

Tabela 10: Estatística básica para a remoção de DQO e açúcares

ETAPA	TDH teórico	Número de amostras ensaiadas		Afluente			Efluente			Remoção (%)	
		Açúcares	DQO	Açúcares (mgL ⁻¹) /Desvio padrão	DQO (mgL ⁻¹) /Desvio padrão	DQO teórico (açúcares) %	Açúcares (mgL ⁻¹) /Desvio padrão	DQO (mgL ⁻¹) /Desvio padrão	DQO teórico (açúcares) %	Carboidratos / desvio padrão	DQO / desvio padrão
1	8h	6	5	2108,93 ± 326,71	2458,34 ± 249,78	96,85	1406,36 ± 169,78	1849,38 ± 123,83	85,85	31,6 ± 15,2	24,55 ± 3,11
2	6h	2	1	1753,18 ± 510,99	2744,67 ± 0,0	72,12	1348,37 ± 212,38	2419,48 ± 0,0	62,92	21,5 ± 10,7	11,85 ± 0,0
3	4h	6	6	2216,95 ± 532,16	2738,14 ± 599,40	89,66	1702,47 ± 511,74	2075,86 ± 551,49	89,31	23,75 ± 13,45	24,19 ± 14,79
4	2h	6	6	2489,53 ± 382,55	2983,32 ± 304,99	91,48	1671,85 ± 524,97	2129,03 ± 560,51	89,49	33,38 ± 15,48	29,07 ± 14,79
5	1h	7	7	2671,82 ± 194,28	3093,71 ± 337,1	93,41	2001,96 ± 158,65	2446,75 ± 232,98	93,7	24,58 ± 9,66	20,22 ± 10,67
6	0,5h	27	27	2456,59 ± 359,95	2894,05 ± 316,56	94,39	1902,13 ± 309,60	2404,70 ± 320,42	91,29	22,32 ± 8,44	16,91 ± 5,44

5.3.3 Produção de ácidos e solventes

Os estudos de Peixoto (2008) com leito fixo verificaram concentrações de etanol de até 88,31 mgL⁻¹. Fernandes (2008) associou a maior produção de hidrogênio em TDH menor (0,5h) com a baixa conversão de álcoois, sendo detectado etanol em concentração máxima de 105 mgL⁻¹. No presente estudo a concentração de etanol manteve-se inferior ao limite de quantificação (25 mgL⁻¹) em todas as etapas de operação. A Tabela 11 reporta as concentrações dos ácidos orgânicos metabolizados no processo que foram medidos.

Tabela 11: Estatística básica para a produção de metabólitos

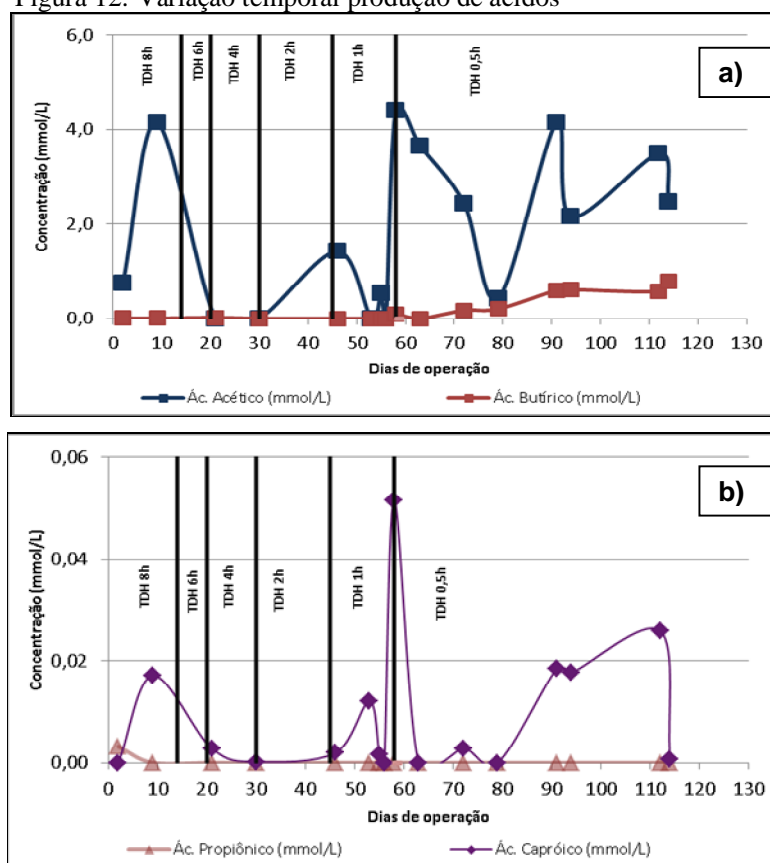
Etapa	TDH	n° de amostras	Estatística	Etanol		Ácido Acético (HAc)		Ácido. Butírico (HBu)		Ácido Propiônico (HPr)		Ácido Caprónico (Hca)	
				mgL ⁻¹	mM	mgL ⁻¹	mM	mgL ⁻¹	mM	mgL ⁻¹	mM	mgL ⁻¹	mM
1	8	2	Média	146,66	2,44	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
			Desvio padrão (±)	143,90	2,40	-	-	-	-	-	-	-	-
2	6	1	Média	ND	ND	1,467	0,017	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	ND
			Desvio padrão (±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	4	1	Média	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	ND
			Desvio padrão (±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	2	1	Média	85,11	1,417	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	85,11	1,417
			Desvio padrão (±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	1	3	Média	10,67	0,18	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
			Desvio padrão (±)	18,47	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-
6	0,5	8	Média	ND	ND	173,66	2,89	33,30	0,38	ND	ND	<LQ	<LQ
			Desvio padrão (±)	-	-	77,92	1,30	25,97	0,29	-	-	-	-
Limite de quantificação				25	0,54	50,0	0,83	25,0	0,28	50,0	0,67	10,0	0,08

