espécies de macroalgas e biomassa agregada coletadas em praias do litoral de Maceió, Alagoas	37
Tabela 4 - Concentrações (mg.Kg ⁻¹) de elementos em amostras de biomassa de macroalgas coletadas em praias do município de Maceió, Alagoas, Brasil.	38
Tabela 5 - Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) das macroalgas	39
Tabela 6 - Poder Calorífico Superior das espécies de macroalgas segundo o teor de lignina/ MJ/kg	41
Tabela 7 - Poder Calorífico Superior (PCS, MJ.Kg ⁻¹) das espécies de macroalgas calculada segundo os elementos químicos C, H, O de sua composição	42
Tabela 8 - Poder calorífico da biomassa composta segundo as contribuições das espécies	43
Tabela 9: Poder calorífico superior dos pellets	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIB	Associação Brasileira da Indústria de Biomassas
BNDO	Banco Nacional de Dados Oceanográficos
BAL	Laboratório de biomassa e energias renováveis
CHM	Centro de Hidrografia da Marinha
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DHN	Diretoria de Hidrografia e Navegação
DOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos da América
DTA	Análise térmica diferencial
Eq.	Equação
FAO	Organização para agricultura e alimentação da Organização das Nações Unidas
GPP	Produtividade primária bruta
GPS	Sistema de posicionamento global
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
NPP	Produtividade primária líquida
PCI	Poder Calorífico inferior
PCS	Poder Calorífico superior
TGA	Análises Termogravimétricas
TJ	Terajoule
UNICAMP	Universidade estadual de Campinas
UTM	Universal transversa de Mercator
VFA	Ácidos graxos voláteis
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 Características das macroalgas e dos recifes costeiros: composição, classificação e fisiologia.....	19
2.2 Caracterização da biomassa de macroalgas.....	20
2.3 A digestão anaeróbica das macroalgas – biogás	21
2.4 A Combustão da biomassa com macroalgas	22
2.5 Estudos de amostragem com biomassa de macroalgas	24
2.6 Potencial das macroalgas para biorrefinaria química e energética	26
2.7 Algas marinhas para a geração de energia	29
2.7.1 Versatilidade das macroalgas para elaboração de produtos industriais	30
2.8 Potencialidade das macroalgas marinhas utilizada como composto agrícola	31
2.9 Compósitos energéticos de macroalgas - Pellets	32
2.9.1 Melhoramento da eficiência energética dos pellets através do processo de “torrefação”	33
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 Estudo 1: caracterização da biomassa de macroalgas depositadas no litoral de Maceió, Alagoas	35
3.1.1 Descrição das áreas e amostragem das macroalgas	35
3.1.2 Análise laboratorial	40
3.1.3 Quantificação da lignina e celulose nas algas	41
3.2 Estudo 2: capacidade de produção de energia térmica das macroalgas	43
3.2.1 Quantificação do poder calorífico nas algas	43
3.2.2 Regressões para o cálculo de poderes caloríficos	44
3.2.3 Poder calorífico da biomassa agregada	44
3.2.4 Processamento e poder calorífico dos pellets	45
3.2.5 Procedimentos funcionais com combustão da biomassa de macroalgas	46

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Estudo 1	46
4.1.2 Análise dos nutrientes básicos das macroalgas	47
4.1.3 Características do material lignocelulósico das macroalgas	50
4.1.4 A composição química dos metais das macroalgas	52
4.2 Estudo 2	54
4.2.1 A capacidade térmica das macroalgas a partir do PCS e PCI	54
4.2.2 Avaliação da capacidade calorífica da biomassa de macroalgas	55
4.2.3 Avaliação da capacidade calorífica dos pellets produzidos	58
4.2.4 Análise da temperatura operacional para a biomassa de macroalgas com avaliação da Temperatura adiabática de chama	60
4.2.5 Estimativa do tempo de cozimento da biomassa de macroalgas com avaliação da Cinética de combustão	62
5 CONCLUSÕES	65
5.1 Conclusões sobre a caracterização da biomassa de macroalgas	65
5.2 Conclusões sobre a capacidade térmica de combustão da biomassa de macroalgas e dos Pellets	65
5.3 Perspectivas	66
REFERÊNCIAS	68
APÊNDICE A - CLASSIFICAÇÃO TAXONÔMICA DIGITAL DAS ESPÉCIES ENCONTRADAS NA BIOMASSA AGREGADA (PRAIA DE PONTA VERDE)	82
APÊNDICE B – CÁLCULOS DE COMBUSTÃO	98

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de produção industrial associados à produção de energia praticam o uso intenso dos recursos naturais e atuam como consumidores das principais matérias primas encontradas na natureza. Essas práticas se intensificaram após a revolução industrial, fomentando a criação de legislações ambientais em caráter global, asseverando a preocupação com o monitoramento da preservação do meio ambiente, da proteção à vida e ao desenvolvimento sustentável (ROEGEN, 1986; BROWN, 2001; ALMEIDA, 2002). Por essa razão, a pesquisa e o desenvolvimento de fontes adicionais de energia cumprem atender ao aumento da demanda de energia em todo o mundo, tendo o consumo aumentado 65% nos últimos 30 anos podendo ainda aumentar 40% até 2030, requerendo um investimento em energias renováveis de mais de US\$600 bilhões por ano a partir de 2020 (OLIVEIRA, 2014). As energias renováveis atuam como alternativa para a manutenção dos processos de geração de energia; aumentando progressivamente a oferta de biocombustíveis nos meios produtivos e, acrescentando qualidade de vida aos cidadãos que não ficarão mais restritos a dependência dos combustíveis fósseis (ROJAN et al. 2011).

As macroalgas podem ser uma matéria prima importante no aproveitamento para geração de energia, pelo seu crescimento com fotossíntese eficiente, pela sua deposição diária no litoral de várias partes do mundo, pela sua biomassa abundante e gratuita quando não cultivada, dispensando o uso de irrigação, fertilizantes e outros insumos agrícolas, mas carece de estudos que dêem visibilidade aos impactos ambientais que envolvem esse contexto de produtividade.

As macroalgas são organismos pluricelulares fotossintetizantes, sem vasos condutores e visíveis a olho nu conhecidas popularmente pela designação de “sargaço”. Configuradas como de classe bentônicas, vivem a maior parte do seu ciclo de vida incrustadas ao substrato consolidado no fundo oceânico em rochas corais e conchas. Ocupam todos os meios que lhe ofereçam luz e umidade suficientes (BOLD e WYNNE, 1985). A biomassa de macroalgas marinhas é abundante em oceanos e mares continentais.

As informações obtidas neste estudo visam contribuir para o entendimento dos processos de aproveitamento dessa biomassa residual, que geralmente é descartada em lixões e caracterizada como inservível. Abre possibilidades para a produção de biocombustíveis com a utilização de novas tecnologias e visa criar mais uma alternativa sustentável para o atendimento da demanda energética global com a diminuição dos seus problemas ambientais. É importante ressaltar que este trabalho é o primeiro na região Nordeste e no Brasil, voltado para o potencial energético da biomassa de macroalgas.

Com base na hipótese de que é alta a deposição de biomassa das macroalgas no litoral de Alagoas e que ela possui composição química adequada para fins energéticos, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de aproveitamento energético da biomassa de macroalgas depositada no litoral do município de Maceió, Alagoas. A escolha dessa cidade como local da pesquisa se deve a extensa barreira de recifes costeiros onde se desenvolvem as macroalgas bentônicas. O trabalho consistiu de dois estudos: 1) Caracterização química da biomassa das principais espécies de macroalgas encontradas na área de estudo; e 2) Avaliação da capacidade de combustão da biomassa agregadas espécies selecionadas e de “pellets” produzidos com estas macroalgas, analisando o poder calorífico das espécies e dos “pellets”.

O objetivo geral da pesquisa tem como foco a análise da biomassa de macroalgas marinhas para aproveitamento energético e, dentre os objetivos específicos efetuar a coleta e classificação taxonômica das espécies de macroalgas marinhas no litoral de Alagoas; caracterizar a análise química da biomassa de macroalgas marinhas coletadas; avaliar energeticamente o poder calorífico da biomassa de macroalgas; formular compósitos energéticos das biomassas de macroalgas de alta densidade - *Pellets*; Avaliar a capacidade de combustão dos compósitos biomassas de macroalgas de alta densidade - *Pellets*; aplicação da biomassa de macroalga como biocombustível. A hipótese fundamentada para a presente pesquisa é fundamentada na justificativa a seguir;

A costa litorânea da cidade de Maceió no nordeste do Brasil, possui uma extensa barreira de formação coralínea que identifica dobramentos modernos de constituição rochosa, representada por recifes areníticos onde seu relevo é agregado geologicamente à plataforma continental. Essa formação guarda um valioso ecossistema no qual sua cobertura vegetal é composta por macroalgas fitobênticas (ABBOTT, 1982; CADÉE, 1992), e algumas espécies podem apresentar concentração oleaginosa composta de ácidos graxos, com potencial para a geração de calor em indústrias termelétricas e de biocombustíveis (MAYFIELD, 2008; ROJAN et al. 2011). A destinação inadequada dessa biomassa que é recolhida nas praias urbanas de Maceió pela prefeitura municipal e, frequentemente descartada no “lixão” da cidade, onera os custos públicos com transporte, mão de obra e utilização de veículos especializados que fazem a coleta. O passivo ambiental agregado pela elevação de matéria orgânica acumulada nos lixões e aterros sem qualquer ação de reciclagem e aproveitamento desse importante recurso natural, possibilita a análise de variados procedimentos no uso de tecnologias energéticas que visem a reciclagem dessa biomassa de macroalgas, onde se oportuniza a cidade de Maceió analisar processos de gestão sustentável no uso de seus resíduos orgânicos.

O sub aproveitamento dos volumes massivos de macroalgas descartadas no “lixão” da cidade e a descaracterização do cenário turístico de Maceió propiciado pela invasão de tratores coletores de algas nas areias da praia, causa incômodo à tranquilidade do turista e da comunidade

local pela presença de vetores associados à poluição ambiental como ruídos elevados e degradação da matéria orgânica quando essa biomassa é exposta a longos períodos no sol, provocando a emissão de gases como o metano que são vetores do efeito estufa e do aquecimento global.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Características das macroalgas e dos recifes costeiros: composição, classificação e fisiologia

As algas marinhas pertencem ao reino protista, apresentam células eucariontes. As macroalgas por serem organismos pluricelulares, são visíveis a olho nu. As bentônicas vivem a maior parte do seu ciclo de vida incrustadas ao substrato consolidado no fundo oceânico ou em rochas de corais e conchas. Ocupam todos os meios que lhe ofereçam luz e umidade suficientes para manter seus processos metabólicos e de reprodução (BOLD e WYNNE, 1985).

As macroalgas bentônicas têm como “*habitat*” natural os recifes coralíneos que margeiam o litoral costeiro quando em eras geológicas remotas se consolidaram as dorsais oceânicas na plataforma continental (MATA et al., 2010; NIGAM et al., 2010). A abundância ou manifestação dessa biomassa exige ambiente distinto, com águas oceânicas e preservação do ecossistema recifal integrado a biotas equilibradas de fauna e flora marítima. As espécies classificadas como bentônicas ou fitobênticas podem se desprender facilmente do sedimento rochoso com o movimento das marés.

As algas marinhas são classificadas em três Filos: *Chlorophyta*– algas de pigmentação verde que compreendem 17.000 espécies e podem ser macroscópicas ou microscópicas e chegam a ter comprimento superior a 8 m; *Ochrophyta*– algas de pigmentação parda, que compreendem 1.500 espécies e podem ser macroscópicas ou microscópicas e chegar a mais de 60 metros de comprimento; e *Rhodophyta*– algas de pigmentação vermelha, que compreendem 4.000 a 6.000 espécies e podem ser macroscópicas ou microscópicas (RAVEN et al., 2001).

Pesquisas realizadas no litoral de Alagoas (CORREIA et al. 2005), classificaram 700 espécies do filo *Chlorophyta*. Espécies de *Chlorophyta* podem se multiplicar em curtos períodos de tempo, chegando a crescer 10 vezes mais rápido do que uma planta normal (WARGACKI et al., 2012). As macroalgas precisam de muito menos energia para se desenvolver, já que seus mecanismos de fotossíntese são quatro vezes mais eficientes do que as plantas terrestres (ROSS et al., 2008; WI et al., 2009; KIM et al., 2011; YOON et al., 2010). No entanto, segundo Ross et al. (2008) as *Phaeophytas* são as que possibilitam o maior potencial para a produção de biocombustíveis devido ao elevado número de carboidratos em sua composição que poderá viabilizar a produção de bioetanol e, seu baixo teor de lignina facilita os processos de fermentação para a produção de biogás via digestão anaeróbica (MILLEDGE et al., 2014; GHADIRYANFAR et al., 2016).

2.2 Caracterização da biomassa de macroalgas

Segundo Ross et al. (2008) e Ghadiryanfar et al. (2016), os estudos comparativos entre biomassas de macroalgas e biomassas terrestres são reduzidos. As algas apresentam menores concentrações de C, H e O que as biomassas terrestres e são mais ricas em N e S. Segundo Roesijadi et al. (2010), macroalgas contém geralmente 10-15% de matéria seca e quando desidratadas possuem em torno de 60% de carboidratos (CHEN et al., 2015). São constituídas por 70 a 90% de água (peso úmido), 10 a 50% de metais alcalinos (peso seco), 7 a 15% de proteína (peso seco) e 1 a 5% de lipídios (peso seco) (JENSEN, 1993; KYUNG et al., 2013). Ross et al. (2008) identificou na espécie *Macrocystis pyrifera* 42 tipos de carboidratos, 46 tipos de proteínas, lipídios e polifenóis.

A variação sazonal por estações altera a composição de nutrientes e a quantidade de cinzas de acordo com a espécie pesquisada (MARINHO et al., 2006; MIGLIORE et al., 2012; CHEN et al., 2015). Essa variação sazonal pode interferir na composição química da biomassa e nas concentrações de nutrientes, por causa dos processos de fotossíntese intensa nas estações quentes e úmidas nos verões tropicais ou a partir da estação primaveril nas zonas temperadas, quando aumentam as concentrações de alcoóis, como o manitol, e diminuem as cinzas, proteínas e ácido alginico (MCHUGH, 2003; SANCHEZ et al., 2004; MARINHO et al., 2006).

A composição da matéria orgânica constituída nas algas marinhas traz alterações na composição química e no comportamento térmico da biomassa, sendo diferentes as concentrações de proteína, carboidratos, lipídios e glicolipídios, ocorrendo mudanças em relação à espécie e seu ambiente natural, quando comparados a biomassa terrestre (RUPÉREZ, 2002). As divisões de carboidratos incluem diversos tipos de açúcares como os alginatos, laminarinas, manitol, metilpentoses. As macroalgas da estação de outono das ilhas britânicas apresentam níveis de ácidos graxos com cadeias lineares e gorduras similares às biomassas terrestres. Os átomos de carbono aparecem nesse contexto fracionando um elevado número de carboidratos (ROSS et al., 2008).

As pesquisas de Riekie et al. (2006) e Ross et al. (2008), constataram transformações do arsênico orgânico, originalmente encontrada nas macroalgas marinhas, para formas inorgânicas quando queimadas para extração do potássio, a quantidade encontrada de arsênico foi de 46-126 ppm, o mesmo acontecendo com o estrôncio, 480-1155 ppm, consideradas elevadas.

2.3 A digestão anaeróbica das macroalgas - biogás

No processo de digestão anaeróbica o metano e o gás carbônico são os principais gases produzidos (WEGEBERG e FELBY, 2010). A fermentação e a degradação lenta das biomassas marinhas com ciclos incompletos de digestão anaeróbica são fatores de impedimento para eficiência e aproveitamento dessa biomassa como biogás (ROSS et al., 2008). Dentre os fatores para esse impedimento estão a tipologia taxonômica da espécie que poderá apresentar elevado número de carboidratos dificultando a hidrólise ou, a baixa concentração dos ácidos lipídicos voláteis resultantes desse processo (CHYNOWETH et al., 1993; MIGLIORE et al., 2012). A tecnologia com adição de N_2 infiltrado em um reator anaeróbico e adicionado à biomassa de macroalgas aumenta a produção dos ácidos lipídicos voláteis. O aumento dos ácidos lipídicos reduz o pH e facilita a degradação da biomassa, com menor tempo de digestão em condições termofílicas apropriadas (GUPTA et al., 2011; MIGLIORE et al., 2012). Nesse processo, as bactérias fermentativas acidogênicas presentes na biomassa realizam a conversão dos ácidos acético, propiônico, láctico e butírico que atuam na degradação da biomassa (CHANG et al., 2010).

Segundo Migliore et al. (2012), a produtividade de metanocom a adição de lodos sedimentares de origem orgânica introduzidos em biomassas de macroalgas é superior às da biomassa de macroalgas sem a adição de lodo. Os processos catalisadores de micro-organismos que envolvem a co-digestão das macroalgas, estrume e lodo de esgoto, promovem o desenvolvimento progressivo da degradação da biomassa com fermentações mais eficientes para a produção de biogás a partir de CH_4 , devido à grande quantidade de matéria orgânica adicionada (COSTA et al. 2012). A eficiência desses processos pode determinar a evolução dos experimentos com biomassas marinhas para a produção de biogás, assim como hoje acontece com as plataformas microbianas que propiciaram fermentações mais eficientes para a produção de etanol a partir da biomassa de macroalgas (WARGACKI et al., 2012; WEI et al., 2013; NEWMAN et al., 2014).

O pré-tratamento característico das biomassas terrestres pode ser facilitado nas biomassas marinhas já que a quase total ausência de lignina facilita o processo de degradação e fermentação (ROSS et al., 2008; HARUN et al., 2010). Essa facilidade é explicada pela ausência de estrutura morfológica para se manterem eretas no ambiente aquático, sendo as células destituídas de tecidos de sustentação (WEGEBERG e FELBY, 2010).

A digestão anaeróbia de macroalgas produz um biogás constituído por cerca de 60% de metano e 40% de CO_2 e quantidades variáveis de CO , N_2 , H_2 , H_2S e O_2 . A análise resulta em uma energia líquida da ordem de 11.000 MJ / ton. métrica de macroalgas em peso seco, para uma produção de combustível = 2,660MJ/ ton. consumida / kg biomassa. (ROESIJADI et al. 2010).

A produção de biogás a partir do cultivo e da coleta natural com macroalgas foi demonstrada como sendo tecnicamente viável, no entanto, o custo desse processo ainda é alto e há necessidade de reduzir o custo da matéria-prima em pelo menos 75% em relação aos níveis atuais antes de ser competitivo no mercado atual (BRUTON et al., 2009).

Aco geração de energia com macroalgas quando misturadas com outros substratos orgânicos como; lodo de esgoto, papel descartável, estrume de gado ou pasta láctea, poderá ter um bom rendimento de biogás através da produção do gás metano. Segundo Montingelli et al. (2015) as espécies *Ulva lactuca*, *Gracilaria Vermiculophylla* e *Chaetomorpha linum*, conseguem bons rendimentos com lodo de esgoto na produção de CH₄ quando não são lavadas e, maceradas prontamente, atingem resultados de 68%, 11% e 17%, respectivamente.

2.4 A Combustão da biomassa macroalgas

As macroalgas de ambiente marinho foram pouco avaliadas quanto aos processos de combustão e poder calorífico de sua biomassa para uso na produção de energia. (KYUNG et al., 2013). Estudos sobre combustão direta de macroalgas, gaseificação, pirólise, liquefação e seu comportamento térmico para geração de energia foram desenvolvidos por Antal e Gronli (2003); Ross e Jones (2005) e Wang et al. (2006). Essas pesquisas constataram que a principal perda de biomassa das macroalgas no processo de pirólise ocorre com os carboidratos, quando a biomassa está numa temperatura de 250° C e foi identificada uma quantidade de sais nas macroalgas que aumentam o poder catalítico dos metais contidos em sua composição beneficiando os processos de combustão. Segundo Ross et al. (2008), a perda de massa gradual para macroalgas representa a decomposição de carboidratos (180-270° C) e o teor de proteína (320-450° C). A metodologia de TGA mostra uma perda gradual de massa acima de 500 ° C, o que pode ser atribuído à perda de metal volátil e à decomposição de carbonato.

Segundo Riekie et al. (2006), certos tipos de metais pesados são perdidos durante nos processos voláteis durante a combustão da biomassa de macroalgas. As substâncias inorgânicas importantes por determinarem o comportamento das cinzas nos processos de combustão da biomassa são; Si, K, Ca, Mg, Na, Al, P, S e Cl. Esses metais são importantes nos processos de conversão devido ao seu impacto na escória e na incrustação com as cinzas, com exceção do potássio e o sódio que trazem dificuldades nos processos de combustão e gaseificação, uma vez que o efeito catalítico do potássio potencializa tanto a combustão volátil dos metais pesados quanto as reações de combustão completa do carvão. Em amostras de biomassa do salgueiro e da palha de trigo, foi observada durante experimentos de combustão em um analisador térmico diferencial - DTA; o efeito catalítico do potássio com essas características (JONES et al., 2007).

A indústria de alimentos identificou processos intensos de poluição ambiental com arsênico na biomassa de macroalgas quando queimadas para extração de potássio. A quantidade encontrada foi de 100mg/kg, considerada elevada. As pesquisas de Ross et al. (2008) constataram transformações do arsênico orgânico, originalmente encontrada nas algas marinhas, para formas inorgânicas, acarretando processos mais tóxicos, o mesmo acontecendo com o estrôncio que apresenta grandes concentrações em biomassa de macrofitas.

As macroalgas apresentam características de fixação de carbono que podem favorecer a combustão e o rendimento dessa biomassa; alguns gêneros de macroalgas como: *Laminaria*, *Undaria*, *Hizikia*, *Gelidium*, e *Porphyra spp* pertencentes ao filo *ochrophytas*, fixam simultaneamente o carbono inorgânico proveniente da atmosfera e o carbono orgânico relativo ao meio ambiente ecossistêmico do seu *habitat* natural, processo esse intermediado por *bacterioclorophyllas* como a *Erythrobacter longus*, que está disponível em águas oceânicas e se agregam as macroalgas, esse processo é intitulado de “mixotrofia” e poderá contribuir para elevar os teores de carbono nessas espécies (EILER, 2006; ROJAN et al., 2011).

Existe um carbono fixado nas macroalgas que forma um carvão de qualidade inferior mais estável nas cinzas, talvez por causa dos altos níveis de K, que é conhecido por aumentar o rendimento de carbonização (ANTAL e GRØNLI, 2003). Não há dúvida de que os metais alcalinos influenciam a pirólise e o comportamento da combustão, embora a química da cinza pareça ser mais complexa do que na biomassa terrestre. Foi observado um efeito catalítico devido à presença de potássio nas amostras de biomassa (de salgueiro e palha de trigo) durante experimentos de combustão em um DTA (NOWAKOWSKI e JONES, 2006). O potássio catalisa tanto a combustão volátil quanto as reações de combustão completa do carvão (JONES et al., 2007).

Segundo Muraoka, (2004) aproximadamente duas gigatoneladas de carbono por ano são estimados em trocas entre oceanos e atmosfera no conjunto dissolvido de CO₂ na água oceânica de superfície, as macroalgas se inserem nesse contexto de absorção de CO₂. As pesquisas de Tarwadi e Chaubani, (1987); Brown e Zeiler, (1993) e Raiko et al. (2003), identificaram o potencial dessa biomassa aquática em capturar carbono. A fotossíntese aprimorada das macroalgas quatro vezes mais eficiente do que as plantas citadas por Rosset al. 2008; Wi et al. 2009; Kim et al. 2009; Yoon et al. 2010, pode se tornar favorável na avaliação do poder calorífico da biomassa ou das espécies, considerando que o elevado teor de carbono na biomassa identifica maior poder calorífico superior - PCS.

Estratégias de combustão desenvolvidas por Aresta et al. (2005), ocorreram com a aplicação de mais CO₂ produzido em câmaras de crescimento onde foi inserido a biomassa de macroalgas para formar um ciclo de combustível fechado. As referências de Jones (2004) quanto às propriedades de combustão dessa biomassa foram determinadas pelo método termogravimétrico

(TGA), com elevada oxidação da atmosfera, baseados na utilização do nitrogênio para uma pirólise inicial. O método termogravimétrico avalia a perda de massa numa escala de tempo com observação da progressão da temperatura em um processo de pirólise. A observação identifica a perda de carboidratos, lipídios, proteínas, lignina e cinzas em escalas progressivas do tempo de combustão. Esse sistema de decomposição pirolítica ocorre com uma baixa temperatura quando comparada com as biomassas terrestres com elevada composição de material celulósico e elevados teores de lignina.

Os processos de pirólise descritos por Ross et al. (2008) correspondem a análise da composição bioquímica da biomassa. O primeiro passo de degradação térmica do material lignocelulósico é a decomposição da hemicelulose e do estágio de degradação inicial da celulose, sendo nessa etapa verificada uma temperatura entre 200°C e 270°C, enquanto que num segundo passo ocorre a degradação da lignina e a degradação final da celulose, com temperatura de 270°C a 370°C. A etapa que identifica um melhor aproveitamento da biomassa representa uma decomposição dos carboidratos entre uma temperatura de 180°C a 270°C e das proteínas de 320°C a 450°C. O método termogravimétrico com pirólise demonstra uma perda progressiva da biomassa quando atinge uma temperatura acima de 500°C, isso pode ser em razão da presença de metais voláteis e da decomposição de carbonatos. Uma boa parte do material inorgânico presente na biomassa se decompõe com uma temperatura de 750°C a 800°C, possivelmente em consequência da presença de metais carbonatados (ROSS et al., 2008). Seguindo um perfil de avaliação térmica da biomassa de macroalgas, Ross et al. (2008) relatam que esse tipo de biomassa requer baixa quantidade de água com um percentual inferior a 50%.

2.5 Estudos de amostragem com biomassa de macroalgas

Um reduzido número de pesquisas foi realizado quantitativamente com biomassas marinhas (DUARTE e FERREIRA, 1997; ROESIJADI et al., 2010). Embora existam registros científicos de pesquisas com algas marinhas desde de 1910 com a obra de John Cowan intitulada “Our wasted seaweed resources”, os primeiros estudos de amostragem vieram com o cientista dinamarquês, botânico e ficologista Fredrik Christian Emil Borgesen que iniciou na Dinamarca a pesquisa com macroalgas da Índia em anos consecutivos a partir de 1933. Suas principais obras como: “Algumas algas verdes e marrons indianas, originárias de Bombaim” (1933); “Algumas Rhodophyceae indianas, originárias de Bombaim. (1933), ”Algumas Rhodophyceae indianas, especialmente originárias de Bombaim (1934); “Algumas algas marinhas da parte norte do Mar da Arábia com observações sobre sua distribuição geográfica” (1934); “Lista de algas marinhas de Bombaim. (1935); “Contribuição para uma flora de algas marinhas do sul da Índia” (1937); “Duas espécies de

Scinaia do sul da Índia“ (1938), contribuíram com estudos preliminares de amostragem. Os primeiros estudos para avaliação de produtividade de biomassas com macroalgas foram feitos por Wiegert e Evans (1964) e Murthy et al. (1986). Nessas pesquisas foram adotados métodos de cálculos baseados nos índices de mortalidade e respiração das macroalgas, posteriormente essa metodologia foi aperfeiçoada por Duarte e Ferreira (1993). Nesses experimentos foi utilizada uma base de dados com análise da biomassa e sua mortalidade, baseados em taxas de absorção de nutrientes obtidas ao longo de um ano para a espécie de *rhodophyta* *Gelidium sesquipedale* no Oceano Atlântico. A produtividade anual foi estimada por métodos de colheita, onde foram obtidas relações empíricas expressas em equações e modelos matemáticos usando a energia das ondas e taxas de respiração para corrigir perdas e converter estimativas.

Os resultados de Wiegert e Evans, (1964) apresentaram uma produtividade bruta – GPP, de 953g. m⁻²/ ano e uma produtividade líquida – NPP, de 382 g. m⁻²/ ano. A mesma metodologia utilizada por Duarte e Ferreira (1993) encontrou índices similares com 900 e 329g. m⁻²/ ano para os respectivos GPP e NPP. Os estudos de Komatsu et al. (2008) utilizaram uma grande biomassa navegante da espécie *Sargassum horneri*, *ochrophyta* do mar da costa oriental da China, para adotar novos métodos de quantificação com coletas da biomassa em jangadas com intervalos de (0–10 m, 10–20 m, 20–30 m e 30–40 m), analisando-se a distância percorrida pelas jangadas chamados de “transectos”. O peso médio úmido das jangadas ao longo de cada transecto foi calculado multiplicando o diâmetro médio das jangadas ao longo deste transecto pela proporção número de jangadas pelo comprimento do transecto. Os valores superiores e inferiores do peso úmido de algas navegáveis foram calculados utilizando o desvio padrão do diâmetro das jangadas. Em maio de 2002 e março de 2004 foram coletadas respectivamente 126.81 e 20.35 kg/km⁻² (peso líquido) de macroalgas. O diâmetro médio das jangadas de macroalgas à deriva em maio de 2002 foram significativamente maiores do que em março de 2004, refletindo o crescimento sazonal da *Sargassum horneri*.

A maior espécie de macroalgas existente, a *Laminaria sp*, também conhecida como “kelp” norte americana da costa oeste californiana, pode atingir 100 m de comprimento e uma deposição anual de 14.000 a 376.000 toneladas por ano (HOBDA, 2000), podendo se depositar na costa após 5 a 7 dias no mar (HAROLD e LISIN, 1989). O deslocamento das biomassas flutuantes de kelps e *Sargassum horneri* com deposição na costa litorânea pode variar com as condições oceanográficas, as disposições de maré e o posicionamento de sedimentos e material fluvial aluviônico que são carregados junto com as correntes marítimas (ZOBELL, 1971; ORR et al., 2005; BARREIRO et al., 2011).

Segundo Mukai et al. (1980), as áreas descontínuas e áreas contínuas de tapetes de macroalgas que se formam diariamente na baía de Odawa, na parte central do Japão, foram

estimadas em maio de 1977, com produtividade de 101,2 toneladas para uma área de 68,2 ha. As deposições de maior e menor escala foram diferenciadas em 100% e avaliadas respectivamente em 200 e 100 g/m⁻² de peso seco. Os estudos de Mc Hugh, (2003) e Subba R. (2006) estimam que 7.5 a 8 milhões de toneladas de macroalgas (peso úmido) são coletadas anualmente em toda a costa litorânea global.

A deposição natural dessa biomassa ao longo das costas litorâneas pode dar sustentabilidade ao potencial produtivo das macroalgas nos processos de biorrefinaria. Nos limites de costas marítimas poluídas com excesso de matéria orgânica a eutrofização se torna um dos fatores que aumenta a produção da biomassa de macroalgas. Normalmente esse contexto acontece com espécies de *clorophita* e ocasiona sérios problemas ambientais, como a multiplicação de fungos e bactérias que afetam os banhistas. (BUTTERMORE, 1977; TUBBS e TUBBS, 1983; CHASSANY de CASABIANCA, 1984; ROSENBERG, 1985; MORAND et al., 1990). A poluição pode ser boa porque aumenta a produtividade de biomassa para biorrefinaria e, se torna ruim pelos aspectos ambientais negativos como a balneabilidade das praias.

No período de 1961 a 2006, a Índia foi o país que mais realizou pesquisas com amostragem de macroalgas: Anon, (1978); Chauhan e Mairh, (1978); Agadi, (1985); Chennubhotla et al. (1988); Dhargalkar e Deshmukhe, (1996); Kaliaperumal et al. (1998); Muthuvelan et al. (2001); Mukhopadhyay e Pa, (2002); Sahoo et al. (2003); Ravindran et al. (2004); Mantri e Subba Rao, (2005) classificaram 271 gêneros e 1153 espécies de macroalgas, e identificaram uma deposição anual variável de 6.770.308,87 a 6.820.758,87 toneladas (peso úmido), ao longo de toda a região costeira da Índia com uma extensão de 7.516 km. Em 1979, a região da costa indiana de Maharashtra teve uma deposição anual de 20.000 toneladas de macroalgas (peso úmido). (UNTAWALE et al., 1983).

2.6 Potencial das macroalgas para biorrefinaria química e energética

O potencial das macroalgas para a produção de biocombustíveis vem sendo analisado sobre diversas possibilidades, dentre elas existe consenso entre pesquisadores de que a composição dessa biomassa com elevado número de carboidratos poderá viabilizar a produção de etanol e a quase ausência de lignina facilita os processos de fermentação para a produção de biogás via digestão anaeróbica (MILLEDGE et al., 2014; GHADIRYANFAR et al., 2016). Por outro lado, as pesquisas de Chen et al. (2015) qualificam as macroalgas com baixo potencial para os processos de transesterificação e produção de biodiesel devido ao baixo teor de lípidios em sua composição.

Segundo Wei et al. (2013); Kyung et al. (2013); Newman et al. (2014) e Naihao et al. (2015), nos processos de hidrólise para a produção de etanol a fermentação para se tornar eficiente

necessita de microrganismos que metabolizem os polissacarídeos complexos da biomassa de macroalgas. O uso de tecnologias específicas para extrair o açúcar desses carboidratos envolve pré-tratamentos com ácidos, enzimas, bactérias e engenharias genéticas. Os estudos para o desenvolvimento das plataformas microbianas com engenharia genética de Stephanopoulos, G. (2007), Adams et al. (2009), Kim et al. (2011), Wargacki et al. (2012), demonstraram o potencial da macroalga *Saccharina japonica* (ochrophyta) para a produção de etanol, alcançando resultados de 4,7% de volume de etanol/L, com o processamento de 0,281g de biomassa seca, traduzindo 0,41% do total de açúcares processados (alginato, manitol e glucano).

Os processos de hidrólise para a produção de etanol realizados por Tan et al. (2013), mostraram que o extrato da espécie *Eucheuma cottonii* (rhodophyta) sendo processado por um composto catalizador denominado de Amberlyst (TM)-15 alcançou resultados de 39,7% sobre o rendimento dos carboidratos processados, enquanto que Wargacki et al. (2012), através de uma plataforma microbiana conseguiram aproximadamente 80%. As pesquisas realizadas por Wargacki et al. (2012); Wei et al. (2013); Newman et al. (2014) e Naihao et al. (2015) ressaltam que 80% dos carboidratos presentes nas macroalgas podem ser aproveitados na produção de bioetanol, favorecendo o potencial de valor econômico dessa biomassa.

Wei et al. (2013) ressaltam as principais características dos polissacarídeos das macroalgas para biorrefinaria destacando as seguintes formações: (1) a laminarina é o principal carboidrato de armazenamento isolado das *phaeophyceae*, consistindo principalmente de unidades de glucose linear β -1,3 unidas a pequenas quantidades de ligações β -1,6; (2) o alginato como polímero linear importante que se apresenta ligado ao β -d do ácido manurônico e ao ácido α -L-gulurônico forma sequências alternadas desses carboidratos; (3) a celulose é o componente estrutural primário da parede celular das plantas verdes e de muitas formas de algas, constituída por uma cadeia linear de várias centenas a mais de 10 000 unidades de d-glucose ligadas com β -1,4; (4) o amido, um polissacarídeo de armazenamento encontrado em macroalgas verdes que pode ser uma molécula linear ou ramificada, consistindo em unidades de d-glucose unidos por ligações α -1,4 e α -1,6; (5) o ágar um polímero linear, ligando galactopiranosil e subunidades de anidro- α -l-galactopiranosil, utilizado como composto gelificante.

Considerando o potencial energético das biomassas terrestres comparados às biomassas marinhas, é explícito que o cultivo de macroalgas não exige terras para competir com a produção de alimentos (SING et al., 2011; MILLEDGE et al., 2014; BHARATHIRAJA et al., 2015; CHEN et al., 2015; GHADIRYANFAR et al., 2016). O cultivo das macroalgas é amplamente debatido como fator de sustentabilidade para o aproveitamento energético dessa biomassa. As colheitas de macroalgas têm antecedentes históricos de longa tradição no continente asiático, em países como China, Índia, Japão, Indonésia, Filipinas e outros (KYUNG et al. 2013).

O cultivo da maricultura de macroalgas em fazendas “offshore” cresce 7,5% ao ano, acima da taxa de crescimento médio da economia mundial de 2,75% (ROJAN et al. 2011; WEI et al. 2013; KYUNG et al. 2013; WEN et al. 2013). Segundo Suzuki (1997), a área global de leitos marinhos com incidência de dois gêneros distintos de macroalgas e uma angiosperma marinha; *Sargassum*, *Laminaria* e a família das *Zoosteraceae* (composta com 22 espécies conhecidas genericamente como Seagrass) é de 600.000 km². A produção anual global das macroalgas cresceu de 10,6 milhões de toneladas para 21 milhões de toneladas no período de 2002 a 2011, (FAO, 2013). O potencial de cultivo das macroalgas é destacado por Baghel et al. (2014) quando ressalta que são colhidas anualmente 72.000 toneladas de agarófitas do filo *Rodhophyta* para a produção de gelificantes.

Segundo Wei et al. (2013), entre os métodos de cultivo das macroalgas destaca-se aquele em alto mar (offshore), como no Mar do Norte do continente europeu com ênfase para a Noruega, e na França, Nova Zelândia e Chile. Os custos podem ser elevados devido à instabilidade com a ocorrência de fenômenos naturais atípicos como, tempestades, tornados, furacões e tsunamis. Contudo, indica-se que podem ser adotadas parcerias com sistemas mais estáveis utilizando plataformas “offshore” de energia eólica para o cultivo de macroalgas. O projeto “North sea offshore wind farms”, desenvolvido pelo Instituto Polar de Pesquisas Marinhas das cidades de Bremerhaven e Helgoland, na Alemanha, contemplou a coleta da espécie nativa *Laminaria saccharina*, localizada entre 1 a 4 m de profundidade onde foram criados sítios experimentais e uma estação de monitoramento a 17 milhas náuticas na cidade de Bremerhaven, na ilha de Helgoland na Alemanha (BUCK e BUCHHOLZ, 2005). Segundo Sing et al. (2011), o cultivo de macroalgas no sistema “offshore” em águas de plataformas industriais ou residuais fornece uma solução possível para a questão energética, em razão das grandes áreas nos oceanos subutilizadas, quando alocadas para a instalação e operação dessas plataformas.

Um outro método de cultivo ocorre na costa dos litorais, sendo mais utilizado no Japão e na China, mas tem restrições legislativas quanto aos aspectos ambientais em países da Europa e nos Estados Unidos (ROESIJADI et al. 2010). Adicionalmente, o cultivo em terra firme adotado em tanques e reservatórios, traz vantagens como a apropriada inserção de nutrientes e a quase imunidade às intempéries climáticas (BUCK e BUCHHOLZ, 2004; REITH et al., 2009) e, desvantagens como a ocupação de área específica para o cultivo e o uso de água.

Segundo Milledge et al. (2014) e Chen et al. (2015), as macroalgas podem ser submetidas a variados processos de valorização química, bioquímica e energética, tais como combustão direta, pirólise, gaseificação, transesterificação a biodiesel, liquefação hidrotermal, fermentação ao bioetanol, fermentação ao biobutanol e digestão anaeróbia. Entretanto, é prematuro no estágio atual do desenvolvimento de biocombustíveis, selecionar qual método ou combinações de métodos serão capazes de explorar a energia das macroalgas comercialmente. Indica-se no entanto, que devido à

complexidade e valor dos produtos obtidos das macroalgas, suas aplicações atuais são consideradas coerentes com o mercado consumidor e justificam a existência de seus processos de cultivo. Assim, para valorizações energéticas deve-se optar pelos subprodutos das macroalgas com resíduos e processamentos naturais. A biomassa residual de deposição natural em orlas litorâneas para aproveitamento energético não envolve os custos de cultivo das macroalgas para fins alimentícios e, poderá incrementar a sustentabilidade econômica para a sua produção.

2.7 Algas marinhas para a geração de energia

O estudo da biomassa marinha possibilita uma avaliação do potencial de produção biológica, bem como a obtenção de informações necessárias para uma possível utilização científica e tecnológica desses recursos naturais (TUNDISI, 1976; PASSAVANTE e FEITOSA, 1989).

O estudo pioneiro de formações de rochas coralíneas teve destaque em Odum (1955), com a clássica obra: *“Trophic structure and productivity of a windward coral reef community on Eniwetok Atoll”*, no qual ressalta que o ambiente marinho apresenta vários ecossistemas dinâmicos e entre eles as áreas de recifes estão entre as mais produtivas do planeta (ODUM, H. e ODUM, E. 1955). Posteriormente, as mesmas observações foram ratificadas por Golley e Lieth (1972). Segundo Subhadra e Edwards (2010), os principais recursos naturais de caráter econômico dos oceanos são o petróleo das bacias sedimentares no assoalho oceânico e a biomassa de algas marinhas como alternativa para a geração de energia renovável, sem comprometer a produção de alimentos, a manutenção das florestas tropicais e as terras agricultáveis, como acontece com os outros tipos de biomassa terrestres.

Os recursos naturais provenientes do ecossistema marinho têm suscitado perspectivas de aproveitamento pelas indústrias geradoras de energia e gás, permitindo a criação de projetos inovadores na categoria de energias alternativas como a da biomassa oceânica (CARVALHO et al., 2005). Possibilitar o nascimento de indústrias inovadoras que veiculem uma proposta de desenvolvimento sustentável para aperfeiçoar o uso dos recursos naturais dos oceanos, traz como consequência, avanços importantes em áreas de grande interesse para a pesquisa científica e de premente necessidade ao desenvolvimento tecnológico, identificando passos na sustentação de pesquisas com avaliação de biomassas marinhas para a produção de energia mais limpa e eficiente no futuro (GOLDEMBERG e VILLANUEVA, 1998).

No Brasil, os Estados de Alagoas, Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte, são contemplados com uma faixa marginal de formações coralíneas areníticas que propiciam uma biomassa de macroalgas presentes em toda a sua costa litorânea que pode ser usada para produção de biocombustíveis.

Embora seja necessária a busca por matérias primas renováveis que possam produzir energias alternativas, segundo Ross et al. (2008), as culturas de macroalgas em fazendas “offshore” podem afetar o ecossistema marinho e levará a supressão de diversas espécies envolvidas devido aos impactos ambientais provocados por grandes estruturas de metais que impactam o solo dos oceanos, afetam a fauna e flora, que são expulsas do seu “habitat” de origem modificando o relevo submarino.

As biomassas de macroalgas residuárias podem se constituir uma alternativa de baixo custo, considerando suas disponibilidades como resíduos naturais, podendo vir a ser um complemento da matriz energética.

2.7.1 Versatilidade das macroalgas para elaboração de produtos industriais

A caracterização da biomassa de macroalgas para elaboração de produtos energéticos depende das características de mercado e da demanda por essa biomassa, nesse contexto as macroalgas compreendem mais de 20.000 espécies em todo o mundo, entretanto, apenas 12 espécies são utilizadas comercialmente (CRITCHLEY et al., 1998). O comércio com a produção global de algas marinhas é de 5 bilhões de dólares anualmente e, desse total, 85 a 90% são de macroalgas (ROESIJADI et al., 2010). As macroalgas alcançam maior variedade de produtos na indústria alimentícia, o qual são produzidos colóides e gelificantes de grande uso na área de aditivos químicos, como espessantes, corantes e rações para alevinos (BIXLER e PORSE, 2011). Para Baghel et al. (2014), o potencial da biomassa das macroalgas tem sido usado principalmente como matéria-prima para alimentação na fabricação de fíco-colóides, suplementos e insumos (aditivos de solo, fertilizantes), farmacêuticos, nutracêuticos e cosméticos, sendo que basicamente os fíco-colóides são considerados extratos de algas marinhas comerciais com valor de mercado superior a US\$ 1 bilhão.

As macroalgas dessecadas dos gêneros *Laminaria* e *Pyriferasão* consumidas em restaurantes japoneses e chineses como “sushi” e chamadas de *Hiziki*. Em menor escala as indústrias farmacêutica e de cosméticos fabricam diversificados produtos com algas marinhas (MCHUGH, 2003).

Na área de energia, alguns produtos apresentados nessa pesquisa com biomassa de macroalgas na forma de “pellets” são projetados como compósitos energéticos de alta densidade. Espécies como *Laminaria digitata*, com poder calorífico de 17.60 MJ/kg (ROSS et al., 2008), podem chegar a 20.0 MJ/kg quando condensados nesse formato em peletizadoras e, os pellets apresentam vantagens de armazenamento devido a sua densidade em volume 2.5 superiores à biomassa terrestre quando estocados como produto para combustão (OLIVEIRA, 2015).