Legenda: ND = não detectado, <LQ = concentração menor que o limite de quantificação

O ácido acético foi o ácido detectado com maior concentração nesse estudo, comparando sua geração nas cinco primeiras etapas de operação e a última observa-se que para o TDH de 0,5h, a concentração desse composto obteve um aumento de aproximadamente 100%. O ácido butírico, embora em baixa concentração, foi o ácido que apresentou o maior aumento de produção em relação às etapas de adaptação do reator (TDH 8 a 1h), ou seja, para

o TDH de 0,5h produziu 65 vezes mais desse ácido do que nos TDH's anteriores. O ácido capróico para o TDH de 0,5h teve um aumento na produção de 126%. O ácido propiônico foi detectado apenas no segundo dia de operação mesmo assim, com valor abaixo do limite de quantificação. A presença de diferentes ácidos é associada a ação de populações heterogêneas de microrganismos (PEIXOTO, 2008). Observa-se na Figura 12 que a produção de ácidos desde a primeira medição (2º dia de operação) e foi mais significativa em TDH 0,5h, coincidindo com a maior produção de hidrogênio. A geração dos ácidos acético e butírico é favorável a formação de hidrogênio conforme reações 5 e 6.

Figura 12: Variação temporal produção de ácidos



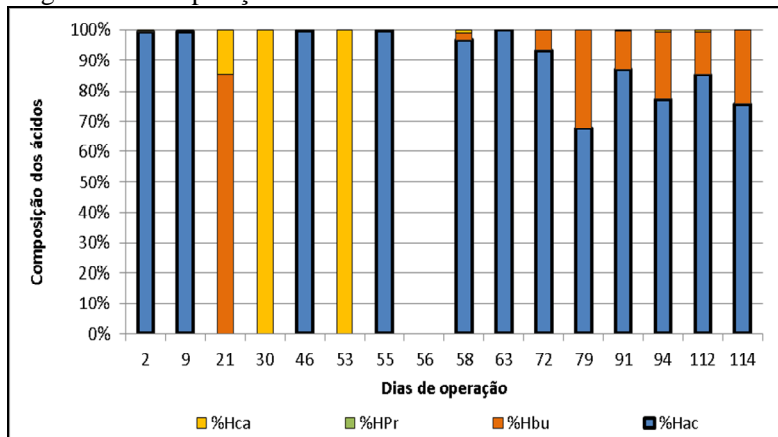
Legenda: a)acético e butírico; b)propiônico e capróico

Peixoto (2008), em reator de leito fixo com fluxo ascendente, encontrou perfis para a geração de ácidos muito diferentes dos valores encontrados no presente trabalho. A concentrações médias de ácidos foram $110,46 \text{ mgL}^{-1}$ (acético), $117,41 \text{ mgL}^{-1}$ (butírico) e $97,83 \text{ mgL}^{-1}$ (propiônico). Operando com TDH de 0,5h o reator de leito fixo produziu ácido acético em concentrações menores que a soma dos outros ácidos, destacaram-se as produções de ácidos butírico e propiônico que na maior parte das medições foi superior ao valor

produzido de ácido acético. Em TDH de 1h Peixoto (2008) também verificou maior conversão do substrato a ácidos e álcoois que afetou negativamente a produção de hidrogênio.

A composição dos ácidos produzidos é apresentada na Figura 13. Destaca-se a predominância do ácido acético com média geral de 85,45% seguido pelo ácido butírico (14,18%) e com parcelas pouco significantes (<0,4%) dos ácidos propiônico e capróico.

Figura 13: Composição centesimal dos ácidos metabolizados



5.3.4 Balanço de carbono

A Tabela 12 apresenta o balanço de carbono médio, em termos de DQO, para as cinco primeiras etapas e para a última etapa de operação com TDH de 0,5h.

Tabela 12: DQO efluente média empírica e teórica e o balanço de carbono

PARÂMETRO (mgL ⁻¹)	TDH 8h a 1h	TDH 0,5 h
DQO _{teórica} (Ác. Acético)	54,7	185,1
DQO _{teórica} (Ác. Butírico)	0,4	60,5
DQO _{teórica} (Ác. Propiônico)	0,0	0,0
DQO _{teórica} (Ác. Capróico)	0,8	2,6
DQO _{teórica} (Etanol)	0,0	0,0
DQO _{teórica} (Glicose)	1792,2	2027,7
DQO _{teórica} (Biomassa)	107	126
DQO _{teórica} (Total)	1995,1	2401,9
DQO _{Real} (Efluente)	2148,95	2404,7
DQO _{Real} – DQO _{teórica} total	193,9	2,8

Segundo Amorim (2009), Shida (2008) e Penteadó (2012), a diferença positiva apresentada pode ser justificada pela existência de outros metabólitos que não foram

analisados. A presença de óleos e graxas no efluente, conforme apresentado na Tabela 7, e outras fontes de carbono também contribuem para que o balanço não seja nulo.