A produção de bioetanol, bio butanol, metanol, biodiesel, biogás, ou produtos em co-geração acrescentam a versatilidade dessa biomassa para biorrefinaria e o mercado de bioenergia, configurando produtos industriais de alto valor agregado como o carvão, etanol, diesel e o gás butano (MILLEDGE et al., 2014).

2.8 Potencialidade das macroalgas marinhas utilizada como composto agrícola

Segundo Holdt e Kraan (2011), os organismos marinhos são importantes fontes de metabólitos bioativos e aproximadamente 70% da biosfera são ocupados por biomas marinhos, os quais detêm uma diversidade taxonômica e bioquímica. A biodiversidade das macroalgas marinhas é utilizada na agricultura há muitos anos como bioestimulantes e fertilizantes naturais (KHAN et al., 2009). A variedade de compostos extraídos das macroalgas que apresentam atividades antimicrobianas protetoras com controle direto dos fitopatógenos, pertencem à classe dos polissacarídeos, importantes por apresentar uma enorme variação estrutural podendo conter raros carboidratos e grupamentos sulfatos (LAHAYE e ROBIC, 2007; VERA et al., 2011). Pengzhan et al. (2003), ressaltam que as pesquisas pelo potencial biotecnológico dos polissacarídeos de algas marinhas são recentes.

Segundo Bhagavathy et al. (2011), com a aplicação dos compostos 40,4% das plantas demonstraram resistência a doenças e diminuição da gravidade de sintomas de doenças fúngicas e, 34% desta atividade foi devido à aplicação foliar de polissacarídeos bioativos como a *ulvana*, *carragenana* ou *laminarina*. A maioria dos compostos de macroalgas marinhas apresentam atividades biológicas pertencentes à classe das lectinas, terpenos, compostos fenólicos e polissacarídeos sulfatados (MAYER e HAMANN, 2005; BHAGAVATHY et al., 2011). As macroalgas formam uma abundante fonte de metabólitos bioativos, contudo, são pouco utilizadas para o controle de doenças das plantas (COURTOIS, 2009; PAULERT et al., 2009, 2010) e poucos trabalhos se referem à atividade antifúngica (ABOURRICHE et al., 1999; EDRADA et al., 2002; PAULERT et al., 2007 e GUEDES et al., 2012). Segundo Rekanović et al. (2010), a eficácia de 41,96% do extrato concentrado da alga parda *Ecklonia maximano* para controle químico do fungo *Verticillium dahliae* na cultura de plantas de pimenta, define uma alternativa para a erradicação deste patógeno.

O extrato bruto metanólico da macroalga verde *Ulva fasciata*, limitou o crescimento micelial de *Colletotrichum lindemuthianum*, fungo causador da antracnose na cultura do feijão (PAULERT et al., 2009).

Tem se observado que a demanda por substâncias bioestimulantes naturais de algas marinhas com uso na agricultura tem mostrado efeitos favoráveis sobre culturas no campo

(MATYSIAK; KACZMAREK; KRAWCZYK,2011). Os extratos de algas são frequentemente comercializados como fertilizante líquido e bioestimulantes (KHAN et al., 2009). Os efeitos destes fertilizantes sobre o crescimento e desenvolvimento das plantas se reflete em um aumento nos resultados das colheitas na agricultura. As macroalgas representam uma fonte de muitas substâncias a partir da análise da fisiologia da planta e, auxiliam as plantas a se adaptarem às condições adversas no seu aspecto nutricional (MATYSIAK; KACZMAREK; KRAWCZYK,2011). O produto Phyllum, registrado como bioestimulante natural, contém em sua fórmula o extrato de *Ascophyllum nodosum*, comercializado no Chile para estimular processos fisiológicos das plantas (STADNIK; TALAMINI, 2004). Muitos produtos comerciais à base de extratos de macroalgas marinhas podem ser encontrados disponíveis no mercado agrícola. Alguns desses produtos, possuem aplicação como estimulante do crescimento, biofertilizante e bioestimulante vegetal. As macroalgas *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera*, produzem compostos fertilizantes vegetais como: Acadian, Agri-Gro Ultra, AgroKelp, Alg-A-Mic, Bio-GenesisTM e High TideTM; pertencentes as empresas Acadian Agritech, Agri Gro Marketing Inc., Algas y Bioderivados Marinos S.A. de C.V., Bio Bizz Worldwide N.V. e a Green Air Products, Inc. (PAULERT et al. 2016).

Segundo Araújo (2016), o composto de macroalgas arribadas processadas pelo método de compostagem para fertilização de hortaliças em uma comunidade de pescadores na Praia da Penha no litoral da Paraíba, utilizadas “in natura” e lavadas, alcançaram resultados com médias de 184,48 mg dm⁻³ e 96,50 mg dm⁻³ para os nutrientes P e K respectivamente, demonstrando a eficácia desse composto, o que resultou em boa produtividade das hortaliças.

2.9 Compósitos energéticos de macroalgas - *Pellets*

A biomassa em forma de *pellet* representa uma fonte de energia renovável de elevada densidade constituindo um combustível sólido em formato cilíndrico com dimensões variadas. Apresenta umidade reduzida de 8 a 12% e sua densidade volumétrica é 2,5 vezes maior do que aquelas das biomassas não compactadas mecanicamente (OLIVEIRA, 2015).

Os *pellets* são projetados em função da demanda por um combustível com alta densidade energética, para o transporte a maiores distâncias, permitindo a otimização do armazenamento e principalmente para o uso em equipamentos de queima da biomassa como fornos domésticos, industriais e caldeiras. Processos de carbonização usam biomassas submetidas à densificação, as quais são submetidas a um tratamento térmico que consiste em submeter o material lignocelulósico a baixas temperaturas com ausência de oxigênio, no qual o processo termoquímico resulta na degradação de parte das hemiceluloses e permite a concentração do carbono devido a diminuição

da temperatura que provoca redução da umidade na biomassa, aumentando, assim, o poder calorífico do combustível (PROTÁSIO et al., 2015).

As biomassas quando condensadas em compósitos têm maior capacidade energética do que a biomassa tradicional “*in natura*” utilizada para combustão em fornos e caldeiras. Os *pellets* fabricados com matéria prima de algas marinhas evidenciam uma perspectiva inovadora na condição de produção de energia renovável.

Cogitando uma análise à alternativa de produção de briquetes de pó de madeira, com possíveis briquetes de algas marinhas, se considera que com 30 kg de briquetes de pó de madeira produz-se energia elétrica para uma residência que consome 100 kWh/mês = 360 MJ (QUIRINO, 2009). Com base na biomassa de macroalgas, segundo os dados da pesquisa de Ross et al. (2008), com 30 kg da espécie *Laminaria digitata* poderiam ser produzidos 146,4 kWh/mês = 527 MJ, comparando-se o rendimento das duas biomassas isso corresponde a uma eficiência das macroalgas superior a 32% em relação aos briquetes fabricados com pó de madeira. Considerando que essa estimativa é para uma biomassa não condensada, seria possível afirmar que o rendimento na forma de briquetes ou *pellets* com algas marinhas seria superior ao rendimento dos briquetes com pó de madeira.

2.9.1 Melhoramento da eficiência energética dos *pellets* através do processo de “torrefação”

O tratamento térmico dos pellets através da torrefação consiste em submeter o material lignocelulósico a baixas temperaturas com ausência de oxigênio, onde o processo termoquímico resulta na degradação de parte das hemiceluloses e permite a concentração do carbono, aumentando, assim, o poder calorífico do combustível (PROTÁSIO et al. 2015). As hemiceluloses são consideradas instáveis termicamente e são os principais carboidratos a serem degradados na torrefação, pois se decompõem em baixas temperaturas (220 – 315 °C). Além disso, essas moléculas são as principais responsáveis pela adsorção de água da biomassa (PRINS et al., 2006).

A peletização conjugada ao tratamento térmico permite o aumento da densidade energética do combustível sólido gerando um combustível com menos umidade e mais homogêneo para o uso em equipamentos industriais.

A torrefação dos pellets é feita em um forno elétrico (mufla), sendo aproximadamente 500 g de pellets inseridos em um reator com o objetivo de impedir a entrada de oxigênio durante o tratamento térmico. Segundo Chen et al. (2014), o tempo de residência dos pellets no reator de torrefação influencia a perda de massa do material torreficado. O menor tempo de residência implica em maior rendimento do processo e, conseqüentemente, menor será a perda energética envolvida na obtenção dos pellets ou resíduos lignocelulósicos torreficados.

A temperatura inicial de um ensaio de torrefação deve estar em torno de 100°C e as temperaturas finais de 220 °C a 250 °C. O forno elétrico deve permanecer estabilizado nas temperaturas finais por 30 min. É importante determinar a perda de massa das partículas, sendo a quantidade de massa degradada dos pellets torreficados dividida pela massa dos pellets in natura aplicando-se uma equação experimental onde a perda de massa = massa de pellets in natura(g) - a massa de pellets torreficados (g) x 100 (PROTÁSIO et al. 2015). A perda de massa varia conforme a temperatura de combustão dos pellets. Em Protásio et al. (2015) variou de 2,4% e 7,8% para as temperaturas 220° e 250°C, em Peng et al. (2014) variou 21,6% para uma temperatura d 270°C.

A densidade dos pellets torreficados pode ser determinada utilizando-se o método estereométrico, quando o volume é calculado considerando-se a forma cilíndrica dos pellets.

Segundo Brand, (2010) os pellets torreficados apresentam poder calorífico superior maior do que nos pellets “*in natura*”, sendo maior do que 300 kcal/kg. As pesquisas de Protásio et al. (2015) relatam uma redução de 82% de umidade dos pellets “*in natura*” para os pellets com o tratamento térmico e a torrefação.

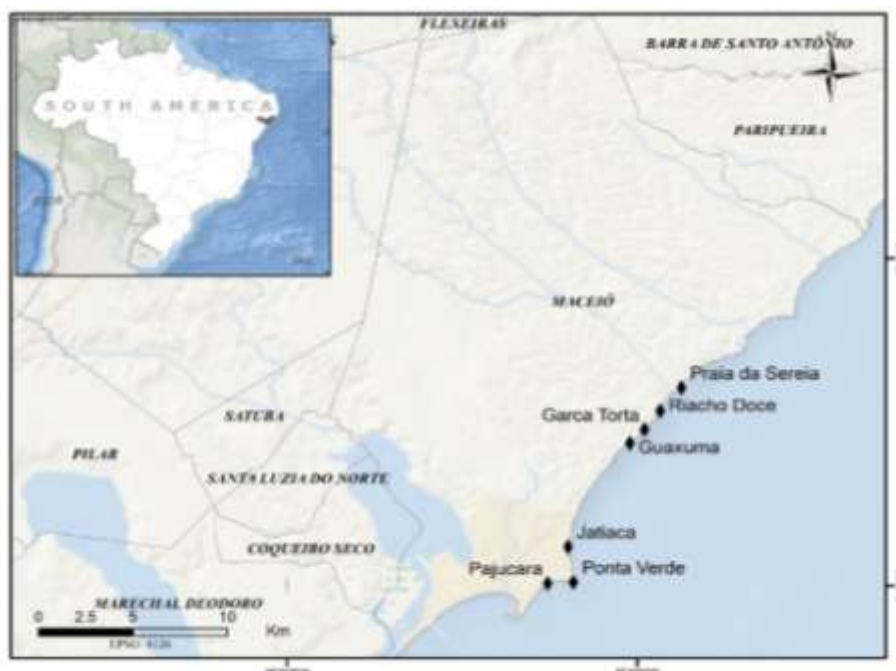
3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Estudo 1: caracterização da biomassa de macroalgas depositadas no litoral de Maceió, Alagoas

3.1.1 Descrição das áreas e amostragem das macroalgas

A área de pesquisa estimada em 408.736 m² (Figura 1), foi georeferenciada com as coordenadas geográficas da 1ª praia (Pajuçara) com latitude de 9°40'53"S e longitude de 35°42'19"W até a última praia (Sereia) com 9°35'17"S e longitude 35°38'49"W. O dimensionamento das áreas foi feito com o referenciamento dos pontos de coleta realizados com auxílio do aplicativo My GPS Coordinates e as imagens do satélite NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBECO (base Google Maps) (Figuras de 2 a 8). As coletas de amostras compostas das macroalgas para posterior caracterização das espécies foram realizadas de 2014 a 2016, nas praias de Pajuçara, Ponta Verde, Jatiúca, Guaxuma, Garça Torta, Riacho Doce e Sereia, no litoral norte do município de Maceió, Alagoas, Nordeste do Brasil.

Figura 1- Raias de coleta das amostras de biomassa de macroalgas nas praias de Maceió, Alagoas



As amostras de algas foram coletadas manualmente, pesadas “in loco” com balança peixeira digital com aferição do peso bruto, avaliando-se as perdas com areia, água e lixo agregados a biomassa. Em seguida foi feita a lavagem em água de torneira em tanque de inox de 55cm x 48cm,

adotando-se o método de decantação no qual os sólidos mais pesados, como a areia do mar depositaram-se no fundo do tanque e o lixo mais leve foi removido da superfície manualmente. O resíduo final da areia fina foi retirado com a lavagem das algas em água corrente sobrepostas em peneiras de tela de alumínio de 50/60cm. A umidade da biomassa foi retirada inicialmente com a prensagem manual das algas para extração do maior volume de água e depois por exposição ao sol, durante três dias, ao ar livre em céu aberto. Das 27 espécies de macroalgas classificadas por taxonomia, 13 espécies foram selecionadas aleatoriamente para caracterização, que reunidas em mistura constituíram a “*biomassa agregada*”.

Os exemplares recolhidos com a finalidade de identificação foram acondicionados em sacolas plásticas escuras, previamente etiquetadas, sendo posteriormente fixadas em formol a 4%. Em seguida, o material coletado foi transportado ao Laboratório de Ficologia da Universidade Federal de Alagoas. A metodologia taxonômica foi realizada com base nos trabalhos descritos pelos seguintes autores: Lopes, 1993; Guimaraes et al. 1993; Guedes e Moura, 1996; Nunes, 1999, 2001, 2006, 2008 e Almeida et al. 2014. O refinamento de identificação e os nomes científicos das espécies foram confirmadas através do banco de dados on-line Algae Base (GUIRY & GUIRY, 2017). Para o posicionamento taxonômico das espécies e sinopse dos táxons, foi adotada a revisão nomenclatural proposta por Wynne (2011).

Figura 2 - Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Pajuçara - Maceió /AL.



Área: 107.368 km² / Distância Total: 5,40 km

Figura 3 - Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Ponta Verde - Maceió /AL.



Área: 48.870 km² / Distância Total: 2,98 km

Figura 4 - Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Jatiúca - Maceió/ AL.



Área: 52.570 km² / Distância Total: 3,18 km

Figura 5 - Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Guaxuma - Maceió /Al.



Área: 52.917 km² / Distância Total: 1,72 km

Figura 6 - Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Garça Torta - Maceió /Al.



Área: 31.734 km² / Distância Total: 2,55 km

Figura 7 - Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia de Riacho Doce - Maceió/Al.



Área: 52.917 km² / Distância Total: 1,72 km

Figura 8 - Detalhamento da área de coleta de biomassa de macroalgas na Praia da Sereia - Maceió / Al.



Área: 78.049 km² / Distância Total: 5,17

O período e horário das coletas foram determinados pelas fases da lua, que devido ao magnetismo exercido por esse astro em conjunção com o sol fazem as marés recuarem na zona costeira com mais intensidade em determinados períodos do dia, alternando no verão às luas minguante e cheia e no inverno as luas nova e crescente, adotando-se a metodologia para coletas de macroalgas aplicada por Bast (2014). A altura das marés é determinada pela “Tábua das Marés” fornecida pela Capitania dos Portos da Marinha brasileira através da Diretoria de Hidrografia e

Navegação - DHN. O horário da coleta foi determinado pelo ponto mais baixo da maré, quando ocorre a deposição durante cerca de 2 horas (Tabela 1).

Tabela 1 - Tábua das Marés nos dias das coletas de macroalgas

Data	Horário das Marés	Alt. da Maré/ m
Domingo - 10/08/2014	03:02	2.3
Domingo - 10/08/2014	09:24	0.0
Domingo - 10/08/2014	15:36	2.2
Domingo - 10/08/2014	21:43	0.1
Quinta - 12/03/2015	13:47	0.6
Quinta - 02/04/2015	08:47	0.4
Quarta - 05/08/2015	01:04	0.4
Quarta - 05/08/2015	07:13	2.1
Quarta - 05/08/2015	13:38	0.3
Quarta - 05/08/2015	19:51	1.9
Domingo - 05/06/2016	10:43	0.0

Fonte: Diretoria de Hidrografia e Navegação - DHN (2014-2015-2016)

3.1.2 Análise Laboratorial

A etapa final de secagem no laboratório foi feita em estufa de circulação de ar em temperatura de 65° C por 72 horas. Em seguida, a biomassa foi pesada em balança digital para aferição da massa seca e determinação do percentual de umidade na biomassa. As amostras foram moídas em moinho Willy com granulometria de diâmetro < 2 mm, para a determinação do teor de fibras, e em moinho Retsch pm 200 com granulometria < 1 mm para análise de metais. A determinação de fibras foi realizada pelo sistema Ankon, com a metodologia desenvolvida por Van Soest (1965). Amostras de 0,5 g foram acondicionadas em sacos de polipropileno HD de 6/5 cm, secados em estufa de circulação forçada a 65° C por 12 horas. As amostras foram lavadas com detergente neutro – FDN, com detergente ácido – FDA e no final os sacos foram lavados com acetona para eliminação dos resíduos e secagem mais rápida. Os reagentes utilizados na elaboração do FDA foram processados com uma solução de ácido sulfúrico a 0,255 N após dissolução de 13,59 ml de H₂SO₄PA em 2000 mL de água destilada. A solução de hidróxido de sódio a 0,313N foi dissolvida em 12,50g de NaOH PA em 2000 mL de água destilada.

A determinação da celulose e das cinzas foi feita com a calcinação das amostras em cadinhos na mufla por 2 horas até atingir uma temperatura de 500 °C, após 24 horas os cadinhos foram retirados da mufla e pesados em temperatura ambiente. O cálculo do teor de celulose foi feito com o % de FDA – % de lignina contido nas amostras. Os teores de C e N total das amostras

foi realizado via combustão a 925° C e determinados em analisador elementar CHNS-O (Perkin Elmer PE-2400), utilizando-se o padrão de referência da Thermo (1,755% de C; 0,195% de N e 0,039% de S). As amostras de carbono foram secas em estufa de circulação de ar a 65°C por 24 horas e passadas em peneiras de 100 mesh. Foram utilizados aproximadamente 3 mg de amostra de macroalgas.

As análises de fósforo, potássio e metais foram realizadas no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN, com um espectrofotômetro de fluorescência de raio - x por energia dispersiva, equipamento EDX 720, utilizando-se um colimador de polipropileno de 10 mm para controle da radiação. As amostras foram acondicionadas em recipiente de 31,6 mm de diâmetro, com capacidade volumétrica de 10 ml, vedadas com filme de polipropileno. A massa equivalente de cada amostra foi de 0,5 a 1 g. O tempo de leitura quando a amostra foi irradiada com raios X emitidos por um tubo de raios X e, os raios X característicos resultantes gerados na amostra (raios-X fluorescentes) foram detectados, foi de 100 a 300 segundos, sendo processados os respectivos materiais de referências SRM 1570a, SRM 1547, SRM 1515.

Foram estabelecidas médias ponderadas nos resultados e discussões para os elementos hidrogênio e nitrogênio.

3.1.3 Quantificação da lignina e celulose nas algas

As quantificações da lignina e celulose foram realizadas segundo o método descrito por Van Soest & Moore (1997). A técnica consistiu na digestão de 0,5 g da amostra de alga em sacos confeccionados em material sintético resistente a digestão previamente pesados e secos em estufa a 65 °C por 24 h. Foram utilizados três sacos em branco.

Para a determinação dos teores de lignina as amostras foram colocadas em 250 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 72 % por 3 h. Depois de decorrido o tempo, foram feitas lavagens das amostras com água destilada até a neutralização do pH. Após a neutralização foi colocado 250 mL de acetona nas amostras por 3 min, escoou-se a acetona e colocou-se as amostras em estufa a 105 °C por 12 h e pesou-se.

A porcentagem de lignina foi calculada pela fórmula:

$$\% \text{ LDA (na MS)} = \frac{\{S_{\text{lig}} - (S_1 * F_1)\} * 100}{\text{ASA (g)}} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

% LDA (na MS) = porcentagem de lignina em detergente ácido via ácido sulfúrico na matéria seca;

S_{lig} = peso do saco com a amostra, após H₂SO₄;

S_1 = peso do saco;

F_1 = fator de correção após o H_2SO_4 (peso do saco branco após H_2SO_4 /peso inicial do saco);

ASA = peso da amostra (g)

Para a quantificação da celulose, as amostras foram colocadas em cadinhos previamente incinerados e pesados. Os cadinhos com as amostras foram colocados em forno tipo mufla a 500 °C por 2 h e pesou-se.

A porcentagem de celulose foi calculada pela formula:

Celulose (g) = PCAI – PCDI

$$\% \text{ CDA (na MS)} = \frac{\text{CDA (g)} * 100}{\text{ASA (g)}} \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

Celulose (g) = quantidade de celulose (g);

PCAI = peso do cadinho antes da incineração (g);

PCDI = peso do cadinho depois da incineração (g);

% CDA (na MS) = porcentagem de celulose em detergente ácido via ácido sulfúrico na matéria seca;

CDA (g) = quantidade de celulose (g); ASA = peso da amostra (g)

3.2 Estudo 2: capacidade de produção de energia térmica das macroalgas

3.2.1 Quantificação do poder calorífico nas algas

O poder calorífico superior (PCS) da biomassa das macroalgas foi determinado a partir de três réplicas para cada espécie (13 espécies) e cinco réplicas para as amostras da biomassa agregada. A determinação foi feita em uma bomba calorimétrica IKA WERKE, C-2000 (Figura 9), amostras de 0,6 a 1,0 g foram postas em um cadinho, colocado em um reservatório de aço inoxidável com atmosfera de oxigênio sob alta pressão (30.0 bar), que foi fechado e mergulhada em um recipiente com parede dupla contendo 4 L de água. A temperatura da água foi programada em função do tempo de combustão entre 23,00 °C e 28,00 °C.