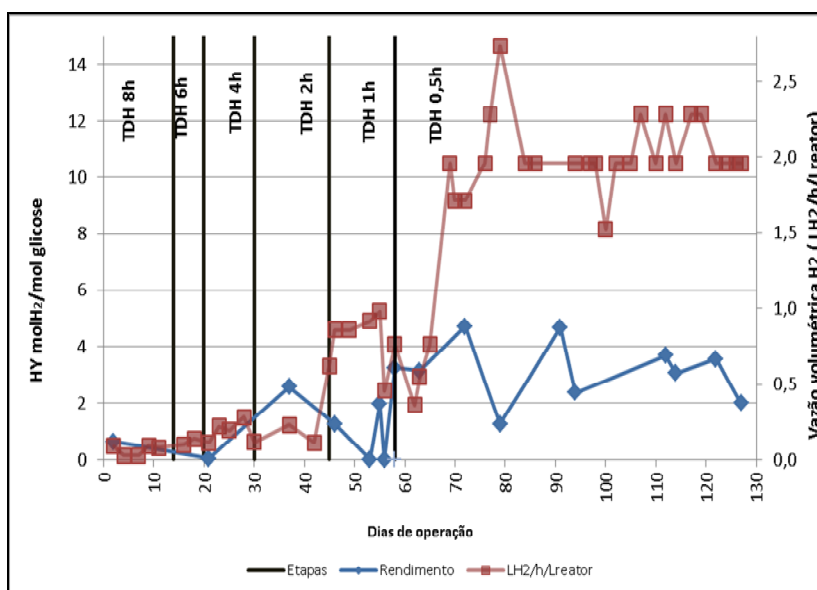
Estudos anteriores apresentaram diferença significativa entre a DQO real e teórica com variações de 0 a 810 mgL^{-1} (AMORIM, 2012), 248,31 a $764,2 \text{ mgL}^{-1}$ (SHIDA, 2008) e 25 a 1259 mgL^{-1} (AMORIM, 2009). A concordância entre a DQO real e teórica do presente estudo apresentam-se semelhantes aos trabalhos de Barros (2009), que trabalhou com DQO de aproximadamente 4000 mgL^{-1} , e apresentou diferença entre 54 e 345 mgL^{-1} e Penteadó (2012) que trabalhando com DQO entorno de 1800 mgL^{-1} obteve diferenças com valores entre 366 e 486 mgL^{-1} .

5.3.6 Produção e rendimento de hidrogênio

A velocidade volumétrica de hidrogênio obtida nas pesquisas de Peixoto (2008), em reator de leito fixo, foi de $0,52 \text{ Lh}^{-1}\text{L}^{-1}$. Analisando a Figura 15, observa-se que a produção máxima foi observada no presente estudo para o 79^a dia com taxa de $2,74 \text{ L.h}^{-1}\text{L}^{-1}_{\text{reator}}$ e verificou-se uma estabilidade a partir no 69^a dia de operação. Nesse período de estabilidade (69^o ao 127^o dia de operação) a produção média foi de $2,02 \pm 0,25 \text{ Lh}^{-1}\text{L}_{\text{reator}}$.

Com as quantidades de metabolitos gerados foi possível estimar o rendimento teórico de hidrogênio. Sendo a sacarose a maior fonte de carboidratos e podendo gerar, conforme reação 5, até $8 \text{ mol H}_2.\text{mol}^{-1}$ de substrato, se for considerado apenas a geração de ácido acético. Verificou-se um bom rendimento para o TDH de 0,5h chegando a valor máximo de $4,71 \text{ mol H}_2.\text{mol}^{-1}$ de carboidratos. Esse resultado foi ligeiramente superior à estudos anteriores usando sacarose como substrato conforme dados apresentados na Tabela 2. Estudos de Peixoto (2008) atingiram o máximo de $4,2 \text{ mol H}_2.\text{mol}^{-1}$ de carboidratos. Outros autores como Lima (2011) alcançou o máximo de $4,22 \text{ mol H}_2.\text{mol}^{-1}$ de carboidratos e Chen e Lin (2003) obteve $4,52 \text{ mol H}_2.\text{mol}^{-1}$ de carboidratos. A variação temporal para o rendimento de hidrogênio pode ser visualizada na Figura 14.

Figura 14: Variações temporais da vazão volumétrica e rendimento do hidrogênio



As vazões volumétricas médias e os rendimentos de hidrogênio para cada etapa estão apresentados na Tabela 13. Observou-se que entre o TDH's 8 a 1h houve uma alta variabilidade no rendimento de H₂, já no TDH de 0,5h além de uma menor variabilidade o rendimento cresceu 159% em relação às etapas anteriores.