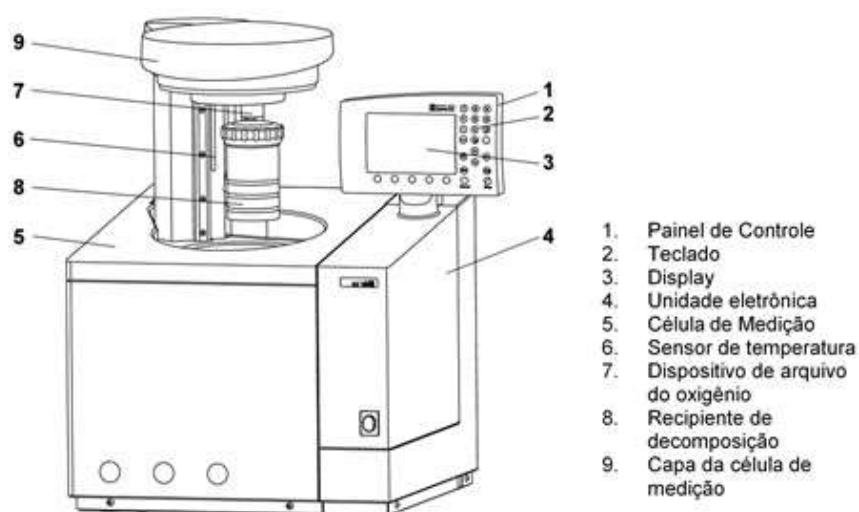
Por cada medição, com calor específico do recipiente entre 12 e 28 °C e pressão da água entre 1 bar e máximo de 1,5 bar, avaliou-se a energia liberada durante o processo de combustão.

O poder calorífico inferior (PCI) das espécies e dos pellets foram avaliados através do “Standard Method” ASTM D-240-64 (ASTM, 2013), para teste de combustão a partir dos resultados do PCS e dos percentuais de hidrogênio contidos na biomassa (Equação 3):

$$\text{PCI} = \text{PCS}(\text{Bomba calorimétrica}) - 50,68 \cdot H \quad (\text{Eq.3})$$

Na qual, PCI é o poder calorífico inferior em calorias por grama, PCS o poder calorífico superior em calorias por grama (PCS) e H é a porcentagem de hidrogênio na amostra.

Figura 9: Bomba calorimétrica IKA - WERK C – 2000



Fonte: IKA WERK – Manual do equipamento, (2016)

3.2.2 Regressões para o cálculo de poderes caloríficos

As correlações a seguir expressas nas equações 4 e 5 são utilizadas para o cálculo de poderes caloríficos superiores de biomassas vegetais, postas em função de seus conteúdos. As formulações apresentadas fornecem funções obtidas de regressões com bases experimentais, e se colocam em função dos conteúdos em lignina e dos elementos C, H, O, provenientes de análises químicas elementares.

1. Cálculo do poder calorífico superior (kJ.g^{-1}) da biomassa em função do teor em lignina (L, % massa) ^[1].

$$\text{PCS} = 0,0889(L) + 1,6822 \quad (\text{Eq.4})$$

2. Cálculo do poder calorífico superior (MJ/kg) da biomassa em função dos teores dos elementos (% massa) ^[2].

$$\text{PCS} = -1,3675 + 0,3137C + 0,7009H + 0,0318O \quad (\text{Eq.5})$$

As duas correlações indicadas podem ser aplicadas para a biomassa agregada. No entanto, um aspecto deve ser considerado, a primeira correlação é mais apropriada para biomassas com valores elevados de lignina, devendo-se atentar para sua utilização no caso das macroalgas.

3.2.3 Poder calorífico da biomassa agregada

A partir dos valores do PCI das diferentes espécies e conhecidas suas participações percentuais na biomassa agregada coletada por praia, é possível calcular o poder calorífico inferior da biomassa agregada. Para tal fim desenvolve-se a estimação do poder calorífico da mistura, identificada por cada biomassa agregada de cada praia (Equação 6).

$$\text{PCI}_{\text{BIO.AGREG.}} = \sum X_J \cdot \text{PCI}_J; J = 13 \quad (\text{Eq.6})$$

Em que, J é o número de ordem de cada uma das 13 espécies, X_J é a fração mássica de cada espécie na mistura e PCI_J é o poder calorífico inferior de cada espécie.

[1] Demirbaş, A. (2001). *Energy Conversion and Management, relationships between lignin contents and heating values of biomass*. v.42, p.183–188, doi:10.1016/S0196-8904(00)00050-9.

[2], Changdong S.; Azevedo, J.L.T. (2004). *Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data*. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe>> Acesso: nov 2004.

3.2.4 Processamento e poder calorífico dos pellets

A produção de pellets das macroalgas foi feita após a lavagem e secagem da biomassa ao ar livre. A biomassa seca e sem moagem foi colocada na máquina peletizadora junto com 50 mL de aglutinante de óleo de milho, equivalentes a 449,5 kcal (1,88MJ/kg), (Figura 10), para cada 6kg sendo produzido 1,28 kg de pellets (Figura 11). Os pellets produzidos constituíram uma biomassa agregada, da mesma composição observada posteriormente na (Tabela 2). Os pellets cilíndricos tinham granulometria de 3 a 5 mm de diâmetro com comprimento de 8 a 20 mm e massa específica de 680 kg/m³ (Figura 11). A compactação dos pellets ocorre através do processo de extrusão em uma peletizadora, com pressão exercida em torno de 300 Mpa ou 3059 Kgf/cm² e temperatura aproximada de 120° C (NIELSEN et al. 2009).

O poder calorífico superior da biomassa agregada na forma de *pellet* foi avaliado em bomba calorimétrica, com igual procedimento referente às espécies descritas anteriormente a partir da análise de 5 amostras.

Figura 10 -Máquina peletizadora



Figura 11 - Pellets da biomassa agregada de macroalgas



3.2.5 Procedimentos funcionais com combustão da biomassa de macroalgas

Tratando-se do material sólido a biomassa de macroalgas foi processada na forma de pó ou compactada, através do processo de combustão para produção de energia. Na forma de pó o contato com o oxigênio do ar ocorreu diretamente, evidenciando um processo rápido com fácil eliminação dos gases produzidos (CO_2 , CO , H_2O , outros) e cinzas, de acordo com a composição original da biomassa de macroalgas.

Na elaboração dos pellets o contato efetivo e direto gás-sólido para a combustão depende das etapas prévias envolvendo transferência de massa do oxigênio nos interstícios do pó compactado. Nas duas ocorrências se formarão cinzas que irão cobrir os núcleos dos grãos ainda não convertidos pela combustão. As cinzas postas em camadas sobre os grãos retardarão o contato gás-sólido, aumentando o tempo de contato direto para a combustão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo 1

As espécies de algas foram classificadas (Quadro 1), como bentônicas ou fitobênticas (BOLD e WYNNE, 1985) e suas caracterizações encontram-se nas tabelas 2, 3 e 4.

Quadro 1 - Identificação taxonômica das algas depositadas no litoral das praias pesquisadas - Maceió, AL.

FILO CHLOROPHYTA	FILO RHODOPHYTA	FILO PHAEOPHYTA
<i>Caulerpa</i> sp.	<i>Hypnea musciformis</i> (Wulfen) Lamouroux	<i>Lobophora variegata</i> (J. V. Lamouroux) Womersley ex E. C. Oliveira
<i>Ulva lactuca</i> (Linnaeus)	<i>Cryptonemia crenulata</i> (J. Agardh)	<i>Calpomenia sinuosa</i> (Mertens ex Roth) Derbés & Solier in Castagne
<i>Ulva fasciata</i> (Delile)	<i>Cryptonemia seminervis</i> (<i>Cryptonemia luxurians</i>) (C. Agardh) J. Agardh	<i>Spatoglossum schroederi</i> (C. Agardh) Kützting
<i>Boodleopsis pusilla</i> (Collins) W. R. Taylor, A.B. Joly e Bematowicz	<i>Galaxaura cylindrica</i> (Solander) Kjellman	<i>Sargassum vulgare</i> var. <i>vulgare</i> (C. Agardh)
<i>Anadyomene stellata</i> (Wulfen) C. Agardh	<i>Botriocladia occidentalis</i> (Boergesen) Kylin	<i>Sargassum horneri</i> (Turner) C. Agardh
<i>Caulerpa racemosa</i> var. <i>occidentalis</i> (J. Agardh) Boergesen	<i>Digenea simplex</i> (Wulfen) C. Agardh	<i>Dictyota cervicornis</i> f. <i>pseudohamata</i> (Cribb) De Clerk & Coppejans
<i>Caulerpa microphysa</i> (Weber-van Bosse) Feldmann	<i>Gracilaria</i> sp.	<i>Padina gymnosperma</i> (C. Agardh) Kützting
	<i>Vidalia obtusiloba</i> (Mertens) J. Agardh	<i>Haloplegma duperreyi</i> (Montagne)
	<i>Gracilaria sjoestedti</i> (Kylin)	
	<i>Laurencia papillosa</i> (Forsk.) Greville	
	<i>Jania subulata</i> Ellis & Solander (<i>Corallina subulata</i> ; <i>Halititon</i> <i>subulatum</i>)	
	<i>Sebdenia dicotoma</i> Berthold	
	<i>Hydropuntia cornea</i> (J. Agardh) M.J. Wynne	

4.1.2 Análise dos nutrientes básicos das macroalgas

As concentrações de carbono variaram de 16.5 a 61.8 %, nas 13 espécies analisadas (Tabela 2- pág. 35) e podem ser atribuídas a sua diferente taxonomia, sem qualquer semelhança em sua classificação quando comparada entre elas. Ghadiryanfar et al. (2016) encontraram 28-34% de carbono em seis espécies e Ross et al. (2008) 27-39% também em seis espécies, enquanto Allen et al. (2014) obtiveram de 26.8 a 40.4 % em 10 espécies. Os resultados de Lane et al. (2006), com 47.4-52.6% em duas espécies e de Chen et al. (2015), com 53.8 a 73.5% em sete espécies, foram mais altas. As concentrações de carbono de biomassa agregada (43.97%) (Tabela 2), foram maiores do que os reportados por Migliore et al. (2012), com 19-20% e próximos aos relatados por Bharathiraja et al. (2015), com 43%. Uma análise comparativa dos teores de máximo e mínimo das espécies e da biomassa agregada é demonstrada no Quadro 2.

Quadro 2: Teor de carbono das macroalgas

Autores	Ghadiryanfar	Ross	Allen	Lane	Chen	Coelho*	Médias
Carbono min/max	28-34	27-39	26.8-40.4	47-53	53.8-73.5	16.5-61.8	33,18 - 50,28
Número de espécies analisadas	6	6	10	4	7	13	7,67
Média Ponderada	31	33	33,6	50	63,65	39,15	41,73

* Autor, (2016)

A característica diferenciada do carbono das macroalgas em relação a sua composição foi analisada por Tarwadi e Chauban (1987), Brown e Zeiler (1993) e Raiko et al. (2003), que ressaltam o potencial das algas em capturar carbono. As biomassas terrestres, segundo Dallagnol et al. (2011), que avaliaram cinco espécies terrestres (*Mimosa scabrell* (Benth), *Populus deltoides* (W. Batram), *Eucalyptus grandis* (W.Hill), *Araucaria angustifolia* (Bertol Kuntze), *Pinus taeda* (MAIA, C. M.)) alcançaram médias de 44 % em teores de carbono. Segundo Gunaseelan (1997), esses percentuais são maiores do que nas biomassas marinhas, que atingem de 20 a 40%.

As concentrações de hidrogênio (6,73%) e nitrogênio (4,53%) da biomassa agregada (Tabela 2) foram semelhantes para o elemento hidrogênio nas concentrações reportadas por Bharathiraja et. al. (2015), que encontrou 6.2% para hidrogênio e 2.2% para nitrogênio. Nas 13 espécies, as concentrações de hidrogênio variaram entre 1,88 e 10,44% e as de nitrogênio entre 1,19 e 4,79% (Tabela 2). Chen et al. (2015) encontraram valores de 5.7– 8.9% e 2.2 – 9.6%, em sete espécies e Allen et al. (2015) 3.2 a 5.3% e 1.2 a 3.5%, em 10 espécies. As variações podem ocorrer pela taxonomia das espécies, sazonalidade estacional, pelas condições ambientais de temperatura da água, salinidade e nutrientes do meio aquoso e até de águas eutrofizadas por ações antrópicas (MARINHO et al., 2006; MIGLIORE et al., 2012; CHEN et al., 2015). Segundo Ross et al. (2008), em geral, à medida que as macroalgas passam pelo seu ciclo sazonal ocorrem alterações na sua composição bioquímica, variando estruturas moleculares que alteram sua morfologia e agregam maior quantidade de nutrientes como nitrogênio e potássio, caracterizando o crescimento diferenciado de suas estruturas de talos e filamentos de acordo com as mudanças estacionais.

A fisiologia e a morfologia das macroalgas são diferentes das plantas terrestres e por isso apresentam uma composição físico química mais variada em suas espécies do que nas plantas do reino Plantae. Segundo Wegeberg e Felby (2010), essas características ocorrem devido a uma evolução genética específica e diferente das plantas terrestres. Segundo Black, (1950); Lamare e Wing (2001), a composição bioquímica das macroalgas depende fortemente das condições de crescimento e sua sazonalidade. Migliore et al. (2012); Ross et al. (2008) e Rupérez (2002), indicam que a composição química das macroalgas apresenta variações de acordo com as espécies, estações e o habitat natural.

Os elevados teores de potássio em algumas das espécies de macroalgas analisadas (Tabela 2), são compatíveis com os resultados de Ghadiryanfar et al. (2016) de 36,6 g/Kg em *Laminaria digitata* e de Ross et al. (2008), de 68.4 g/Kg em *Laminaria hyperborean*. Chen et al. (2015) observam que elevados níveis de potássio podem comprometer o processamento dessa biomassa sendo necessário um pré-tratamento com ácidos, que em processos de digestão anaeróbica e hidrólise contribuem para a degradação da matéria orgânica e dos polissacarídeos. A espécie *Hypnea musciformis* (Tabela 2), apresentou concentrações de K três vezes maior que a média das outras espécies.

O baixo teor de fósforo nas macroalgas de 0,048 g/kg - 1,255 g/kg. (Tabela 2), é identificado por vários autores: Chynoweth et al (1993); Msuya et al (2002); Reith et al (2005); com 0,33%, 0,35% 0,2% para as espécies *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria hyperborean* e *Ulva SP*. Segundo Ross et al. (2008), em 6 espécies analisadas (*Fucus vesiculosus*, *Chorda filum*, *Laminariadigitata*, *Fucus serratus*, *Laminaria hyperborean*, *Macrocystis pyrifera*) as macroalgas possuem concentrações de fósforo que variam de 4,87 a 24,97 g/kg. (Quadro 3)

Quadro 3: Teor de fósforo na biomassa de macroalgas

Autores	Chynoweth	Msuya	Reith	Ross	Coelho*
% Fósforo	0,33	0,35	0,2	1,49	0,5

* Autor, (2016)

Pesquisas sobre a limitação e influência dos nutrientes N e P no crescimento das macroalgas de recifes de corais na Baía de Kaneohe no Havaí, concluíram que a proporção de nitrogênio inorgânico dissolvido na coluna de água, geralmente limita a produtividade de P neste sistema (LARNED, 1998). Segundo Lundberg et al. (1989), a influência de várias concentrações (0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 3,0 e 5,0 mM) de amônio e nitratos no fósforo aplicadas em piscinas da espécie *Ulva lactuca*, foram estudadas durante uma incubação de 24 h. A utilização do método de ressonância

magnética nuclear (RMN) com identificação de 31 ppm de ressonâncias para fosfato intracelular e polifosfatos em algas no início do experimento indicando baixas concentrações dos compostos de fósforo, foram reduzidas para 75% após 72 horas. Fosfato, a forma de fósforo muitas vezes ocupado por produtores primários, tem uma forte afinidade de ligação para sedimentos ricos em carbonato de cálcio e pode estar menos disponível para plantas ou algas quando estes tipos estão presentes nos sedimentos, comumente nas águas tropicais e semi-tropicais (SHORT, 1988; LAPOINTE et al. 1992; HAUXWELL e VALIELA, 2004).

Tabela 2 - Concentrações de nutrientes em amostras de biomassa de espécies de macroalgas depositadas em praias do litoral de Maceió, Alagoas, Brasil.

Epécies /Biomassa	Peso/g	Carbono %	Hidrogênio %	Nitrogênio%	Fósforo* g/kg	Potássio* g/kg
<i>Cryptonemia luxurians</i>	3,1	37,94	6,54	3,74	0,730	3,113
<i>Sargassum sp</i>	3,1	28,99	4,78	1,30	0,048	19,869
<i>Ulva fasciata</i>	3,1	29,51	6,86	1,62	0,236	5,691
<i>Cryptonemia crenulata</i>	2,8	30,42	5,44	3,03	0,582	8,022
<i>Lobophora variegata</i>	3,1	30,62	4,72	1,19	0,470	7,606
<i>Gracilaria sp</i>	2,9	33,62	5,8	2,55	0,225	34,872
<i>Cryptonemia seminervis</i>	3	20,60	3,22	2,35	1,255	6,197
<i>Ulva lactuca</i>	2,9	50,08	9,64	4,18	0,301	4,819
<i>Hydropuntia cornea</i>	3,1	41,97	7,33	0,95	ND	34,014
<i>Padina sp</i>	3,1	28,21	4,79	1,59	0,284	9,181
<i>Caulerpa microphysa</i>	3	16,58	1,88	0,98	1,186	1,466
<i>Hypnea musciformis</i>	3	61,87	10,44	4,79	0,658	50,068
<i>Sargassum vulgare</i>	2,9	38,60	6,6	3,33	0,595	9,412
<i>Biomassa agregada</i>	2,9	43,97	6,73	4,53	0,593	8,795

* O peso das amostras para os elementos P e K foram de 0,5 a 1g analisadas em espectrômetro fluorescente - EDX

4.1.3 Características do material lignocelulósico das macroalgas

As concentrações de lignina foram baixas (Tabela 3), assim como as encontradas por Ross et al. (2008) e Ghadiryanfar et al. (2016). Segundo Ventura e Castanon (1998), a espécie *Ulva lactuca* do filo Chlorophyta possui 0,03 g/kg (peso seco) de lignina. Estas baixas concentrações são atribuídas a destituição de raízes, caule e folhas (DHARGALKAR e KAVLEKAR, 2004; WEGEBER e FELBY, 2010). Este fator indica possibilidades maiores de uso destas biomassas,

que as plantas terrestres, para processos de digestão anaeróbica e hidrólise, em razão da maior facilidade de permeação ao interior do vegetal, isento da barreira de lignina.

Os teores de celulose nesta pesquisa variaram de 5,13% a 23,29% (Tabela 3). Segundo Wegeberg e Felby (2010), o polímero de glicose de celulose está presente em filós de *Phaeophytas*, *Chlorophytas* e *Rhodophytas* numa quantidade menor que 10%. As reduzidas concentrações de celulose nas macroalgas, comparadas com plantas terrestres podem ser causadas pelo fato de que os compostos fenólicos presentes nas paredes celulares das macroalgas podem atuar como inibidores em vários processos de desenvolvimento. Em nível celular, influenciam o metabolismo de lipídios e o mecanismo bioquímico da respiração, inibindo o transporte de glicose e a síntese da celulose, possui em quantidade o composto responsável por hidrólises que decompõem o polímero celulósico (LADEIRA et al. 1987). A estrutura fibrilar é importante para o reforço físico das paredes celulares. Entretanto, Kumar et al. (2011) relataram que algumas espécies, como a *Gracilaria verrucosa*, chegam a ter 60% de celulose. Os teores de celulose das macroalgas são citados por Chen et al. (2015), para a espécie *Valoniopsis* com mais de 70% de celulose, em Roesijady et al. (2010), as espécies *Macrocystis* e *Laminaria* do filo *Phaeophyta*, possuem respectivamente 5,2 e 6% de celulose (peso úmido).

Segundo Ghadiryanfar et al. (2016); Chen et al. (2015); Ross et al. (2008), o teor de cinzas nas macroalgas é mais elevado do que nas biomassas terrestres, sendo de acordo com Allen et al. (2015) de 14 a 39.7% nas 10 espécies analisadas, e de 3,3 – 46% em quatro espécies por Wei et al. (2013). Nestas cinzas estão as concentrações altas de bromina e iodina, característica das macrófitas marinhas (ROSS et al. 2008).

Os resultados de cinzas encontrados na presente pesquisa evidenciam variações de 1,86 a 10,56 %, relacionados na (Tabela 3) para a biomassa agregada e 12 espécies analisadas. Em sua parte orgânica, a quantidade de macro - minerais e a variedade de carbonatos encontrada nas cinzas são elevadas. Segundo Chen et al. (2015); Marinho-Soriano et al. (2006), essa variação na composição de cinzas é influenciada pela sazonalidade no aparecimento das espécies, havendo espécies que produzem mais cinzas em determinadas épocas do ano, tendo sido observado na presente pesquisa essa sazonalidade com o aparecimento de três novas espécies na estação do verão; *Caulerpa escapiliformes*, *Bropsis plumosa* e *Pictyora mentensii* com predominância da espécie *Bropsis plumosa* do filo *Chlorophyta*. Chen et al. (2015) apontaram para as diferenças nas concentrações de cinzas, *Chlorophyta* (18.9 %) maiores que as *Phaeophyta* (8.1%) e *Rhodophyta* (3.3%). Nos padrões da pesquisa realizada em Maceió (Tabela 3), foram encontrados para *Rhodophyta* (4,05%), *Phaeophyta* (6,74%) e *Chlorophyta* (6,97%).

Tabela 3 - (%) de lignina, celulose e cinzas em amostras de 12 espécies de macroalgas e biomassa agregada coletadas em praias do litoral de Maceió, Alagoas

Macroalgas - Espécies	Filo	Lignina	Celulose	Cinzas
<i>Cryptonemia luxurians</i>	<i>Rhodophyta</i>	6,45	9,78	5,64
<i>Sargassum sp</i>	<i>Phaeophyta</i>	9,41	11,76	8,06
<i>Cryptonemia cremulates</i>	<i>Rhodophyta</i>	2,44	9,27	2,46
<i>Lobophora variegata</i>	<i>Phaeophyta</i>	5,27	23,29	4,04
<i>Gracilaria sp</i>	<i>Rhodophyta</i>	1,98	7,17	3,16
<i>Cryptonemia seminervis</i>	<i>Rhodophyta</i>	4,11	8,33	3,86
<i>Ulva lactuca</i>	<i>Chlorophyta</i>	9,13	9,57	4,15
<i>Hydropuntia cornea</i>	<i>Rhodophyta</i>	0,31	5,13	1,86
<i>Padina sp</i>	<i>Phaeophyta</i>	12,72	10,42	10,56
<i>Caulerpa microphysa</i>	<i>Chlorophyta</i>	13,74	13,92	9,79
<i>Hypnea musciformes</i>	<i>Rhodophyta</i>	8,58	8,23	7,32
<i>Sargassum vulgare</i>	<i>Phaeophyta</i>	7,13	17,72	4,33
Biomassa agregada	-	7,29	12,01	3,75
Média geral		6,81	11,28	5,30

4.1.4 Acomposição química dos metais das macroalgas

Segundo Lee e Lee (2012), Kyung et al. (2013) e Ghadiryanfar et al. (2016), a biomassa de macroalgas contém elevado nível de metais comparado as biomassas terrestres. Os metais alcalinos se mostram também elevados e podem inibir processos termoquímicos de digestão anaeróbica (LANE et al., 2013; CHEN et al., 2015).

Ulva fasciata, com os teores de 48.052 mg.Kg⁻¹ de S e 36.314 mg.Kg⁻¹ de Mg (Tabela 4), atinge mais que o dobro da média desses elementos químicos nas outras espécies, o que pode demonstrar um potencial favorável para processos de biorrefinaria com combustão e suplementos energéticos alimentares respectivamente. *Gracilaria spe Hydropuntia cornea* apresentaram teores de 56.120 mg.Kg⁻¹ e 54.463 mg.Kg⁻¹ de Cl (Tabela 4), também mais que o dobro da média das outras espécies, o que ressalta um grande impedimento para processos de biorrefinaria pelo elevado poder corrosivo do cloro.

Em geral, todas as espécies apresentaram um nível elevado de Ca, com a média de 32.650 mg.Kg⁻¹ (Tabela 4), sendo o elemento mineral mais abundante na composição das macroalgas. A produção de um composto das espécies *Cryptonemia seminervis* e *Ulva fasciata* com os elevados índices de Ca e Mg, poderá otimizar processos de correção nos solos com deficiência de cálcio e magnésio.

Tabela 4: Concentrações (mg.Kg⁻¹) de elementos em amostras de biomassa de macroalgas coletadas em praias do município de Maceió, Alagoas, Brasil.

Espécies/ Elementos	Mg	Al	Cl	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	S
<i>Cryptonemia seminervis</i>	10196	6510	9500	53765	26	1438	7	23	609	16353
<i>Hypnea musciformis</i>	7891	3443	17603	40646	5	1336	8	26	561	23871
<i>Caulerpa microphysa</i>	9844	4269	16653	99688	30	1736	8	19	1421	4047
<i>Gracilaria sp</i>	5192	2872	56121	12245	19	588	7	18	138	22121
<i>Sargassum sp</i>	7216	4058	36170	22764	22	969	8	21	1493	10914
<i>Padina sp</i>	18676	6035	13357	34464	78	1560	8	23	1460	24840
<i>Sargassum vulgare</i>	8933	3907	14141	35817	19	1099	8	25	1970	11792
<i>Lobophora variegata</i>	7753	5279	12691	37220	29	1851	8	18	2406	9237
<i>Cryptonemia crenulates</i>	8118	6280	15415	23806	18	1012	8	26	393	29785
<i>Cryptonemia luxurians</i>	9100	6870	3290	41873	19	1496	8	29	623	25761
<i>Ulva lactuca</i>	20658	1764	15724	16658	19	805	8	23	347	30880
<i>Hydropuntia cornea</i>	2204	2445	54464	7026	16	226	7	20	65	14099
<i>Ulva fasciata</i>	36315	687	14975	7689	1	389	8	17	191	48053
Biomassa agregada	7509	5353	15286	23442	17	1351	8	22	657	26121

4.2 Estudo 2

4.2.1 A capacidade térmica das macroalgas a partir do PCS e PCI

Algumas espécies tiveram maior poder calorífico do que outras, variando os poderes caloríficos superiores de 6,3 a 12,0 MJ/kg e os inferiores de 5,9 a 10,8 MJ/kg (Tabela 5), são valores abaixo da maioria das biomassas terrestres (ROSS et al. 2008; ROESIJADI et al. 2010), mas o poder calorífico inferior médio (8,82 MJ/kg) foi similar ao da principal biomassa utilizada no Brasil, o bagaço de cana, avaliado em 8,91 MJ/kg. (OLIVEIRA, 2015). Dentre os fatores que poderiam explicar a inferioridade do PCS das macroalgas em relação as biomassas terrestres podemos citar a quase ausência de lignina, elevada umidade em sua composição e, as concentrações de carbono e hidrogênio nas biomassas terrestres são mais elevadas (SOARES e HAKKILA, 1987; BRAND, 2010). Uma formulação seletiva composta por 25% *Sargassum SP*, 35% *Cryptonemia crenulates*, 10% *Gracilaria SP*, 30% *Sargassum vulgare* apresentou poder calorífico superior estimado de 11,29 MJ.kg⁻¹, cerca de 11,2% superior ao da biomassa agregada formulada com todas as espécies de macroalgas de 10,03 MJ.kg⁻¹, significando a possibilidade para coletas seletivas de espécies com melhor rendimento e maior potencial energético.

Tabela 5 - Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) das macroalgas

ESPÉCIES	FILOS	PCS/MJ/kg	PCI/MJ/kg
<i>Cryptonemia luxurians</i>	<i>Rhodophyta</i>	11,43	10,04
<i>Sargassum SP</i>	<i>Phaeophyta</i>	10,68	9,67
<i>Ulva fasciata</i>	<i>Rhodophyta</i>	8,21	6,76
<i>Cryptonemia crenulates</i>	<i>Phaeophyta</i>	12,02	10,87
<i>Lobophora variegata</i>	<i>Rhodophyta</i>	10,58	9,58
<i>Gracilaria SP</i>	<i>Rhodophyta</i>	11,14	9,91
<i>Cryptonemia seminervis</i>	<i>Chlorophyta</i>	9,67	8,99
<i>Ulva lactuca</i>	<i>Rhodophyta</i>	11,43	9,38
<i>Hydropuntia cornea</i>	<i>Phaeophyta</i>	11,42	9,86
<i>Padina SP</i>	<i>Chlorophyta</i>	8,32	7,31
<i>Caulerpa microphysa</i>	<i>Rhodophyta</i>	6,37	5,97
<i>Hypnea musciformes</i>	<i>Phaeophyta</i>	8,73	6,51
<i>Sargassum vulgare</i>		11,19	9,79

Segundo Albuero et al. (2010), os filos *Chlorophyta* e *Phaeophyta* têm poderes caloríficos superiores, respectivamente, de 8 -13 MJ/kg e 9 -11 MJ/kg, semelhantes aos obtidos na presente pesquisa tanto para espécies do filo *Chlorophyta* quanto do filo *Phaeophyta* (Tabela 5). As espécies do filo *Rodophyta* atingiram os maiores índices de poder calorífico, 11,4 a 12,0 MJ/kg. Para Ross et al. (2008) e Roesijadi et al. (2010), os valores de PCS das macroalgas ficam na faixa de 11-12 MJ/kg, inferior aos das biomassas terrestres que se situam em 17-18 MJ/kg.

As pesquisas de Soares e Hakkila (1987) indicaram que materiais com alto conteúdo de carbono e hidrogênio são possuidores de alto poder calorífico, enquanto a presença do oxigênio apresenta o efeito contrário. Os poderes caloríficos das espécies de macroalgas *Ulva lactuca* e *Hypnea musciformis* contendo teores mássicos de carbono de 50,08 % e 61,87%, e teores mássicos de lignina de 9,13% e 8,58%, medidos como 11,43 MJ.kg⁻¹ e 8,73 MJ.kg⁻¹, podem ser comparados com aqueles obtidos por Wang et al. (2006) para a espécie *Ulva Lactuca*, de 12,89 MJ.kg⁻¹.

Segundo Reis et al. (2003), o elevado teor de carbono de algumas espécies de macroalgas podem ser por possuírem diversos polissacarídeos sulfatados (PSs) em sua composição, caracterizando essa espécie rodofícea *Hypnea musciformis* como carragenana, uma família de PSs que sofrem diversas variações originadas de substituições das hidroxilas livres. Esses polímeros são formados por unidades dissacarídicas repetitivas.

As pesquisas de Ghadiryanfar et al. (2016) e Lane et al. (2013) com macroalgas forneceram PCS de 17,6 MJ.kg⁻¹ e 21,7 MJ.kg⁻¹, respectivamente. Estes resultados são superiores aqueles de muitas biomassas terrestres. Nesta mesma linha, mas com outras espécies e de diferentes origens, Chen et al. (2015) realizaram pirólises com macroalgas *Laminaria japonica*, *Fucus serratus* e *Prophyra tenera* a 500° C, atingindo resultados de 33,57 MJ.kg⁻¹; 32,46 MJ.kg⁻¹ e 29,74 MJ.kg⁻¹, respectivamente. Assim, indicações da biodiversidade das macroalgas com composições químicas variadas dos seus elementos, e devido aos aspectos de sazonalidade, meio ambiente, regionalidade e evolução genética diferenciada das plantas terrestres poderão, em certos casos, significar potencial energético superior aquele das biomassas terrestres.

Segundo Brand (2010), as macroalgas por possuírem baixos teores de lignina apresentam poder calorífico reduzido em relação às biomassas terrestres, e de um modo geral inferiores às biomassas com maior teor de lignina e com elevado teor de celulose. Deve-se considerar que as ligninas apresentam em média um PCS de 0,025 MJ.kg⁻¹ contra 0,015 MJ.kg⁻¹ das celulosas. Sabe-se que o polímero lignínico contém menos oxigênio do que os polissacarídeos presentes nas holocelulosas (OLIVEIRA, 2015), fator que o distingue em termos do seu maior valor de PCS.

4.2.2 Avaliação da capacidade calorífica da biomassa de macroalgas

Na busca de modelos de predição de poderes caloríficos foram utilizadas correlações estabelecidas na literatura. Modelos bem estabelecidos e testados para diferentes biomassas devem facilitar as predições de capacidades térmicas para aplicações em sistemas de geração de energia térmica pela via da combustão, substituindo o trabalho experimental detalhado para os diferentes materiais.

Levando em conta o teor de lignina foi utilizada uma primeira correlação de Dermibas, (2001) = (Equação 4, $PCS = 0,0889(L) + 1,6822$) para estimar o poder calorífico de biomassa por espécie de alga e da biomassa agregada. Os valores calculados estão listados na (Tabela 6).

Tabela 6 - Poder Calorífico Superior das espécies de macroalgas segundo o teor de lignina/ MJ/kg

Macroalgas/espécies	Lignina	PCS
<i>Cryptonemia luxurians</i>	6,45	2,26
<i>Sargassum sp</i>	9,41	2,52
<i>Cryptonemia cremulata</i>	2,44	1,90
<i>Lobophora variegata</i>	5,27	2,15
<i>Gracilaria sp</i>	1,98	1,86
<i>Cryptonemia seminervis</i>	4,11	2,05
<i>Ulva lactuca</i>	9,13	2,49
<i>Hydropuntia cornea</i>	0,31	1,71
<i>Padina sp</i>	12,72	2,81
<i>Caulerpa microphysa</i>	13,74	2,90
<i>Hypnea musciiformes</i>	8,58	2,44
<i>Sargassum vulgare</i>	7,13	2,32
Biomassa agregada (média)	7,29	2,33

Uma segunda correlação, posta de forma mais generalizada, foi aplicada com base na composição elementar experimental (C, H, O) da biomassa. A Equação 5 expressa por $PCS = - 1,3675 + 0,3137C + 0,7009H + 0,0318O$ (DERMIBAS, 2001) foi usada recorrendo às composições elementares fornecendo os valores de PCS (Tabela 7).

Tabela 7 - Poder Calorífico Superior (PCS, MJ.Kg⁻¹) das espécies de macroalgas calculada segundo os elementos químicos C, H, O de sua composição

Espécies /Biomassa	Composição (%)			PCS
	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	
<i>Cryptonemia luxurians</i>	37,94	6,54	10,85	18,57
<i>Sargassum sp</i>	28,99	4,78	12,82	15,15
<i>Ulva fasciata</i>	29,51	6,86	7,52	15,09
<i>Cryptonemia cremulata</i>	30,42	5,44	18,45	17,86
<i>Lobophora variegata</i>	30,62	4,72	12,69	15,58
<i>Gracilaria sp</i>	33,62	5,8	11,11	16,78
<i>Cryptonemia seminervis</i>	20,6	3,22	13,90	11,77
<i>Ulva lactuca</i>	50,08	9,64	17,89	26,79
<i>Hydropuntia cornea</i>	41,97	7,33	10,51	20,28
<i>Padina sp</i>	28,21	4,79	11,75	14,58
<i>Caulerpa microphysa</i>	16,58	1,88	20,44	11,65
<i>Hypnea musciformes</i>	61,87	10,44	10,24	28,61
<i>Sargassum vulgare</i>	38,6	6,6	10,90	15,70
<i>Biomassa agregada</i>	43,97	6,73	11,88	20,92

Ao utilizarmos essa base experimental levamos em consideração apenas a composição elementar observada em cada espécie, onde o poder calorífico está diretamente relacionado com o percentual de C. Quando utilizamos a bomba calorimétrica para quantificar o poder calorífico das espécies observamos que há discrepâncias nas quantificações, onde o poder calorífico não está exclusivamente relacionado com os percentuais de C observados. Também observamos que os valores da base experimental foram maiores que os da bomba calorimétrica onde, as diferenças variaram de 2,10 a 19,88 MJ.kg⁻¹. Desta forma, podemos inferir que existem outras interferências nas quantificações como, umidade da amostra, temperatura da água, pressão do oxigênio e calibração do equipamento.

As predições de poderes caloríficos obtidas pelas duas correlações foram feitas no sentido de destacar os fatores peculiares às macroalgas. Assim, baixos teores de lignina contidos nestas biomassas influenciam no sentido da redução do poder calorífico, o que não indicou o uso da

primeira correlação, adequada para madeiras, e visto a comparação com os resultados experimentais de PCS. A segunda correlação, baseada na composição elementar das macroalgas, indicou valores mais elevados de PCS, comparativamente aos valores reais medidos. Sua utilização deve ser melhor avaliada, considerando os erros incluídos pelos percentuais devidos ao oxigênio, não medidos pelo mesmo método de análise elementar.

Os resultados relatados na Tabela 8 consideraram a distribuição mássica das espécies na mistura para o cálculo do poder calorífico da biomassa agregada. As amostras totalizaram 33,95 % da massa total em macroalga mais os restantes 66,05 % relativo ao volume bruto de areia, água, lixo e material filamentoso de algas compactada com outros resíduos. Assim, totalizaram-se 33,95% de algas + 76,05% de outros materiais = 100% da amostra (Equação 6). O resultado obtido foi de 9,03 MJ.kg⁻¹ (Tabela 8) valor que se aproximou do resultado obtido em laboratório via bomba calorimétrica atingindo a ordem de 10,12 MJ.kg⁻¹.

Tabela 8 - Poder calorífico da biomassa composta segundo as contribuições das espécies

Nº. Ordem das espécies (J)	Alga-espécie PCI _J (MJ/kg)	% massa por espécie coletado por praia (X _J)	% de massa por espécie/total de biomassa coletada (X _J /33,95)	X _J .PCI _J (MJ/kg) TOTAL
1- <i>Cryptonemia luxurians</i>	10,04	0,00	0	0
2- <i>Sargassum sp</i>	9,67	5,24	0,154	1,49
3- <i>Ulva fasciata</i>	6,76	0,00	0,000	0,00
4- <i>Cryptonemia cremulates</i>	10,87	3,51	0,103	1,12
5- <i>Lobophora variegata</i>	9,58	7,11	0,209	2,00
6- <i>Gracilaria sp</i>	9,91	4,71	0,139	1,37
7- <i>Cryptonemia seminervis</i>	8,99	0,92	0,027	0,24
8- <i>Ulva lactuca</i>	9,38	0,51	0,015	0,13
9- <i>Hydropuntia cornea</i>	9,86	0,00*	0,000	0,00
10- <i>Padina sp</i>	7,31	0,89	0,026	0,19
11- <i>Caulerpa microphysa</i>	5,97	0,00	0,000	0,00
12- <i>Hypnea musciformes</i>	6,51	7,17	0,211	1,37
13- <i>Sargassum vulgare</i>	9,79	3,90	0,115	1,12
Poder calorífico da biomassa agregada ($\sum X_J.PCI_J$)				9,03

* Os valores com referência 0,00 foram atribuídos a 4 espécies que não foram encontradas no dia da coleta de biomassa agregada com pesagem de cada espécie da pesquisa.

4.2.3 Avaliação da capacidade calorífica dos Pellets produzidos

Tendo sido feita a preparação de *pellets* com aglutinante e sob pressão, foi feita a medição de seus poderes caloríficos superiores em bomba calorimétrica obtendo-se o valor de 20,19 MJ.kg⁻¹

¹. Decorre então, que se pode afirmar que o aglutinante participou do PCS com uma contribuição de $1,88 \text{ MJ.kg}^{-1}$, representando 9,35% do poder calorífico total. No presente trabalho foi calculado o percentual de 29,96% do poder calorífico total dos pellets atribuído ao aglutinante (9,35%) mais a umidade média da biomassa de 17,61%.

Segundo Lethikangas (2001), o aumento na resistência a abrasão e a redução do desgaste dos equipamentos na produção do biocombustível de pellets, pode ser alcançado com a adição de ligantes naturais como o amido de milho ou batata, melão de cana, óleo vegetal e lignina sulfonada (resíduo da indústria de celulose e papel). Alakangas e al. (2007) relataram que o uso de aditivos deve ser analisado com precaução porque a lignina sulfonada por exemplo aumenta o teor de enxofre causando emissões de gases indesejáveis quando na combustão de pellets, com implicações ambientais. Não existe consenso sobre a utilização desses ligantes já que nos Estados Unidos e na Itália não é permitido o uso desses aditivos para pellets de alto padrão de qualidade. Na Suécia, o uso desses ligantes deve ser informado na embalagem do produto. As pesquisas realizadas por Viak (2000) na Suécia demonstraram que os produtores naquele país utilizam o de 0,5 a 2,0 % de amido de batata nos pellets de madeira.

Um comparativo de poderes caloríficos superiores de biomassas terrestres condensadas em compósitos energéticos na forma de briquetes (BIOMAX, 2013; Figura 12) se situam na faixa de 9,83 a $20,51 \text{ MJ.kg}^{-1}$, com média em torno de $17,61 \text{ MJ.kg}^{-1}$, sendo 11,46% inferior ao poder calorífico superior das macroalgas agregadas em pellets condensados com compósitos energéticos determinados nas cinco amostras avaliadas nesta pesquisa ($20,19 \text{ MJ.kg}^{-1}$).

Figura 12: Poder calorífico dos condensados de compósitos energéticos das biomassas



Fonte: Biomax, 2013

Os poderes caloríficos de vários pellets, pesquisados por Bruhn et al. (2011) e Verma et al. (2012), também foram inferiores aos pellets de macroalgas (Tabela 9). Os poderes caloríficos de pellets e briquetes equivalem-se, não apresentando diferenças significativas quando analisadas para a mesma biomassa, já que os processos de compressão e supressão da umidade são semelhantes nos dois formatos cilíndricos.

As 17 espécies de pellets analisadas por Telmo e Lousada (2011), com média do PCI em 16,10 MJ/kg, também foram inferiores em 11,6% ao poder calorífico inferior médio dos pellets de macroalgas com 18,76 MJ/kg.

Tabela 9: Poder calorífico superior dos pellets

TIPOS DE PELLETS	Poder calorífico bruto MJ/KG
Madeira certificada da Dinamarca	20,08
Madeira certificada da Bélgica	20,31
Turfa finlandesa	21,63
Capim amarelo da Finlândia	19,25
Resíduos industriais do sumo de maçã polonês	20,68
Pectina de cascas de citrinos da Dinamarca	19,24
Cascas de girassol da Ucrânia	20,27
Palha de trigo da Bélgica	18,25
Macroalgas do Brasil	20,19

Fonte: Bruhn et al. (2011) e Verma et al. (2012)

4.2.4 Análise da temperatura operacional para a biomassa de macroalgas com avaliação da “Temperatura Adiabática de Chama”

A combustão da biomassa agregada libera energia térmica de modo a atingir uma temperatura especificada para o uso no aquecimento em um forno. Assim, o meio gasoso contido no ambiente interno do forno isolado termicamente (adiabático) permite se atingir um valor da temperatura identificado denominada temperatura adiabática de chama (T_{ad}) para uma operação térmica.

A formulação de um balanço de energia ([calor gerado pela combustão de uma certa massa de macroalga] = calor absorvido pelos gases do ambiente interno do forno]) é quantificado através da Equação 6, escrita para a operação no forno. Por esta formulação se permite o cálculo da temperatura adiabática de chama, aplicada na faixa de T_o a T_{ad} , em que T_o é a temperatura ambiente inicial e T_{ad} a temperatura adiabática de chama atingida durante a combustão.

$$M_{com} \cdot PCI = M_{gases} \left(\int_{T_o}^{T_{ad}} C_{p_{gases}} dT \right) \quad (Eq.7)$$

em que, M_{com} e M_{gases} são, respectivamente, a massa de macroalgas (kg) e a massa dos gases (kg). PCI é o poder calorífico da biomassa agregada de algas, $C_{p_{gases}}$ o calor específico médio dos gases na faixa ($T_{ad} - T_o$). Para os gases contidos no forno admite-se que $M_{gases} = M_{com} + M_{ar}$ (ar em volta da biomassa no forno), considerando pequena a massa dos gases da combustão (CO_2 , H_2O).

A partir dos valores dos PCI das diferentes biomassas, conhecidas suas participações percentuais em cada biomassa composta, foi possível calcular o poder calorífico da biomassa agregada ($PCI_{BIO.AGREG.} = \sum X_J \cdot PCI_J$, $J = 13$) a ser aplicado para o cálculo da temperatura adiabática de chama obtida quando da combustão.