Tabela 13: Estatística básica para a produção e rendimento de hidrogênio

TDH teórico	Vazão volumétrica (LH ₂ h ⁻¹ L ⁻¹ reator) / desvio padrão (n° de amostras)	HY – Rendimento mol H ₂ mol ⁻¹ substrato / desvio padrão (n° de amostras)
8h	0,063 ± 0,032	0,63 ± 0,0 (1)
6h	0,117 ± 0,028	Não verificado
4h	0,164 ± 0,067	0,04 ± 0,0 (1)
2h	0,170 ± 0,083	2,59 ± 0,0 (1)
1h	0,712 ± 0,206	1,30 ± 1,39 (6)
0,5h	1,853 ± 0,534	3,16 ± 1,24 (9)

Amorim (2012) para o TDH de 1h obteve alta vazão volumétrica (2,04 L.h⁻¹L⁻¹) com rendimento médio de 1,20 ± 0,15 mol H₂.mol⁻¹ de carboidratos.

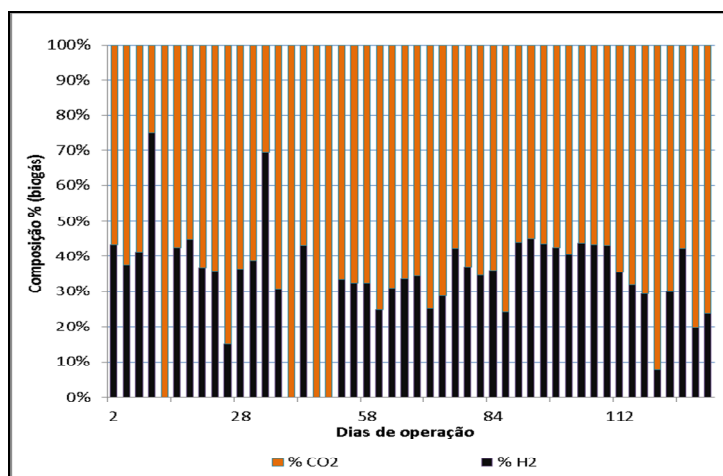
Peixoto (2008) alcançou vazão volumétrica média 0,52 L.h⁻¹.L⁻¹ e rendimento médio de 2,7 ± 1,0 mol H₂.mol⁻¹ de carboidratos (considerando o TDH teórico de 0,5h).

5.3.7 Composição do biogás

O metano não foi detectado em nenhuma das etapas de operação, dessa forma, considerou-se que o biogás gerado foi apenas hidrogênio e dióxido de carbono.

A composição de hidrogênio no biogás correspondeu a $33 \pm 13\%$, considerando todas as fases de operação e o valor máximo encontrado foi de 75%. Considerando apenas a operação com TDH de 0,5h, o hidrogênio contribui com $34 \pm 9\%$ do biogás formado. Os dados de todo o processo podem ser visualizados na Figura 15.

Figura 15: Variação temporal da composição do biogás



Esses valores foram superiores, quase 2 vezes, aos encontrados nos estudos de Peixoto (2008) que apresentaram composição média de hidrogênio de 19,2% e o valor máximo encontrado foi de aproximadamente 25%. Amorim (2009) obteve valores próximos trabalhando com RALF e 2000 mgL^{-1} de glicose para os TDH de 4 h, 2h e 1h com médias de 22%, 29% e 40%, respectivamente.

6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados confirmam que é possível produzir hidrogênio de forma contínua em reator de leito fluidificado usando como substrato efluente similar ao efluente da fabricação de refrigerante.

O pH de saída em torno de 6,0, e a argila expandida como suporte material mostraram-se adequados para produção de hidrogênio.

A produção de etanol não foi significativa, sendo observado que os ácidos acético (85,45%) e butírico (14,18%) foram os metabólitos solúveis dominantes.

A produção considerada apenas de hidrogênio e dióxido de carbono no biogás, assim como o predomínio de ácidos orgânicos no efluente demonstraram que as condições operacionais foram favoráveis à inibição de organismos consumidores de hidrogênio como as arqueias metanogênicas. A composição média de hidrogênio no biogás nas condições desse experimento foi de 33%.

Operacionalmente verificou-se que o processo é muito sensível a variações bruscas na vazão de refluxo e de alimentação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar o monitoramento microbiológico para cada etapa para identificar os microrganismos específicos responsáveis pela produção biológica de hidrogênio.

Verificar a geração de metabólitos solúveis no processo de produção de hidrogênio não identificados no presente estudo I (acetona, metanol, isobutanol, ácido valérico, ácido láctico e etc) e suas respectivas rotas fermentativas.

Verificar o efeito do pH sobre o rendimento do processo.

Avaliar a estabilidade de produção de hidrogênio com utilização de efluente real da fabricação de refrigerantes.

Avaliar a estabilidade e rendimento variando o inóculo.

Estudar o efeito de nutrientes sobre a produção de hidrogênio e metabólitos.

Avaliar o efeito do aumento de escala na eficiência do processo.

8 REFERÊNCIAS

AHMAD, R., HACKETT, P. E. B., & CHOW, S. **Energy Conservation Opportunities in Carbonated Soft Drink Canning/Bottling Facilities.** In: Industrial Energy Technology Conference. 2002.