A utilização da biomassa agregada de macroalgas formulada no presente trabalho foi considerada para queima em um forno cubico de $1,00 \text{ m}^3$, carregado com 10 kg (M_{com}) da biomassa cujo poder calorífico foi calculado na mistura atingindo a ordem de $PCI = 8,82 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ou $PCI = 2106,60 \text{ kcal/kg}$. A temperatura atingida no forno quando da combustão da biomassa foi feita com os dados adicionais fornecidos na sequência:

- calor específico a pressão constante média do ar na faixa de temperatura da combustão,

$C_p = 0,29 \text{ cal/g}^\circ \text{C}$;

- massa de gás no forno, $M_{gases} = 750 \text{ g}$;

Da Equação 7 procede-se o seguinte cálculo, obtendo-se o valor da temperatura adiabática reinante no forno:

$$(10 \text{ kg}) (2106,60 \text{ kcal/kg}) = (750 \text{ g} / [29 \text{ g/mol}]) (6,99 \text{ kcal/kg. mol.}^\circ \text{C}) (T_{ad} - 27);$$

$$2106,60 = 187,23 (T_{ad} - 27); \quad T_{ad} = \mathbf{143,57}^\circ \text{C}.$$

Por este procedimento, a depender da necessidade operacional especificada em termos da temperatura a ser atingida no interior do forno projeta-se a carga de biomassa a ser alimentada no

forno. Por exemplo, utilizando-se 20 kg de biomassa agregada de macroalgas pode-se atingir quase 300°C, temperatura de operação de um forno a lenha para processamento de massas alimentares.

A combustão de cargas elevadas da biomassa de macroalgas deve conduzir a temperaturas mais elevadas considerando a operação nas condições e no forno acima especificado.

4.2.5 Estimativa do tempo de cozimento da biomassa de macroalgas com avaliação da “Cinética de combustão”

A combustão de uma determinada massa da biomassa de macroalgas, processada na temperatura adiabática do forno, ocorre durante um certo tempo, após o qual o processo se encerra ou em caso de continuação indica a necessidade de alimentação de uma nova carga do material. Justifica-se assim se propiciar o cálculo do tempo de combustão, recorrendo-se à validação de sua cinética.

Tratando-se do material sólido a biomassa é processada em combustão na forma de pó ou compactada com vistas à produção de energia. Na forma de pó, o contato com o oxigênio se faz diretamente, evidenciando um processo rápido de contato O₂-sólido e com fácil eliminação dos gases produzidos (CO₂, CO, H₂O, outros) e cinzas, no presente caso de acordo com a composição original da biomassa de macroalgas.

De modo a descrever a evolução da combustão da biomassa das macroalgas considera-se que no contato como o oxigênio do ar o núcleo central da matéria biomássica diminui com o tempo, enquanto que a matéria como um todo segue sendo recoberta por uma camada crescente de produto sólido da queima (cinzas), que oferece uma resistência à entrada do oxigênio até a superfície do sólido orgânico.

A conversão da matéria orgânica de macroalgas (B) pode ser expressa através da velocidade r_B (kg de biomassa/m³s), desejando-se processar por combustão uma determinada biomassa (pó, pellet, briquete).

O equacionamento da operação de combustão completa se representa pela seguinte equação química: $bB(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$; $b=1$, em que n_{O_2} e n_b são as massas do oxigênio e da biomassa, respectivamente, (s) é o sólido e (g) é o gás. A combustão tem cinética considerada de primeira ordem ($r = kC_{O_2}$; relação do primeiro grau linear) em relação a concentração do oxigênio consumido no forno de combustão. O balanço de massa deste gás (O₂) durante a combustão no forno é formulado da seguinte maneira:

$$[\text{grama/min de } O_2 \text{ consumido}] = [\text{grama/min de oxigênio residual } (O_2 \text{ inicial} - O_2 \text{ consumido})](\text{Eq.8})$$

sendo $4\pi R^2$ a área externa do sólido (*pellet*), k a constante de velocidade da reação de combustão e C_{O_2} a concentração do gás oxigênio no ambiente da queima. Como $\rho_B = n_B/4\pi R^3$ (g/m^3) é a massa específica da biomassa e sabe-se que a estequiometria da reação $n_{O_2} = n_B/b$, $b = 1$, obtém-se da velocidade de consumo $= (dn_{O_2}/dt) = [\text{área da biomassa } (4\pi R^2)] \cdot [\text{cinética de consumo } [kC_{O_2}]] = [\text{área da biomassa } (4\pi R^2) \text{ exposta ao oxigênio}] \times [\text{cinética de 1ª. ordem } [kC_{O_2}]]$

o qual se formula pela equação:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = 4\pi R^2 [kC_{O_2}]; 4\pi R^2 \rho_B \frac{dR}{dt} = b 4\pi R^2 kC_{O_2}; \rho_B \frac{dR}{dt} = b kC_{O_2} \quad (\text{Eq.9})$$

A integração desta equação nos limites do tamanho inicial das partículas da biomassa, R_0 , e do tamanho diminuído (R), obtido até após um certo tempo (t) de combustão, resulta na expressão a seguir:

$$t = \frac{\rho_B}{bkC_{O_2}} (R_0 - R) \quad (\text{Eq.10})$$

Quando a combustão for completa, ocorrendo em um tempo total τ , e neste caso sendo

$$R = R_0, \text{ o tempo de combustão total se expressa por: } \tau = \frac{\rho_B}{bkC_{AG}} R_0.$$

Por estas formulações calcula-se o tempo para conversão total da biomassa (τ), aplicando à combustão da biomassa peletizada, posta em um forno de 1 m^3 . Para tanto utiliza-se a constante cinética de combustão de biomassas dada por $k = 1,96 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (Seye et al. 2003). Assim, calcula-se o tempo completo de combustão da biomassa das macroalgas agregadas em forma de pellets cilíndricos de comprimento 8 mm e massa específica 680 kg/m^3 :

$$\tau = \frac{\rho_B}{bkC_{AG}} R_0;$$

$$\tau = 680 \text{ kg/m}^3 (8 \cdot 10^{-3} \text{ m}) / [(1,96/1000)(\text{m/s}) \cdot 0,75 \text{ kg/m}^3]$$

$$\tau = 3965 \text{ s} = \mathbf{66,1 \text{ min}}$$

O resultado obtido de 66,1 min acrescenta a disposição em avaliar o tempo de combustão que exige a biomassa, com determinação da energia consumida em kw/h, levando-se em conta a quantidade de biomassa a ser utilizada. O valor encontrado através dessa correlação permite

praticar um tempo necessário para a queima do combustível, relacionando a necessidade do volume de matéria prima a ser utilizado para combustão.

De um modo geral tem-se que ao se processar maiores cargas da biomassa de macroalgas é possível atingir temperaturas mais altas, reconhecendo-se que em todos os casos o tempo de operação é da ordem dos 66 minutos estimados pela cinética de combustão.

5 CONCLUSÕES

5.1 Conclusões sobre a caracterização da biomassa de macroalgas

As biomassas de algas têm baixos teores de lignina e por consequência podem ser mais facilmente submetidos a processos de digestão anaeróbica e produção de biogás. Os teores de celulose nesta pesquisa variaram de 5,13% a 23,29% e demonstram que a reduzida concentração desse carboidrato na maioria das espécies poderá favorecer os citados processos de digestão anaeróbica. As concentrações de carbono variaram de 16,5 a 61,8 %, de hidrogênio entre 1,88 e 10,44% e as de nitrogênio entre 1,19 e 4,79% nas 13 espécies analisadas. Os resultados de cinzas encontrados na presente pesquisa variaram de 1,86 a 10,56 %. A biodiversidade das espécies configurou resultados com variações acima de 100%, traduzindo a sazonalidade, a evolução genética, a morfologia, o ambiente e as condições do “habitat” dessas espécies como tradutor de resultados diferenciados.

A *Hypnea musciformis*, apresentou concentrações de K três vezes maior que a média das outras espécies. A *Ulva fasciata*, com os teores de 48.052 mg.Kg⁻¹ de S e 36.314 mg.Kg⁻¹ de Mg, atingiu mais que o dobro da média desses elementos químicos nas outras espécies. *Gracilaria spe* *Hydropuntia cornea* apresentaram teores de 56.120 mg.Kg⁻¹ e 54.463 mg.Kg⁻¹ de Cl, também mais que o dobro da média das outras espécies, o que ressalta um grande impedimento para processos de biorrefinaria pelo elevado poder corrosivo do cloro. Em geral, todas as espécies apresentaram um nível elevado de Ca, com a média de 32.650 mg.Kg⁻¹, sendo o elemento mineral mais abundante na composição das macroalgas.

A análise dos componentes de metais nas macroalgas apresenta em maior quantidade os elementos K, Mg, Cl e Ca, sendo considerado um impedimento o elemento cloro para o uso dessa biomassa “in natura” aplicado diretamente na fertilização do solo ou em co-geração com resíduos de matéria orgânica ou lodo de esgoto.

5.2 Conclusões sobre a capacidade térmica de combustão da biomassa de macroalgas e dos Pellets

O aproveitamento energético da biomassa macroalga marinha em relação a outras biomassas, associado às vantagens de custo e produção de sua condição de resíduo natural, foi identificado neste trabalho de tese, indicando contribuição para a geração de energia renovável e servindo como alternativa aos modelos tradicionais baseado em outras biomassas que apresentam índices calorimétricos similares.

Os resultados de medições dos poderes caloríficos superior das espécies individuais de algas e da biomassa de macroalga marinha agregada foram quantificados na faixa de $6,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$ a $12,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$. Quando da densificação desta biomassa via formulação como *pellet* (680 kg/m^3) um poder calorífico superior de $20,19 \text{ MJ.kg}^{-1}$ foi medido. Posta na forma densa como *pellets* a biomassa agregada de macroalgas marinhas mostrou-se eficiente com resultado expresso em termos de poder calorífico (PCI = $18,76 \text{ MJ/kg}$) maior (11,4 %) do que a média de *pellets* de biomassas agregadas terrestres.

Uma formulação seletiva composta por 25% *Sargassum sp*, 35% *Cryptonemia crenulata*, 10% *Gracilaria sp*, 30% *Sargassum vulgare* apresentou poder calorífico superior estimado de $11,29 \text{ MJ.kg}^{-1}$, cerca de 11,2% superior ao da biomassa agregada formulada com todas as espécies de macroalgas de $10,03 \text{ MJ.kg}^{-1}$, significando um melhor rendimento para coletas seletivas de espécies com maiores potenciais energéticos e que se apresentam em maior abundância.

A viabilidade de uso energético da biomassa resíduos de macroalga marinha ficou evidenciada no presente trabalho através de indicações de operacionalidade de sua combustão para fins de aquecimento de fornos estáticos com vistas o processamento térmico de diferentes materiais.

Estimativas de base, a título de exemplo de aplicação, mostraram que 20 kg da biomassa agregada *peletizada* permite operar a combustão durante cerca de uma hora, atingindo uma temperatura adiabática em torno de 300°C .

O poder calorífico inferior da biomassa agregada composta por mistura de espécies de macroalgas marinhas foi de $8,82 \text{ MJ/kg}$. Neste caso, ficou demonstrado que o aproveitamento térmico desta biomassa associado às citadas vantagens de custo e produção em relação a outras biomassas; poderá contribuir para a geração de energia renovável na elaboração de produtos industriais, servindo como alternativa aos modelos tradicionais baseado em outras biomassas que apresentam índices calorimétricos similares.

5.3 Perspectivas

O aproveitamento da biomassa de macroalgas aportadas em orlas litorâneas e descartadas em lixões evidencia a necessidade de um melhor gerenciamento dessa biomassa associada à gestão dos resíduos sólidos, afim de evitar impactos ambientais no solo, na água e na atmosfera. A proposta de um sistema funcional de coleta diária conjugada à oferta natural de uma biomassa com matéria prima abundante, mão de obra reduzida para coletas e, sem custos de plantio, fertilizantes ou irrigação; acrescenta vantagens produtivas na área de energia comparadas a outras biomassas. O

cultivo das macroalgas não pode ser descartado já que no continente asiático existe uma tradição secular no cultivo de espécies do filo *Rhodophyta*.

A busca por soluções na geração de combustíveis alternativos que sejam economicamente viáveis e minimizem os impactos ambientais tem sido o escopo de ambientalistas e cientistas. Nesse contexto, o estudo pioneiro aqui realizado com a biomassa de macroalgas identifica projeções vantajosas da energia das macroalgas em relação às microalgas e as culturas agrícolas; dentre elas ausência de tanques, água para irrigação, solo e insumos agrícolas no processo produtivo, assim como a não utilização de áreas agrícolas para o plantio, sendo a única biomassa que pode apresentar coletas diárias, o que traduz um conjunto de fatores diferenciados para o uso dessa biomassa como biocombustível, gerando uma perspectiva de redução de custos no processo produtivo quanto ao uso de biomassas para geração de energia.

O uso de pellets de macroalgas e os resultados apresentados identificaram um potencial aproveitamento para geração de energia térmica, sendo característico na indústria de pellets a redução dos custos de transporte e armazenamento e com níveis de segurança mais eficazes do que as biomassas não condensadas de fácil combustão e sujeitas a acidente por incêndio natural devido à baixa umidade do ar associada a elevada temperatura.

A biomassa de macroalgas poderá produzir reduzido impacto ambiental se utilizada em processos de biorrefinaria para geração de energia e elevado impacto ambiental quando confinadas em aterros sanitários e lixões. A diferença de utilização da matéria prima renovável pela própria natureza e a renovável pelo homem, traz a convicção de que os custos inerentes à produção no primeiro caso são bem menores quando a biomassa é ofertada gratuitamente pela natureza e, são muito maiores quando se precisa da força laboral para gerar plantações, construir plataformas de petróleo, usinas hidrelétricas ou reatores nucleares para gerar energia.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, I.A. **Seaweeds and their uses**. Aquatic Botany, v.12, p.389-390, 1982.
- ABOURRICHE, A.; CHARROUFA, M.; BERRADA, M.; BENNAMARA, A.; CHAIBB, N.; FRANCISCO, C. **Antimicrobial activities and cytotoxicity of the brown alga *Cystoseira tamariscifolia***. Fitoterapia. v.70, p.611-614, 1999.
- ADAMS, J.M.; GALLAGHER J.A.; DONNISON IAIN S. **Fermentation study on *Saccharina latissima* for bioethanol production considering variable pre-treatments**. Journal of Applied Phycology, v.21, p.569–574, 2009.
- AGADI, V.V.; KRISHNAMURTHY, V.; UNTAWALE, A.G. **Distribution of marine algae in the littoral zone of Karnataka coast in marine plants**. Seaweed Research Utilization Association, Madras. p.35-42, 1985.
- ALAKANGAS, E.; HEIKKINEN, A.; LENSU, T.; VESTRSRINEN, P. **Biomass fuel trade in Europe**. Summary report. VTT-R-03508-07. Eubionet II [PPT]. Intelligent Energy Europe. Finland. p.57, 2007.
- ALBURO, C.S.; CONJE R.H.; PINO M.G.; TAN E.P. **Calorific values and proximate analysis of *Sargassum* spp. and *Ulva* spp.** USC Chemical engineering student research. n.1, p.1-13, 2010.
- ALLEN, EOIN; WALL, DAVID M.; HERRMANN, CHRISTIANE; MURPHY, JERRY D. **Investigation of the optimal percentage of green seaweed that may be co-digested with dairy slurry to produce gaseous biofuel**. Bioresource Technology, n.170, p.436–444, 2014.
- ALMEIDA, F. **O bom negócio da sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira. 2002.
- ALMEIDA, W. R., GUIMARÃES S. M. P. B., MOURA C. W. do N. **Novas adições à flora marinha bentônica da costa nordeste do Brasil**. IHERINGIA, Série Botânica, Porto Alegre, v. 69, n. 1, p. 97-105, julho 2014.
- ANON, A.A **A report on the survey of marine algal resources of Tamil Nadu**. Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, Bhavnagar. n.137, p.971-976, 1978.
- ANTAL, M.J.; GRONLI, M. **The art, science and technology of charcoal production**. Industrial and Engineering Chemistry Research. v.42, p.1619-1640, 2003.
- ARAÚJO, N.H. **Avaliação da produção de composto a partir de algas marinhas arribadas como alternativa para adubação de hortaliças**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2016.
- ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; BARBERIO, G. **Utilization of macroalgae for enhanced CO₂ fixation and biofuels production: development of a computing software for an LCA study**. Fuel Processing Technology v.86, p.1679-1693, 2005.
- ASTM, INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method)**. Norma ASTM: D4809–13. Last previous edition approved in 2009 as D4809 – DOI: 10.1520/D4809-13. Published May 2013.

BAGHEL S.RAVI; REDDY C.R.K.; BHAVANATH J. **Characterization of agarophytic seaweeds from the biorefinery context.** Bioresource Technology n.159, p.280–285, 2014.

BARREIRO, F., GOMEZ, M., LASTRA, M., LOPEZ, J., AND DE LA HUZ, R. **Annual cycle of wrack supply to sandy beaches: effect of the physical environment.** Marine ecology progress Series n.433, p.65-74, 2011.

BAST, F. **Ancestors of land plants with rich diversity.** Centre for Biosciences, Central University of Punjab Bathinda, India. Resonance, n.1, p.149-159, 2014.

BHARATHIRAJA, B.; CHAKRAVARTHY, M.; KUMAR, R. RANJITH; YOGENDRAN, D.; YUVARAJ, D.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; KUMAR R. PRAVEEN; PALANI, S. **Aquatic biomass (algae) as a future feed stock for bio-refineries: A review on cultivation, processing and products.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. n.47, p. 634–653, 2015.

BHAGAVATHY, S.; SUMATHI, P.; JANCY SHERENE BELL, I. **Green algae *Chlorococcum humicola* - a new source of bioactive compounds with antimicrobial activity.** Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, v.1, n.7.p.1-7, 2011.

BIOMAX INDÚSTRIA DE MÁQUINAS LTDA. **O briquete: Alternativa Energética.** São Leopoldo, RS. / Brasil. Jan, 2013. Disponível em:
<<http://www.biomaxind.com.br/site/br/briquete.html>> Acesso em: 12 jul, 2013.

BIXLER, H.J., PORSE, H. **A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry.** Journal of Applied Phycology. v.23, p.321–335, 2011.

BLACK, W.A.P. **The seasonal variation in weight and chemical composition of the common British laminariaceae.** Journal of the Marine Biological Association. UK n.29, p.45–72, 1950.

BOLD, H.C.; WYNNE, M.J. **Introduction to the algae.** Ed. Prentice -Hall, New Jersey, 2^a ed, p.720, 1985.

BØRGESSEN, F. **Some Indian green and brown algae, especially from the shores of the presidency of Bombay – III.** Journal Indian Botanical Society. n.12, p.1–16, 1933.

BØRGESSEN, F. **Some Indian Rhodophyceae, especially from the presidency of Bombay - III.** Bulletin of Miscellaneous Information, Royal Botanic Gardens, Kew, p.113–142, 1933.

BØRGESSEN, F. **Some Indian Rhodophyceae, especially from the shores of the presidency of Bombay - IV.** Bulletin of Miscellaneous Information, Royal Botanic Gardens, Kew, p. 1–30, 1934.

BØRGESSEN, F. **Some marine algae from the northern part of the Arabian sea with remarks on their geographical distribution.** Danmark. Vidensk. Selsk. Biological Medicine. n.11, p.72, 1934.

BØRGESSEN, F. **List of marine algae from Bombay.** Danmark. Vidensk. Selsk. Biological Medicine. n.12, p.64, 1935.

BØRGESSEN, F. **Contribution to a south Indian marine algal flora – II.** Journal Indian Botanical Society. n.16, p.311–357, 1937.

BØRGESSEN, F. **Two species of Scinaia from south India.** Botanical Notices. p.183-189, 1938.

- BRAND, M.A. **Energia de Biomassa vegetal**. Editora Interciência, Rio de Janeiro. p.131, 2010.
- BROWN, L.M.; ZEILER, K.G. **Aquatic Biomass and carbon dioxide trapping**. Energy Conversion and Management. n.34, p.1005-1013, 1993.
- BROWN, L. **Eco-Economy**. EPI-Earth Policy Institute / UMA-Universidade Livre da Mata Atlântica, 2001.
- BRUHN A.; DAHL J.; BANGS H. N.; NIKOLAISEN L.; RASMUSSEN M.B.; MARKAGER S.; OLESEN B.; ARIAS C., JENSEN P. D. **Bioenergy potential of Ulva Lactuca: biomass yield, methane production and combustion**. Bioresource Technology n.102, p.2595–2604, 2011.
- BRUTON, T.; LYONS H.; LERAT Y.; STANLEY M. AND RASMUSSEN M. B. **A review of the potential of marine algae as a source of biofuel in Ireland**. Dublin, Ireland, Sustainable Energy Ireland, 2009.
- BUCK, B.H. AND BUCHHOLZ, C.M. **The offshore-ring: a new system design for the open ocean aquaculture of macroalgae**. Journal of Applied Phycology. v.16, p.355–368, 2004.
- BUCK, B.H. AND BUCHHOLZ, C.M. **Response of offshore cultivated laminaria saccharinato hydrodynamic forcing in the North Sea**. Elsevier, Aquaculture. v.250, p.674-691, 2005.
- BUTTERMORE, R.E. **Eutrophication of an impounded estuarine lagoon**. Marine Pollution Bulletin, n.8, p.13-15, 1977.
- CADÉE, G.C. **Seaweed resources in Europe: uses and potential**. Aquaculture. v.107, n.4, p.395-396, 1992.
- CARVALHO, CLAUDIO E.; FADIGAS, E.A.A.; REIS, LINEU B. **Energia, recursos naturais e a prática do desenvolvimento sustentável**. Editora Manole. ISBN-10: 852042080X, São Paulo. p.75-77, 2005.
- CHANG, H.; KIM, N.J.; KANG, J.; JEONG, C. **Biomass-derived volatile fatty acid platform for fuels and chemicals**. Biotechnology Bioprocess Engineering. v.15, p.1-10, 2010.
- CHANGDONG S.; AZEVEDO, J.L.T. **Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data**. Fev, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe>> Acesso: nov 2004.
- CHASSANY DE CASABIANCA, M. L. **Analyse de problem es ecologiques liés a la recolte de biomasse algale en milieu lagunaire**. Rapport de contrat n° 81.G.0983. Action con certée: ecologie et aménagement rural. M.R.T., Paris, France p.80, 1984.
- CHAUHAN, V.D.; MAIRH, O. P. **Report on survey of marine algal resources of Saurashtra Coast, India**. Central Salt and Marine Chemicals Research Institute (CSIR). n.14, p.21–41, 1978.
- CHEN H.; ZHOU D.; LUO G.; ZHANG S.; CHEN J. **Macroalgae for biofuels production: Progress and perspectives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. n.47, p.427–437, 2015.
- CHENNUBHOTLA, V.S.K.; RAMACHANDRUDU, B.S.; KALADHARAN, P.; DHARMARAJ, S.K. **Seaweed resources of Kerala coast**. Aquatic Biology and Fisheries. n.7, p.69–74, 1988.