ALMEIDA, R. G. B. **Remoção de compostos sulfurosos em sistemas biológicos de tratamento de águas residuária: ênfase na sulfetogênese.** Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

AMORIM, E. L. C.; BARROS, A. R.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; SILVA E. L. **Anaerobic fluidized bed reactor with expanded clay as support for hydrogen production through dark fermentation of glucose.** International Journal of Hydrogen Energy, v.34(2), 783-790, 2009.

AMORIM, N. C. S. **Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leite fluidificado.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2012.

AMORIM, N. C. S., Alves, I., Martins, J. S., & Amorim, E. L. C. **Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 3, p. 603-612, 2014.

ANTONOPOULOU, G.; GAVALA, H. N.; SKIADAS, I.V.; ANGELOPOULOS K.; LYBERATOS, G. **Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass.** Bioresource Technology, V. 99, 110–119, 2008.

APHA; AWWA; WEF. Microbiological examination. In: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21th ed. Washington, DC: APHA, 2012.

ARGUN, H.; KARGI, F.; KAPDAN, I. K., OZTEKIN, R. **Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate.** International Journal of Hydrogen Energy, v.33, 1813 – 1819, 2008.

AVILINO, E. B. **Produção de Hidrogênio e Metano a partir de Efluentes de Suinocultura e Manipueira em Reatores Anaeróbios.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2014.

BAKONYI, P., NEMESTÓTHY, N., SIMON, V.; **Review on the start-up experiences of continuous fermentative hydrogen producing bioreactors.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 40, p. 806-813, 2014.

BALL, M. e WIETSCHER, M.; **The hydrogen economy: opportunities and challenges.** Cambridge University Press, 2009.

- BALL, M. e WIETSCHEL, M.; **The future of hydrogen—opportunities and challenges**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 615-627, 2009b.
- BARRERA, E. L., SPANJERS, H., DEWULF, J., ROMERO, O., & ROSA, E. **The sulfur chain in biogas production from sulfate rich liquid substrates: a review on dynamic modeling with vinasse as model substrate**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 88, n. 8, p. 1405-1420, 2013.
- BARROS, A. R.; SILVA, E.L.; **Hydrogen and ethanol production in anaerobic fluidized bed reactors: Performance evaluation for three support materials under different operating conditions**. Biochemical Engineering Journal, v. 61, 5, 9-65, 2012.
- BASKAR, C., BASKAR, S., & DHILLON, R. S. (Ed.). **Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science**. Springer Science & Business Media, 2012.
- BENSAID, S., RUGGERI, B., & SARACCO, G. **Development of a Photosynthetic Microbial Electrochemical Cell (PMEC) Reactor Coupled with Dark Fermentation of Organic Wastes: Medium Term Perspectives**. Energies, v. 8, n. 1, p. 399-429, 2015.
- BERENHAUSER, A. H. T. **Fabricação de cervejas e refrigerantes tratamento de efluentes**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1999.
- BUSATO, R. **Desempenho de um filtro anaeróbico de fluxo ascendente como tratamento de efluente de reator UASB: estudo de caso da ETE de Imbituva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.
- CAMPOS, J.R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbico e disposição controlada no solo. PROSAB - Programa de Pesquisas em Saneamento Básico**. ABES. Rio de Janeiro, 1999.
- CARDOSO, P. H. G. **Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbico de leito fluidificado: efeito do pH**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2013.
- CECCHI, F., PAVAN, P., MUSACCO, A., ALVAREZ, J. M., & VALLINI, G. **Digesting the organic fraction of municipal solid waste: moving from mesophilic (37 C) to thermophilic (55 C) conditions**. Waste management & research, v. 11, n. 5, p. 403-414, 1993.
- CETESB. **Levantamento dos Despejos de uma Indústria de Refrigerantes no Estado de São Paulo**, 1985.
- CETESB. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo - série relatórios - Apêndice A - Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo, 2009.

CHAN, Y. J., CHONG, M. F., LAW, C. L., & HASSELL, D. G. **A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater.** Chemical Engineering Journal, v. 155, n. 1, p. 1-18, 2009.

CHANDRASEKHAR, K., LEE, Y. J., & LEE, D. W.; **Biohydrogen Production: Strategies to Improve Process Efficiency through Microbial Routes.** International Journal of Molecular Sciences, v. 16, n. 4, p. 8266-8293, 2015.

CHAVES, C. F. L.; **Estudo da relação existente entre o volume de efluente gerado e a garantia da segurança alimentar do produto final na indústria de refrigerantes.** Trabalho de diplomação em engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

CHEN, C. C., CHEN, H. P., WU, J. H., & LIN, C. Y. **Fermentative hydrogen production at high sulfate concentration.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, n. 5, p. 1573-1578, 2008.

CHEN, C. C.; LIN, C. Y. **Using sucrose as a substrate in an anaerobic hydrogen-producing reactor.** Advances in Environmental Research, v. 7, n. 3, p. 695-699, 2003.

CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic reactors.** IWA publishing, Volume 4, 2007.

CIRANNA, A. **Biohydrogen Production in Extreme Conditions: A Comprehensive Study of the Fermentative Metabolism of a Polyextremophilic Bacterium.** Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu-Tampere University of Technology. Publication; 1228, 2014.

DAREIOTI, M. A., VAVOURAKI, A. I., & KORNAROS, M.; **Effect of pH on the anaerobic acidogenesis of agroindustrial wastewaters for maximization of bio-hydrogen production: A lab-scale evaluation using batch tests.** Bioresource technology, v. 162, p. 218-227, 2014.

DAS, D., KHANNA, N., & DASGUPTA, C. N. **Biohydrogen production: fundamentals and technology advances.** CRC Press, 2014.

DAS, D.; **Advances in biohydrogen production processes: an approach towards commercialization.** International Journal of hydrogen energy, v. 34, n. 17, p. 7349-7357, 2009.

DIETER, D., & STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction.** Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2008.

DOMINGOS, J. M. B. **Acidogenic digestion of effluents of the cheese industry in packed bed biofilm reactors.** Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, 2013.

DUBOIS, S.M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., REBERS, P., & SMITH, F. **Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance.** Analytical Chemistry, v. 228, p. 13-21. 1956.

DUNSTER, A.M. "**Characterisation of Mineral Wastes, Resources and Processing technologies-Integrated waste management for the production of construction material. Case Study: Paper sludge and paper sludge ash in Portland cement manufacture.**" DEFRA Project Code WRT_177/WRO115), DEFRA, London, September 2007.

DUPLA, M., CONTE, T., BOUVIER, J., BERNET, N., & STEYER, J. **Dynamic evaluation of a fixed bed anaerobic digestion process in response to organic overloads and toxicant shock loads.** Water Science & Technology, v. 49, n. 1, p. 61-68, 2004.

FARIA, L. S. **Monitoramento da quantidade de fosfatos nos efluentes de uma fábrica de refrigerante.** Monografia (Licenciatura em Química). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, 2011.

FERNANDES, B. S. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo.** Tese de doutorado (Hidráulica e saneamento). Universidade de São Paulo, 2008.

FERRAZ, A. D. N. J. **Digestão anaeróbia da vinhaça da cana de açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo.** Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

FRANÇA, A. B. DUARTE, M. M. L.; BRAGA, S. M.; BRAGA, M. C. B. **Avaliação da eficiência e determinação da tendência da cinética de um reator anaeróbio de leito fluidizado automatizado aplicado ao tratamento de efluentes de indústrias de refrigerantes.** Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Punta del Este, 2006.

GIORDANO, G.; **Tratamento e controle de efluentes industriais. Apostila de Curso.** Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente/UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

GONÇALVES, R. F., CHERNICHARO, C. A. L., NETO, C. O. A., SOBRINHO, P. A., KATO, M. T., COSTA, R. H. R., ... & ZAIAT, M.; **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilme. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbio.** Projeto PROSAB, p. 171-199, 2001.

GRISOLI, R.; COELHO, S. T.; MATAI, P. H. L. S. **Energia microbiológica.** Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente, v.4, n.2, Artigo 3, 2009.

HAFEZ, H., NAKHLA, G., NAGGAR, M. H. E., ELBESHBISHY, E., & BAGHCHEHSARAE, B.; **Effect of organic loading on a novel hydrogen bioreactor.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 1, p. 81-92, 2010.

HALLENBECK, P. C., ABO-HASHESH, M., & GHOSH, D. **Strategies for improving biological hydrogen production.** *Bioresource Technology*, vol. 110, p. 1-9, 2012.

HOLLADAY, J. D., HU, J., KING, D. L., & WANG, Y. **An overview of hydrogen production technologies.** *Catalysis Today*, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

HORN, M. A., MATTHIES, C., KÜSEL, K., SCHRAMM, A., & DRAKE, H. L. **Hydrogenotrophic methanogenesis by moderately acid-tolerant methanogens of a methane-emitting acidic peat.** *Applied and Environmental Microbiology*, v. 69, n. 1, p. 74-83, 2003.

HUANG, G. H., HSU, S. F., LIANG, T. M., & HUANG, Y. H.; **Study on hydrogen production with hysteresis in UASB.** *Chemosphere*, v. 54, n. 7, p. 815-821, 2004.

IEA energy technology essentials - hydrogen production and distribution: Disponível em 20/06/2015: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/iea-energy-technology-essentials-hydrogen-production--distribution.html>

JOHNSON, S., SAIKIA, N., & KUMAR, A. **Analysis of pesticide residues in soft drinks.** *Centre for Science and Environment Report 41*, Tughlakabad institutional area, New Delhi, v. 110062, 2006.

KANGLE K. M., KORE, S. V., KORE, V. S., KULKARNI, G. S.; **Recent Trends in Anaerobic Codigestion: A Review.** *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, volume, Issue 4: 2010-2019, 2012.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F.; **Bio-hydrogen production from waste materials .** *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 38, p. 569–582, 2006

KARTHIC, P.; JOSEPH, S.; **Comparison and Limitations of Biohydrogen Production Processes.** *Research Journal of Biotechnology* Vol. 7, p. 2, 2012.

KIDA, K., MORIMURA, S., SONODA, Y., OBE, M., & KONDO, T.; **Support media for microbial adhesion in an anaerobic fluidized-bed reactor.** *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 69, n. 6, p. 354-359, 1990.

KRISHNA, R. H.; **Review of Research on Bio Reactors used in Wastewater Treatment for production of Bio Hydrogen: Future Fuel.** *International Journal of Science Inventions Today*, v. 2, n. 4, p. 302-310, 2013.