- COWAN, JOHN. **Our wasted seaweed resources**.Scientific American.v.103, n.18, p.336, 349-351, 1910.
- CHYNOWETH, D.P.; C.E. TURICK; J.M. OWENS; D.E. JERGER AND M.W. PECK.**Biochemichal methane potential of biomass and waste feedstocks**.Biomass & Bioenergy.v.5, p.95-111, 1993.
- CHYNOWETH, D.P.; OWENS, J.M. E LEGRAND, R. **Renewable methane from anae robic digestion of biomass**.Renewable Energy v.22, p.1-8, 2001.
- CORREIA, MÔNICA DORIGO; SOVIERZOSKI, HILDA HELENA. **Ecossistemas marinhos: recifes, praias e manguezais**. Maceió, EDUFAL, 2005.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. **Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa**. EDUA/FEI: Manaus, Série Sistemas Energéticos, v. 2, p.527-539, 1997.
- COSTA, J.C.; GONÇALVES, P.R.; NOBRE, A.; ALVES, M.M. **Biomethanation potential of macroalgae *Ulva spp.* and *Gracilaria spp.* and in co-digestion with waste activated sludge**.Bioresource Technology v.114, p.320–332, 2012.
- COURTOIS,J.**Oligosaccharides from land plants and algae: production and applications in the rapeutics and biotechnology**. Current Opinion in Microbiology, v.12, p.261-273, 2009.
- CRITCHLEY, A.T.; OHNO, M.; LARGO, D.B.; GILLESPIE, R.D. **Seaweed resources of the world**.Kanagawa International Fisheries Training Center, Japan International Cooperation Agency.p.220, 1998.
- DALLAGNOL F.S.; MOGNON F.; SANQUETTA C.R.; DALLA C.A.P. **Teores de carbono de cinco espécies florestais e seus compartimentos**. *Floresta e Ambiente*, n.18, v.4, p.410-416, 2011.
- DEMIRBAS, A. **Energy Conversion and Management, relationships between lignin contents and heating values of biomass**. v.42, p.183–188, DOI:10.1016/S0196-8904(00)00050-9, 2001.
- DHARGALKAR, V.K.; DESHMUKHE, G. V. **Subtidal marine algae of Dwarka coast (Gujarat)**.Indian Journal of Marine Sciences.n.25, p.297–301, 1996.
- DHARGALKAR, V.K.; KAVLEKAR, D. **Seaweeds -A field manual**.National Institute of Oceanography, Dona Paula, Goa.n.1, p.7-42, 2004.
- DIRETORIA DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO (DHN); **Centro de Hidrografia da Marinha (CHM); Banco Nacional de Dados Oceanográficos (BNDO)**. Disponível em:<<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/30725Abr2012.htm>> Acesso em: 03 mar. 2012
- DUARTE P.; FERREIRA G. **A methodology for parameter estimation in seaweed productivity modelling**.Hydrobiologia, v.260/261, p.183-189, 1993.
- DUARTE P.; FERREIRA G. **A model for the simulation of macroalgal population dynamics and productivity**.Ecological Modelling.n.98, p.199-214, 1997.
- EDRADA, R. A.; SWINHOEIAMIDE, A. **A new highly active calyculin derivates from the marine sponge *Theonella swinhoei***.Journal of Natural Products, v.65, p.1168-1172, 2002.

EILER A. **Evidence for the ubiquity of mixotrophic bacteria in the upper ocean: implications and consequences.** Applied and environmental microbiology. v.72, n.12, p.7431–7437, 2006.

FAO. **Fisheries and Aquaculture Department has published the Global Aquaculture Production Statistics for the year 2011.** Fisheries and Aquaculture Department. 2013. Pdf. Disponível em: < <ftp://ftp.fao.org/FI/news/GlobalAquacultureProductionStatistics2011.pdf> >. Acesso: 11 abr 2015.

GHADIRYANFAR M.; ROSENTRATER KURT A.; KEYHANI A.; OMID M. **A review of macroalgae production, with potential applications in biofuels and bioenergy.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. n.54, p.473–481, 2016.

GOLDEMBERG, JOSÉ; VILLANUEVA, LUZ D. **Energia, meio ambiente & Desenvolvimento.** Editora da Universidade de São Paulo - USP, 2ª edição revista. São Paulo, 1998.

GOLLEY, F.B. & LIETH, H. **Base of organic production in tropics. In: Tropical ecology with an emphasis on organic productivity.** P.M. Golley & F.B. Golley (Ed), Athens: Georgia, p.1-26, 1972.

GUEDES, E.A.C. & MOURA, A. do N. **Estudo da Biomassa e composição mineral de “algas arribadas” em Praias do Litoral Norte de Alagoas.** Boletim de Estudos e Ciências Marinhas. v. 9, p.19-30, 1996.

GUEDES, ELICA. **Classificação Taxonômica das Algas Arribadas das Praias do Litoral Norte de Maceió.** Universidade Federal de Alagoas – Laboratório de Biologia e Ciências Naturais, 2014.

GUEDES, ELICA; ARAÚJO, S.A.M.; SOUZA, A. K. P.; SOUZA, L. I. O.; BARROS, L. D.; MARANHÃO, F.C.A.; SANT’ANA, A.E.G. **Antifungal activities of different extracts of marine macroalgae against dermatophytes and candida species.** Mycopathologia, v.174, p.223–232, 2012

GUIMARÃES, S. M. P. B. & PEREIRA, A. P. V. **Rodofíceas marinhas bentônicas do estado do Espírito Santo, Brasil: Gênero Calliblepharis (Cystocloniaceae, Gigartinales).** Hoehnea, v.20, p.35-46, 1993.

GUIRY, M. D.; GUIRY, G. M. **Algaebase, Worldwide Electronic Publication.** National University of Ireland, Galway, 2017. Disponível: <<http://www.algaebase.org>> Acesso: 11 abr 2017.

GUNASEELAN, V.N. **Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review.** Biomass Bioenergy. v.13, p.83–114, 1997.

GUPTA, S.; ABU-GHANNAM, N.; SCANNELL, A.G.M. **Growth and kinetics of *Lactobacillus plantarum* in the fermentation of edible Irish brown seaweeds.** Food Bioproducts Processing. v.89, p.346–355, 2011.

HARROLD, C. E LISIN, S. **Radio-tracking rafts of giant kelp: local production and regional transport.** Journal of Experimental Marine Biology and Ecology n.130, p.237-251, 1989.

HARUN, R.; DANQUAH, M.K.; FORDE, G.M. **Microalgal Biomass as a fermentation feedstock for bioethanol production.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v.85, p.199-203, 2010.

HAUXWELL J. E.; VALIELA I. **Effects of nutrient loading on shallow seagrass-dominated coastal systems: patterns and processes.** Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. Pdf. ISBN 1-4020-3021-5 (e-book) p.60-92, 2004.

HILL, J.; POLASKY, S.; NELSON, E.; TILMAN, D.; HUO, H.; LUDWIG, L.; NEUMANN, J.; ZENG, H.; BONTA, D. **Climate change and health costs of air emissions from biofuels and gasoline.** Proceedings of the National Academy of Sciences - USA v.106, p.2077-2082, 2009.

HOBDAY, A.J. **Age of drifting *Macrocystis pyrifera* (L.) C. Agardh rafts in the southern California bight.** Journal of Experimental Marine Biology and Ecology n.253, p.97-114, 2000.

HOLDT, S.L.; KRAAN, S. **Bioactive compounds in seaweed functional food applications and legislation.** Journal of Applied Phycology, v.23, n.3, p.543-597, 2011.

JENSEN, A. **Present and future needs for algae and algal products.** Proceedings of the Fourteenth International Seaweed Symposium held in Brest, France, August 16–21, 1992. ISBN: 978-94-010-4882-8. v.85, p.15-23, 1993.

JONES, J.M.; DARWELL, L.I.; BRIDGEMAN, T.G.; POURKHASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. **An investigation of the thermal and cathalytic behaviour of potassium in biomass combustion.** In: Proceedings of the Combustion Institute, v.31, p. 1955-1963, 2004.

JONES, J.M.; DARWELL, L.I.; BRIDGEMAN, T.G.; POURKHASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. **An investigation of the thermal and cathalytic behaviour of potassium in biomass combustion.** In: Proceedings of the Combustion Institute, v.31, p.1955-1963, 2007.

KALIAPERUMAL, N AND CHENNUBHOTLA; V S KRISHNAMURTHY AND KALIMUTHU; S AND RAMALINGAM; J R AND PILLAI; S KRISHNA AND MUNIYANDI; K AND RAO; K RAMA AND RAO; P V SUBBA AND THOMAS; P C AND ZAIDI; S H AND SUBBARAMAIAH, K. **Seaweed resources and distribution in deep waters from Dhanushkodi to Kanyakumari, Tamilnadu.** Seaweed Resources and Utilization. n.20, p.141–15, 1998.

KHAN, W.; USHA P. RAYIRATH; SOWMYALAKSHMI S.; MUNDAYA N. JITHESH; PRASANTH RAYORATH; HODGES MARK D.; CRITCHLEY, ALAN T.; CRAIGIE, JAMES S.; NORRIE, JEFF; PRITHIVIRAJ, BALAKRISHAN. **Seaweed extracts as biostimulants of plant growth and development.** Plant Growth Regulation, v.28, p.386-399, 2009.

KIM, N.J.; LI, H.; JUNG, K.; CHANG, H.N.; LEE, P.C. **Ethanol production from marine algal hydrolysates using *Escherichia coli*.** Bioresource Technology. v.102, n.16, p.7466-7469, 2011.

KIM, Y. S.; CHAE, S. W.; PARK, D. H.; SUNWOO, C. **Pretreatment of *Gelidium amansii* for the production of bioethanol.** Bulletin of Korean Chemical Society. v.131, p.511, 2010.

KOMATSU, T.; DAISUKE M.; ATSUKO M.; TATSUYUKI S.; ETIENNE B.; KENICHI T.; MASAKAZU A.; TETSURO A.; SHINYA U.; KATSUHIKO T.; KENICHI I.; HIDEAKI T.; TAKASHIGE S. **Abundance of drifting seaweeds in eastern East China Sea.** Journal of Applied Phycology. v.20, p.801-809, 2008.

KUMAR, G.; SAHOO, D. **Effect of seaweed liquid extract on growth and yield of *Triticum aestivum* var. Pusa Gold.** Journal of Applied Phycology. n. 23, p.251–255, 2011.

- KYUNG, A.J.; SEONG, R. L.; YOORI, K.; JONG, M.P. **Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinary**. Elsevier – Bioresource Technology Journal. v.135, p.182-190, 2013.
- LADEIRA, A.M.; ZAIDAN, L.B.P.; FIGUEIREDO, R.C.L. ***Ageratum conyzoides* L. Compositae: germinação, floração e ocorrência de derivados fenólicos em diferentes estágios de desenvolvimento**. Hoehnea, v.15, p.53-62, 1987.
- LAHAYE, M.; ROBIC, A. **Structure and function properties of ulvan, a polysaccharide from green seaweeds**. Biomacromolecules, v.8, n.6, p.1765-1774, 2007.
- LAMARE, M.D.; WING, S.R. **Calorific content of New Zealand marine macrophytes**. N. Z. J. Mar. Freshwater Res. n.35, p.335–341, 2001.
- LANE, C. E.; MAYES, C.; DRUEHL, L.D.; SAUNDERS, G.W. **A multi-gene molecular investigation of the kelps (Laminariales, Phaeophyceae) supports substantial taxonomic re-organization**. Journal of Phycology, n.42, p.493– 512, 2006.
- LAPOINTE, B.E.; LITTLER, M.M. E LITTLER, D. S. **Nutrient availability to marine macroalgae in siliciclastic versus carbonate-rich coastal waters**. Estuaries, v.15, p.75-82, 1992.
- LARNED, S.T. **Nitrogen- versus phosphorus-limited growth and sources of nutrients for coral reef macroalgae**. Marine Biology, v.132, n.3, pp 409-421, 1998.
- LEE S.; LEE M. **Ethanol production from laminaria japonica: effect of metal ion adsorption**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/>>. Acesso 02 mar 2012.
- LETHIKANGAS, P. **Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark**. Biomass and Bioenergy, Uppsala. v.19, n.20, p.351-360, 2001.
- LOPES, A.S. **Estudos taxonômicos da ordem Dictyotales (Phaeophyta) da praia de Serrambi (Município de Ipojuca - Estado de Pernambuco – Brasil)**. Dissertação de Mestrado em Botânica. Universidade Federal Rural de Pernambuco. p.110, 1993.
- LUNDBERG P.; RAINER G.W.; JENSEN P.; VOGEL HANS J. **Phosphorus-31 and Nitrogen-14 NMR Studies of the uptake of phosphorus and nitrogen compounds in the marine macroalgae *Ulva lactuca***. Plant Physiology, p.1380-1387, 1989.
- MANTRI, V. A.; SUBBA RAO, P. V. **Diu Island: Aparadise for tourists and seaweed biologists**. Current Science, n.89, p.1795–1797, 2005.
- MARINHO-SORIANO, E.; FONSECA, P.C.; CARNEIRO, M.A.A.; MOREIRA, W.S.C. **Seasonal variation in the chemical composition of two tropical seaweeds**. Bioresource Technology v.18, p.2402–2406, 2006.
- MATA, T.M.; MARTINS, A.A.; CAETANO, N.S. **Microalgae for biodiesel production and other applications: Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14, p.217-232, 2010.
- MATYSIAK, K.; KACZMAREK, S.; KRAWCZYK, R. **Influence of seaweed extracts and mixture of humic and fulvic acids on germination and growth of *Zea mays* L.** *Acta Scientiarum Polonorum*, v.10, n.1, p.33-45, 2011.
- MAYER, A. M. S.; HAMANN, M. T. **Marine pharmacology in 2001-2002. Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, v.140, p.265-286, 2005.

MAYFIELD, S. **Algal Model**. National Renewable Energy Laboratory-Air Force Office of Scientific Research Workshop on Algal Oil for Jet Fuel Production - February, 2008.

MCHUGH, D.J. **A guide to the seaweed industry**.FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. School of Chemistry, University College University of New South Wales and Australian Defense Force Academy Canberra Australia – Fisheries. Technical Paper, n. 441. ISSN 0429-9345, 2003.

MIGLIORE, G.; ALISI, C.; SPROCATI, A.R.; MASSI, E.; CICCOLI, R.; LENZI, M.; WANG, A.; CREMISINI, C. **Anaerobic digestion of macroalgal biomass and sediments sourced from the Orbetello lagoon, Italy**. Biomass and Bioenergy.v.42, p.69-77, 2012.

MILLEDGE J.; SMITH B.; DYER P. W.; HARVEY P. **Macroalgae derived biofuel: A review of methods of energy extraction from seaweed biomass**. Energies Journal.v.7, p.7194-7222, 2014.

MONTINGELLI, M.E.; TEDESCO, S.; OLABI, A.G. **Biogas production from algal biomass: A review**.Renewable and Sustainable Energy Reviews n.43, p.961–972, 2015.

MORAND, P.; R. H. CHARLIER; J. MAZÉ. **European bioconversion projects and realizations for macroalgal biomass: Saint-Cast-Le-Guildo (France) experiment**.Hydrobiology section 204/205: p. 301-308, S. C. Lindstrom and P. W. Gabrielson (editora), Thirteenth International Seaweed Symposium, 1990.

MSUYA, F. E. E NEORI, A. ***Ulva reticulata* e *Gracilaria crassa*: Macroalgae That Can Biofilter effluent from tidal fishponds in Tanzania. Western Indian Ocean**.Journal Marine Science.v.1, p.117-126, 2002.

MUKAI, H.; AIOI, K.; ISHIDA, Y. **Distribution and biomass of eelgrass (*zostera marina* L.) and other seagrasses in Odawa bay, central Japan**.Aquatic Botany, n.8, p.337-342, 1980.

MUKHOPADHYAY, A.; PAL, R. **A report on biodiversity of algae from coastal West Bengal (South and North 24-Parganas) and their cultural behaviour in relation to mass cultivation programme**. Indian Hydrobiology, n.5, p.97–107, 2002.

MURTHY, M. S.;RAMAKRISHNA, T.;BABU, S. G. V.;RAO, Y. N.**Estimation of net primary productivity of intertidal seaweeds - limitations and latent problems**.Aquatic Botany, n.23, p.383-387, 1986.

MUTHUVELAN, B.; CHENNUBHOTLA, V. S. K.; NAIR, K. V. K.; SAMPATH, V.; RAVINDRAN, M. **Standing crop biomassand comparative distribution of agarophytes, alginophytes and other algae in South Andaman**. Indian Hydrobiology, n.4, p.130–138, 2001.

NAIHAO, Y.; XIAOWEN Z.; MIAO M.; XIAO F.; YI, Z.; DONG, X.; JINFENG, W.; LIN Z.; DONGSHENG W.; YUAN G.; YITAO W.; WENYU S.; PEIFENG J.; DEMAO L.; ZHENG G.; CHANGWEI S.; ZHIMENG Z.; ZHENGQUAN G.; JIQI & FANGQING Z. **Saccharinagenomes provide novel insight into kelp biology**.Nature Comunications.v.6986, p.1-11, 2015.

NEWMAN M.E.; FAUST A.M.E.; BRAVO D.D.; SANTOS C.N.S.; RAISNER R.M.; HANEL A.; SARVABHOWMAN P.; LE CHI; REGITSKY D.D.; COOPER S.R.; PEEREBOOM L.; CLARK A.; MARTINEZ Y.; GOLDSMITH J.; CHO MIN Y.; DONOHOU P. D.; LUO LILY; LAMBERSON B.; TAMRAKAR P.; KIM E. J.; VILLARI J.L.; GILL A.; TRIPATHI S.A.; KARAMCHEDU P.; PAREDES C.J.; RAJGARHIA V.; KOTLAR H.K.; BAILEY R. B.; MILLER D.J.; OHLER N.L.; SWIMMER C.; YOSHIKUN, Y.**Efficient ethanol production from brown macroalgae sugars by a synthetic yeast platform**.Nature.v.505, p.239-246, 2014.

NIELSEN, N.P.K.; GARDNER, D.G.; FELBY, C. **Effect of extractives and storage on the pelletizing of sawdust.** *Fuel*, Copenhagen. v.89, n.1, p.94-98, 2009.

NIGAM, P.S.; SINGH, A. **Production of liquid biofuels from renewable resources.** *Program Energy Combust Sci* doi: 10.1016/j.pecs. 2010.01.003, 2010.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. **Caracterização energética da biomassa vegetal, combustão e gaseificação da biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia.** Brasília: Ministério de Minas e Energia. p.52-63, 2008.

NOWAKOWSKI, D.J.; JONES, J.M. **Influence of potassium catalysis on pyrolysis and combustion behaviours of wheat straw.** In: *Proceedings of the 19th International Symposium on Combustion Processes*, Wisla, Poland, 2006.

NUNES, J. M. C., A. C. C. SANTOS, A. MINERVINO & K. S. BRITO. **Algas marinhas bentônicas do município de Ilhéus, Bahia, Brasil.** *Acta Botânica Malacitana*, n.24, p.5-12, 1999.

NUNES, J. M. C. & PAULA, E. J. **O gênero Dictyota Lamour. (Dictyotaceae-Phaeophyta) no litoral do estado da Bahia.** *Acta Botânica Malacitana*, n.26, p.5-18, 2001.

NUNES, J. M. C., BARROS-BARRETO, M. B. & GUIMARÃES, S. M. P. B. **A família Ceramiaceae (Ceramiaceae, Rhodophyta) no estado da Bahia, Brasil.** In: A. G. Senties & K. M. Dreckmann (Eds.) *Monografias Ficológicas*. Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México, v. 3, p.75-159, 2008.

ODUM, H. T.; ODUM, E. P. **Trophic structure and productivity of a windward coral reef community on Eniwetok Atoll.** *Ecological Monographs Journal*. v. 25, p. 291-320, 1955.

OLIVEIRA, C.M). **Energia da biomassa e o potencial do Brasil** (pdf). Congresso EcoGerma – câmara de comércio e indústria Brasil-Alemanha. Associação brasileira das indústrias de biomassa e energia renovável – ABIB. p.1-58, 2014.

OLIVEIRA, C.M. **Biomassa, briquetes e woodpellets.** Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa e Energia Renovável – ABIB. Instituto Brasileiro de Biomassa, Pellets e Briquetes. Livro – 1ª edição eletrônica, PDF. p.1-534, 2015.

ORR, M.; ZIMMER, M.; JELINSKI, D.; E MEWS, M. **Wrack deposition on different beach types: spatial and temporal variation in the pattern of subsidy.** *Ecology* n.86, p.1496-1507, 2005.

PASSAVANTE, J. Z. O.; FEITOSA, F. N. **1. Hidrologia e plâncton da plataforma continental de Pernambuco. 2. Biomassa primária do fitoplâncton.** *Anais do Encontro Brasileiro de Gerenciamento Costeiro* Fortaleza: 03- 06 de dezembro de 1985. p.363-369, 1989.

PAULERT, R.; SMANIA, J. A.; STADNIK, M. J.; PIZZOLATTI, M. G. **Antimicrobial properties of extracts from the green seaweed *Ulva fasciata* delile against pathogenic bacteria and fungi.** *Algological Studies*, v.123, p.123-130, 2007.

PAULERT, R.; V. TALAMINI; J.E.F. CASSOLATO, M.E.R. DUARTE, M.D. NOSEDA, A. SMANIA JR. AND M.J. STADNIK. **Effects of sulfated polysaccharide and alcoholic extracts from green seaweed *Ulva fasciata* on anthracnose severity and growth of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.).** *Journal of Plant Diseases and Protection*, v.116, n. 6, p.263-270, 2009.