LAY, J. J., LEE, Y. J., & NOIKE, T. **Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste.** *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2579-2586, 1999.

LAZARO, C. Z. **Obtenção e caracterização filogenética de consórcio de bactérias fototróficas púrpuras não-sulfurosas consumidoras de ácidos orgânicos visando à**

produção de hidrogênio em reator anaeróbio em batelada. Dissertação (Mestrado Escola de Engenharia). Universidade de São Paulo. São Carlos, v. 200, 2009.

LI, Y. Y., GADOW, S., & NIU, Q.; **Biomass Energy Using Methane and Hydrogen from Waste Materials.** In: Topical Themes in Energy and Resources. Springer Japan, 2015. p. 131-157.

LIMA, A. C. S.; AFONSO, J. C. **A Química do Refrigerante.** QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, Vol. 31, Nº 3, 2009.

LIMA, D. M. F. **Influência da razão de recirculação na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

LYBERATOS, G.; SKIADAS, I. V. **Modelling of anaerobic digestion—a review.** Global Nest Int J, v. 1, n. 2, p. 63-76, 1999.

MACHADO, C. R.; **Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de exposição ao ar.** Dissertação de mestrado em agronomia. Faculdade de Ciências Agrômicas. Botucatu, 2008.

MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S.; DUARTE, I. C. S.; SAAVEDRA, N. C.; ADORNO, M. A.T.; VARESCHE, M. B. Fermentative hydrogen Production by microbial Consortium. International Journal of Hydrogen Energy, v.33, p. 279-286, 2008.

MARTINS, J. S. **Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios a partir do efluente do processamento do coco.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2015.

MASSÉ, D. I.; MASSÉ, L.; XIA, Y.; GILBERT, Y. **Potential of low-temperature anaerobic digestion to address current environmental concerns on swine production.** Journal of Animal Science 88, E112 – E120, 2010.

MCCARTY, P. L. **Anaerobic waste treatment fundamentals.** Public works, v. 95, n. 9, p. 107-112, 1964.

MCCARTY, P. L., JERIS, J. S., & MURDOCH, W. **Individual volatile acids in anaerobic treatment.** Journal (Water Pollution Control Federation), p. 1501-1516, 1963.

MENDA, M. **Refrigerantes.** Rio de Janeiro: Conselho Regional de Química 4ª Região, 2011. Disponível em: <<http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=refrigerantes>>. Acesso em: 25/02/14.

MME, “**Balanco Energético Nacional 2014: ano base 2013**”, Ministério de Minas e Energias, 2014, Disponível em <http://www.mme.gov.br/documents/10584/1143612/03+-+Resenha+Ener%C3%A9tica+Brasileira+2014+-+Ano+Base+2013+%28PDF%29/86517179-b810-4249-b14a-b488beee85f7;jsessionid=D576137CD312EC9B6EF1D15F04F9BD14.srv154>, Acessado em Junho 2015.

MOHAMMADI, P.; IBRAHIM, S.; ANNUAR, M. S. M.; GHAFARI, S.; VIKINESWARAY, S.; ZINATIZADEH, A. A. **Influence of environmental and operational factors on dark fermentative hydrogen production from Wastes: A review.** *World Applied Science Journal*, 13 (2), 188-199, 2011.

MORAVIA, W. G.; OLIVEIRA, C. A. S.; GUMIERI, A. G.; VASCONCELOS, W. L. **Caracterização microestrutural da argila expandida para aplicação como agregado em concreto estrutural leve.** *Revista Cerâmica*, v. 52, 193-199, 2006.

NAIK, L., GEBREEGZIABHER, Z., TUMWESIGE, V., BALANA, B. B., MWIRIGI, J., & AUSTIN, G. NAIK, L., GEBREEGZIABHER, Z., TUMWESIGE, V., BALANA, B. B., MWIRIGI, J., & AUSTIN, G.; **Factors determining the stability and productivity of small scale anaerobic digesters.** *Biomass and Bioenergy*, v. 70, p. 51-57, 2014.

NEVES, A. **Produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2015.

OGDEN, J. M. **Hydrogen as an Energy Carrier: Outlook for 2010, 2030, and 2050.** Institute of Transportation Studies, 2004.

PANDEY, A., LARROCHE, C., RICKE, S. C., GNANSOUNOU, E. **Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes.** Academic Press, 1ª edição, San Diego/CA, 2011.

PEIXOTO, G. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerantes.** São Carlos. Dissertação (Mestrado) SHS-EESC-USP, 2008.

PENTEADO, E. D. **Influência da origem e do pré - tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios.** Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

PERNA, V., CASTELLÓ, E., WENZEL, J., ZAMPOL, C., LIMA, D. F., BORZACCONI, L., ... & ETCHEBEHERE, C.; **Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 1, p. 54-62, 2013.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D. I.; SINGH, G. **A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia.** *Bioresource Technology*, 143, 632-641, 2013.

RAMIREZ, C. E., MIJAYLOVA, N. P., & DIAZ, T. E. **Treatment techniques for the recycling of bottle washing water in the soft drinks industry.** *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, v. 50, n. 2, p. 107, 2004.

RATTI, R. P., DELFORNO, T. P., SAKAMOTO, I. K., & VARESCHE, M. B. A. **Thermophilic hydrogen production from sugarcane bagasse pretreated by steam**

explosion and alkaline delignification. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 19, p. 6296-6306, 2015.

REIS, C. M., & SILVA, E. L. **Simultaneous Coproduction of Hydrogen and Ethanol in Anaerobic Packed-Bed Reactors.** BioMed Research International, v. 2014, 2014.

REIS, C. M.; **Efeito da velocidade ascensional na produção de hidrogênio em reator anaeróbico de leito fluidificado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

REIS, C. M.; SILVA, E. L.; **Effect of upflow velocity and hydraulic retention time in anaerobic fluidized-bed reactors used for hydrogen production.** Chemical Engineering Journal, v. 172, 28-36, 2011.

ROJAS, M. P.A. **Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbico de leito fixo.** Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

ROSA, S. E. S.; LEÃO, L. T. S.; COSENZA, J. P. **Panorama do setor de bebidas no Brasil.** Banco Nacional de Desenvolvimento - BNDS. Rio de Janeiro, 23, 101-150, 2006.

SÁ, L. R. V., CAMMAROTAC, M. C., & FERREIRA-LEITÃO, V. S.; FERREIRA-LEITÃO, Viridiana S. **Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia—aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros.** Quim. Nova, v. 37, n. 5, p. 857-867, 2014.

SA, L. R. V., OLIVEIRA, T. C., SANTOS, T. F., MATOS, A., CAMMAROTA, M. C., OLIVEIRA, E. M. M., & FERREIRA-LEITÃO, V. S. **Hydrogenase activity monitoring in the fermentative hydrogen production using heat pretreated sludge: a useful approach to evaluate bacterial communities performance.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 13, p. 7543-7549, 2011.

SAMSON, R., PAUSS, A., & GUIOT, S. R.; **Immobilized cell systems in anaerobic digestion processes. Wastewater treatment by immobilized cells.** Tyagi. RD et Vembu. K. CRC press. Floride, p. 153-190, 1990.

SANTOS, E. C. L. **Produção biológica de hidrogênio a partir de efluente de suinocultura suplementado com sacarose.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2014.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e refrigerantes (Série P+L).** CETESB São Paulo, 2005

SERENO FILHO, J. A.; SANTOS, A. F. M. S.; BAHÉ, J. M. C. F.; GOBBI, C. N.; LINS, G. A.; ALMEIDA J. R. **Tratamento de efluentes da indústria de bebidas em reator anaeróbico de circulação interna (IC).** Revista Internacional de Ciências, V.3, nº 1, 2013

SHIDA, G. M., SADER, L. T., DE AMORIM, E. L. C., SAKAMOTO, I. K., MAINTINGUER, S. I., SAAVEDRA, N. K., ... & SILVA, E. L.; **Performance and composition of bacterial communities in anaerobic fluidized bed reactors for hydrogen production: effects of organic loading rate and alkalinity.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 22, p. 16925-16934, 2012.

SILVA FILHO, A. **Tratamento terciário de efluente de uma indústria de refrigerante visando reuso - um estudo de caso.** Dissertação (Mestrado em química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, D.H. **Sistema de lavagem de garrafas, PET e latas.** In: Curso de supervisão de PACKAGING. AmBEV. Rio de Janeiro, 2001.

SOUZA, C.L. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB.** 147 f. Tese (Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos- Doutor) -UFMG, Belo Horizonte, 2010.

STEEN, D., ASHURST, P. R. (Ed.). **Carbonated soft drinks: formulation and manufacture.** John Wiley & Sons, 2008.

STRONACH, S. M., RUDD, T., & LESTER, J. N. **Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment.** Springer Science & Business Media, 2012.

TEMPS, C. D. A. W., PAWLOWSKY, U. **Lodo ativado sequencial para tratamento de despejos de indústrias de refrigerantes.** In: Américas y la acción por el medio ambiente en el milenio. ABES, 2000. p. 1-7 [tI].

VAN ANDEL, J. G., & BREURE, A. M. **Anaerobic waste water treatment.** Trends in biotechnology, v. 2, n. 1, p. 16-20, 1984.

VILELA, L. M. B. **Produção biológica de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbico de leito fluidificado: Efeito da adição de esgoto sanitário para redução da carga orgânica.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2013.

WANG, L. K., HUNG, Y. T., LO, H. H., & YAPIJAKIS, C. **Waste treatment in the food processing industry.** CRC Press, 2005.

WANG, L. K., SHAMMAS, N. K., & HUNG, Y. T. **Advanced biological treatment processes.** Springer Science & Business Media, Vol. 9, 2010.

WEBER, M. I.; **Avaliação da eficiência de um reator anaeróbico de leito fluidizado para tratamento de resíduos líquidos da indústria de refrigerantes.** Curitiba: UFPR, 2006.

WON, S. G.; LAU, A. K.; **Effects of key operational parameters on biohydrogen production via anaerobic fermentation in a sequencing batch reactor**. Bioresource technology, v. 102, n. 13, p. 6876-6883, 2011.

WRIGHT, P. C.; RAPER, J. A.; **A review of some parameters involved in fluidized bed bioreactors**. Chemical engineering & technology, v. 19, n. 1, p. 50-64, 1996.