- PAULERT, R.; EBBINGHAUS D.; URLASS, C.; MOERSCHBACHER, B. M. **Priming of the oxidative burst in rice and wheat cell cultures by ulvan, a polysaccharide from green macroalgae, and enhanced resistance against powdery mildew in wheat and barley plants.** *Plant Pathology*, v.59, p.634-642, 2010.
- PENG, J.; WANG, J.; BI, T. X.; LIM, C. J.; SOKHANSANJ, S.; PENG, H.; JIA, D. **Effects of thermal treatment on energy density and hardness of torrefied wood pellets.** *Fuel Processing Technology*, v.129, p.168-173, 2014.
- PENGZHAN, Y.; ZHANG QUANBIN; LI NING; XU ZUHONG; WANG YANMEI; LI ZHI'EN **Polysaccharides from *Ulva pertusa* (Chlorophyta) and preliminary studies on their antihyperlipidemia activity.** *Journal of Applied Phycology*, v.15, p.21-27, 2003.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. **Torrefaction of wood: part 2. Analysis of products.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, London, v.77, p.35-40, 2006.
- PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO P. F.; SIQUEIRA, H. F.; MELO, I. C.; ANDRADE, C. R. JUNIOR, J.B. **Caracterização energética de pellets in natura e torreficados produzidos com madeira residual de Pinus.** *Brazilian Journal of Forestry Research. Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, v.35, n.84, p.435-442, 2015.
- PULIDO, G. D.; MARINE G. BRONTE T.; SOPHIE D.; KENNETH R. N. A. **High CO₂ enhances the competitive strength of seaweeds over corals.** *Ecology Letters*, n.14, p. 156–162, 2011.
- QUIRINO, W. F. **Compactação de briquetes de alta densidade no município de Pimenta Bueno, Rondônia.** Laboratório de Produtos Florestais do Ibama– LPF. Disponível em: <<http://www.invencoesbrasileiras.com.br/index.php/inventos/meio-ambiente/774-energia-de-biomassa-a-partir-de-briquetes>> Acesso em: 09 maio 2009.
- RAIKO, M.O.; GRONFORS, T.H.A.; HAUKTA, P. **Development and optimization of power plant concepts for local wet fuels.** *Biomass and Bioenergy*. v.24, n.1, p.27-37, 2003.
- RAVEN, P.H; EVERT, R.E. & EICHHORN, S.E. **Biologia Vegetal.** Editora Guanabara Koogan, 6ª ed., Rio de Janeiro. p. 906, 2001.
- RAVINDRAN, V. S.; THANGARADJOU, T.; KANNAN, L. **Qualitative and quantitative distribution of seaweeds in the Great Nicobar Island.** *Seaweeds*. National Symposium and Exposition, Cochin, Abst. p.27, 2004.
- REIS, RENATA P.; LEAL, M.C.R.; VALENTIN, YOCIE Y.; BELLUCO, FREDERICO. **Efeito de fatores bióticos no crescimento de *hypneamusciiformis* (rhodophyta - gigartinales).** *Acta botânica brasileira*, n.17, p.279-286, 2003.
- REITH, J.H.; DEURWAARDER, E.P.; HEMMES, K.; CURVERS, A.P.W.M.; KAMERMANS, P.; BRANDENBURG W. E ZEEMAN, G. **Grootschalige teelt can zeewieren in combinatie met offshore windparken in de Noordzee.** Energy Commission of the Netherlands, 2005.
- REITH, J.H. ET AL. **Seaweed potential in the Netherlands.** In *Macroalgae*. Bioenergy Research Forum, 2 June 2009, Plymouth, UK, 2009.

REKANOVIC, E. **Efficacy of Seaweed Concentrate from *Ecklonia maxima* (Osbeck) and Conventional Fungicides in the Control of Verticillium Wilt of Pepper.** Pesticides and Phytomedicine, v.25, n.4, p.319-324, 2010.

RIEKIE, G.J.; WILLIAMS, P.N.; RAAB, A.; MECHARG, A.A. **The potential for kelp manufacture to lead to arsenic pollution of remote Scottish Islands.** Chemosphere v.65, n.2, p.332-342, 2006.

ROEGEN, N.G. **The Entropy Law and the Economic Process in Retrospect.** Eastern Economic Journal. v.12, n. 1, p. 3-25, 1986.

ROESIJADI, G.; S.B. JONES; L. J.S. SNOWDEN; Y. ZHU. **Macroalgae as a biomass feedstock: a preliminary analysis.** Pacific Northwest National Laboratory, U.S. Department of Energy PNNL- 19944.p.1-50, 2010.

ROESIJADI, G.; COLEMAN A.; JUDD C.; CLEVE B.; BUENAU, K.; THOM R.; WARD J.; WIGMOSTA M. **Macroalgae Analysis: a national GIS-based analysis of macroalgae production potential. Summary Report and Project Plan.** U.S. Department of Energy. Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington.p.1-69, 2011.

ROJAN P. JOHN; G.S. ANISHA; K. MADHAVAN NAMPOOTHIRI; ASHOK PANDEY. **Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol.** Bioresource Technology Journal of Elsevier. v.102, p.186-193, 2011.

ROSENBERG, R. **Eutrophication. The future marine coastal nuisance?** Marine Pollution Bulletin. v.6, p.227-231, 1985.

ROSS, A.B.; JONES, J.M. **Comparison of fuel properties of terrestrial and marine biomass.** In: Proceedings of the XIX International Symposium on Combustion Processes. 30 August – 2 september, Beskidy, Poland, 2005.

ROSS, A. B.; JONES, J.M.; KUBACKI, M.L.; BRIDGMAN, T. **Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour.** Elsevier – Science Direct. Bioresource Technology v.99, p. 6494-6504, 2008.

ROSS, A. B.; KUBACKI A.; JONES M. **Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA.** Journal Analysis Applied Pyrolysis n.85, p. 3–10, 2009.

RUPÉREZ, P. **Mineral content of edible marine seaweeds.** Food Chemistry v.79 n.1, p.23-26, 2002.

SAHOO, D.; SAHU, N.; SAHOO, D. **A critical survey of seaweed biodiversity of Chilika Lake, India.** Algae, n.18, p.1–12, 2003.

SÁNCHEZ, MACHADO, D. J.; LOPEZ, CERVANTES, J.; LÓPEZ HERNÁNDEZ, J.; PASEIRO, LOSADA, P. **Fatty acids, total lipid, protein and ash contents of processed edible seaweeds.** Food Chemistry v.85 n.3, p.439-444, 2004.

SEYE, OMAR; CORTEZ, L. A.; GOMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos.** Encontro de energia no meio rural 3. Campinas - SP. Mar, 2000. Disponível

em:<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200022&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 25 set 2017

SHORT, F. T. **Effects of sediment nutrients on seagrasses: literature review and mesocosm experiment.** Aquatic Botany, v.27, p.41-57, 1988.

SINGH A.; NIGAM P.; MURPHY J. D. **Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels.** Bioresource Technology n.102, p.10–16, 2011.

SMIT, A. J. **Medicinal and pharmaceutical uses of seaweed natural products: a review.** Journal of Applied Phycology. v.16, p.245-262, 2004.

SOARES, R. V.; HAKKILA, P. **Potencial energético dos resíduos de desbastes em plantações de Pinus taeda no Estado do Paraná, Brasil.** Revista Floresta. v.17, n.1 e 2, p.73-94, 1987.

STADNIK, M. J.; MARASCHIN, M. **Indução de resistência de plantas a fitopatógenos.** In: Stadnik, M. J.; Talamini, V. (Ed.). Manejo ecológico de doenças de plantas. Florianópolis, p.221-244, 2004.

STEPHANOPOULOS, G. **Challenges in engineering microbes for biofuels production.** Science, v.315, p.801-804.DOI: 10.1126/science.1139612.2007.

SUBBA RAO P. V.; VAIBHAV A. **Indian seaweed resources and sustainable utilization: Scenario at the dawn of a new century.** Current science, v.91, n.2, p.164-174, 2006.

SUBDHARA, B.; EDWARDS, M. **An integrated renewable energy park approach for algal biofuel production in United States.** Energy Policy, Elsevier. v.38, p.4897-4902, 2010.

SUZUKI, Y. **Marine biota and global carbon cycling.** University of Tokyo press, Tokyo, p.208, 1997.

TAN, I. S.; LAM, M. K.; KEAT, T. L. **Hydrolysis of macroalgae using heterogeneous catalyst for bioethanol production.** Carbohydrate Polymers. n. 94 p.561– 566, 2013.

TARWADI, S.J.; CHAUBAN, V.D. **Seaweed biomass as a source of energy.** Energy v.12, n.5, p.375-378, 1987.

TAVARES, S.R.L.; SANTOS, T.E. **Uso de diferentes fontes de biomassa vegetal para produção de biocombustíveis sólidos.** Holos.ISSN- 1807-1600.v.25, p.19-27, 2013.

TELMO, C. E LOUSADA, J. **Heating values of wood pellets from different species.** Biomass and bioenergy, n.35, p.2634-2639, 2011.

TUBBS, C.R. E J.M. TUBBS, **Macroalgae mats in Langstone Harbour, Hampshire, England.** Marine Pollution Bulletin. v.4, p.148-149, 1983.

TUNDISI, J. G. **Produção orgânica em ecossistemas aquáticos.** Ciência e Cultura. São Paulo: v.38, n.8, p.864-867, 1976.

VAN SOEST, P.J. **Use of detergent in analysis of fibrous feeds; Study of effects of heating and drying on yield of fiber and lignin in forages.** Journal of association of official agricultural v.48, p.785-790, 1965.

- VAN SOEST, P.J. & MOORE, L.A. **New chemical methods for analysis of forages for the purpose of predicting nutritive value.** In: International Grassland Congress, n.9, São Paulo, Anais, p.783-789, 1997.
- VENTURA M.R.; CASTANON, J.I.R. **The nutritive value of seaweed (*Ulva lactuca*) for goats.** Small Ruminant Research. v.29, p.325–327, 1998.
- VERA, J.; CASTRO, J.; GONZALEZ, A.; MOENNE, A. **Seaweed polysaccharides and derived oligosaccharides stimulate defense responses and protection against pathogens in plants.** Marine Drugs, v.9, n.12, p. 2514-2525, 2011.
- VERMA, V.K.; BRAM, S.; DELATTIN, F.; LAHA, P.; VANDENDAEL, I.; HUBIN, A.; DE RUYCK, J. **Agro-pellets for domestic heating boilers: Standard laboratory and real life performance.** Applied Energy n.90, p.17–23, 2012.
- VIAK, A. Wood pellets in Europe - **State of the art, technologies, activities, markets.** AEBIOM, editor UMBERA. Part of the thermie B project, Oslo, Norway. p.88, 2000.
- VIAROLI, P.; BARTOLI, M.; BONDAVALLI, C.; CHRISTIAN, R.; GIORDANI, G.; NALDI, M. **Macrophyte communities and their impact on benthic fluxes of oxygen, sulphide and nutrients in shallow eutrophic environments.** Hydrobiologia, n. 329, p.105-119, 1996.
- WANG, J.; WANG, G.; ZHANG, M.; CHEN, M.; LI, D.; MIN, F.; ZANG, S.; REN, Z.; YAN, Y. **A comparative study of termolysis characteristics and kinetics of seaweeds and firewood.** Process Biochemistry v.41, p.1883-1886, 2006.
- WARGACKI, A.J.; EFFENDI, LEONARDI; MAUNG NYAN WIN; DREW, D. REGITSKY; CHRISTINE NICOLE S. SANTOS; PETER B. KIM; SUSAN R. COOPER; RYAN M. RAISNER; ASAEEL HERMAN; ALICIA B. SIVITZ; ARUN LAKSHMANASWAMY; YUKI KASHIYAMA; DAVID BAKER; YASUO YOSHIKUNI. **An engineered microbial platform for direct biofuel production from brown macroalgae.** Science, v.335 p.308-313, 2012.
- WEGEBERG, S.; FELBY, C. **Algae biomass for bioenergy in Denmark, Biological/Technical Challenges and Opportunities.** Department of Biology, Science, University of Copenhagen. p.60, 2010.
- WEI, N.; QUARTERMAN, J.; JIN, Y.S. **Marine macroalgae: An untapped resource for producing fuels and chemicals.** Cell Press, Trends in Biotechnology. v.31, p.71, 2013.
- Wen, J.Z.; F.L.; Y.H.W. **Rapid growth of seaweed biotechnology provides opportunities for developing nations.** Nature biotechnology. v.31, p.591-592, 2013.
- WI, S.G.; KIM, H. J.; MAHADEVAN, S.A.; YANG, D. J.; BAE, H. J. **The potential value of the seaweed Ceylon moss (*Gelidium amansii*) as an alternative bioenergy resource.** Bioresource Technology Journal Elsevier. v.100, p.6658-6660, 2009.
- WIEGERT, R. G.; EVANS, F. C. **Primary production and disappearance of dead vegetation on an old field in southeastern Michigan.** Ecology. n.45, p.49-63, 1964.
- WYNNE, M. J. **The benthic marine algae of the tropical and subtropical Western Atlantic: changes in our understanding in the last half century.** *Algae*, n.26, p.109, 2011.

YOON, J. J.; KIM, S.H.; RYU, H. J.; CHOI, J. Y.; KIM, G. S.; SHIN, M. K. **Production of polysaccharides and corresponding sugars from red seaweed**. Advanced materials research. ISSN: 1662-8985. v.93-94, p.463-466,2010.

ZOBELL, C.E. **Drift seaweeds on San Diego County beaches**. Beihefte zur nova hedwigia. n.32, p.269-314, 1971.

**APÊNDICE A - CLASSIFICAÇÃO TAXONÔMICA DIGITAL DAS ESPÉCIES
ENCONTRADAS NA BIOMASSA ALGÍNICA AGREGADA (PRAIA DE PONTA VERDE)**

Figura: 13: *Gracilaria corticata* (J. Agardh) J. Agardh



Fonte: Autor - 2014

Figura: 14: *Ulva lactuca* (Linnaeus)



Fonte: Autor- 2014

Figura 15: *Criptonemia luxurians* (C. Agardh) J. Agardh



Fonte: Autor - 2014

Figura 16: *Bryothamnion seaforthii* (Turner) Kuetzing



Fonte: Autor - 2014

Figura 17: *Lobophora variegata* (J.V. Lamouroux) Womersley ex E. C. Oliveira



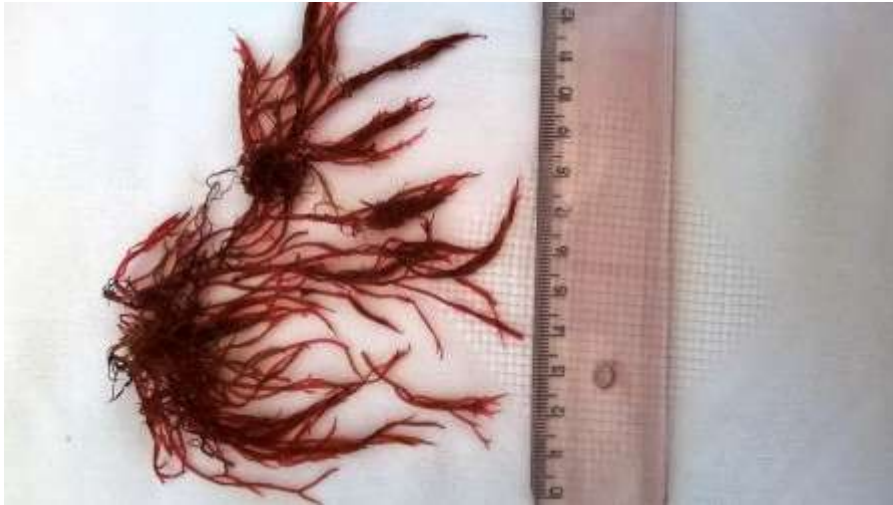
Fonte: Autor - 2014

Figura 18: *Stypopodium zonale* (J.V. Lamaroux) Papenfuss



Fonte: Autor - 2014

Figura 19: *Gracilaria sjoestedtii* (Kylín) E. Y. Dawson



Fonte: Autor - 2014

Figura 20: *Cryptonemia Crenulata*(J. Agardh) J. Agardh



Fonte: Autor - 2014

Figura 21: *Amansia multifida* (J. Lamouroux)



Fonte: Autor - 2014

Figura 22: *Botryocladia occidentalis* (Børgesen) Kylin



Fonte: Autor - 2014

Figura 23: *Cryptonemia Seminervis* (C. Agardh) J. Agardh



Fonte: Autor - 2014

Figura 24: *Bryothamnion triquetrum* (S.G.Gemelin) M. Howe



Fonte: Autor - 2014

Figura 25: *Vidalia obtusiloba* (Mertens ex C.Agardh) J.Agardh



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 26: *Ulva fasciata*(S.F.Gray)



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 27: *Spatoglossum schroederi* (C.Agardh) Kützing



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 28: *Laurencia papillosa* var. *thyrsoides* (Kützing)



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 29: *Jania subulata* (Ellis & Solander) Sonder



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 30: *Hypnea musciformis* (Wulfen) J.V.Lamouroux



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 31: *Haloplegma duperreyi* Montagne



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 32: *Gracilaria spinulosa* (Okamura) Chang & B.M.Xia



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 33: *Gracilaria sjoestedtii*(Kylin)



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 34: *Galaxaura cylindrica* (J.Ellis & Solander) J.V.Lamouroux



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 35: *Digenea simplex* (Wulfen) C.Agardh



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 36: *Dictyota cervicornis* f. *pseudohamata* (A.B.Cribb) De Clerck & Coppejans



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 37: *Cryptonemia luxurians* (C.Agardh) J.Agardh



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 38: *Colpomenia sinuosa* (Mertens ex Roth) Derbès & Solier



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 39: *Caulerpa racemosa* var. *occidentalis* (J.Agardh) Børgesen



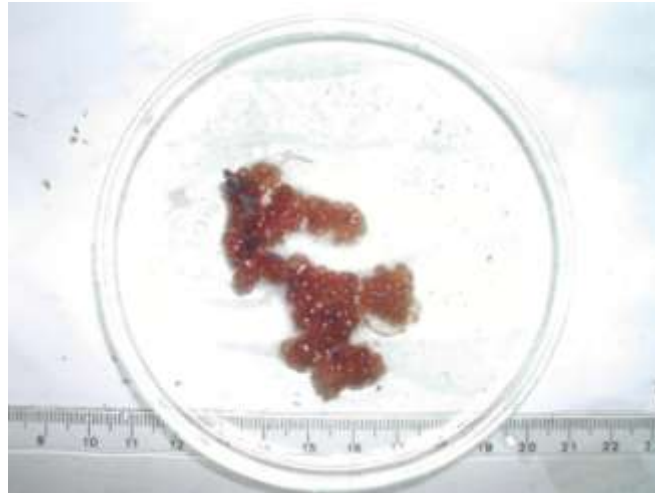
Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 40: *Caulerpa microphysa* (Weber-van Bosse) Feldmann



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 41: *Botryocladia occidentalis* (Børgesen) Kylin



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 42: *Anadyomene stellata* (Wulfen) C.Agardh



Fonte: Elica Guedes, 2014

Figura 43: *Hydropuntia córnea* (J.Agardh;M.J.Wynne)



Fonte: Elica Guedes, 2014

APÊNDICE B – CÁLCULOS DE COMBUSTÃO

8.1 Aplicação das equações de cálculo do poder calorífico da biomassa de macroalgas

8.2 Poder calorífico (kJ g⁻¹) da biomassa agregada em função dos teores dos elementos (% massa)

Eq. (4) PCS (MJ/kg) = - 1.3675 + 0.3137xC + 0.7009xH + 0.0318xO [1]

O valor do oxigênio foi obtido com o PCS (MJ/Kg) = 10.118 e considera-se “O” como a incógnita x, assim expresso com a equação mencionada acima:

$$10.118 = [(-1.3675 + 0.3137) 43.97] + [(0.7009) 6.73] + [(0.0318) x]$$

$$10.118 = [(-1.0538) 43.97] + [4.7170] + 0.0318 x$$

$$10.118 = [-46.3355] + 4.7488 x$$

$$10.118 + 46.3355 = 4.7488 x$$

$$56.4535 = 4.7488 x$$

$$x = 56.4535 / 4.7488$$

$$x = 11.8879, \text{ logo Oxigênio (O)} = \mathbf{11,88\%}$$

8.3 Correlação para obtenção do poder calorífico da biomassa agregada por frações percentuais (%) dos elementos

PCS (MJ/kg) = - 1.3675 + 0.3137xC + 0.7009xH + 0.0318xO, estima-se para a biomassa agregada
 PCS = -1,3675 + 0,3137 x 43,97 + 0,7009 x 6,73 + 0,0318 x 11,88

$$PCS = (-1,3675 + 0,3137) x 43,97 + (0,7009 x 6,73 + 0,0318) x 11,88$$

$$PCS = -46,3355 + (4,7488) x 11,88$$

$$PCS = -46,3355 + 56,4157$$

$$PCS = \mathbf{10,080 \text{ (MJ/kg)} = 10,080 \text{ kJ/g}}$$

8.4 Cálculo da temperatura adiabática do forno

$$C_p = 1,04 \text{ kJ/kg.K} = 1,04 \text{ J/g.K} = 1,04 \times 0,24 \text{ cal/g.K} = 0,29 \text{ cal/g.K}$$

$$PV = nRT, n = Mg/PM_{ar}, PM_{ar} \approx 28 \text{ g/mol}$$

$$Mg/PM_{ar} \cdot R \cdot T = P \cdot V \text{ (Equação dos gases);}$$

$$Mg = P \cdot V \cdot PM_{ar} / R \cdot T = (1 \text{ atm})(1,0 \text{ m}^3)(28,84 \text{ g/mol}) / (0,082 \times 10^{-3} \text{ atm.mol/K})(300 \text{ K});$$

$$Mg = 750 \text{ g.}$$

- Temperatura adiabática do forno,

$$(10,0 \text{ kg})(2106,60 \text{ kcal/kg}) = (750 \text{ g}/[29 \text{ g/mol}]) (6,99 \text{ kcal/kg.mol.}^\circ\text{C}) (T_{ad} - 27);$$

$$21066,00 = 187,23 (T_{ad} - 27); T_{ad} = \mathbf{143,57}^\circ\text{C.}$$