

# Evaluación de sostenibilidad de la producción de biocombustibles de segunda generación mediante la aplicación de análisis exergético

## Evaluation of sustainability of the production of biofuels of the second generation by means of the application of analysis exergy

Karina A. Ojeda<sup>1</sup>, Viviana Quintero<sup>2</sup>, Sergio F. Rondón<sup>3</sup>, Viatcheslav V. Kafarov<sup>4</sup>

1. Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía
2. Universidad Industrial de Santander. Cra. 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia
3. E-mail: kafarov@uis.edu.co, vkafarov@gmail.com

Recibido 2/10/09, Aceptado 15/11/09,

### RESUMEN

El acelerado desarrollo en los últimos años de la industria del bioetanol en Colombia y América Latina ha generado como consecuencia un posterior debate sobre sus impactos ambientales, energéticos y el uso de cultivos de uso alimenticio para su producción. Debido a esto, los esfuerzos en el desarrollo de biocombustibles se han enfocado en la búsqueda de nuevas materias primas y el análisis de las tecnologías de producción desde el punto de vista energético y ambiental, que permitan alcanzar el desarrollo sostenible de esta industria. El uso de residuos lignocelulósicos para la producción de biocombustibles, representa una mejor alternativa que los cultivos energéticos tradicionales, ya que no es usado como alimento y en muchos casos representan un problema asociado a su disposición. Así, para asegurar el desarrollo sostenible de los biocombustibles de segunda generación, es necesario confirmar que el consumo energético del proceso global sea menor que la energía obtenida por el uso del biocombustible producido. De esta manera, el análisis exergético representa una gran herramienta que permite evaluar la eficiencia global del proceso, al tiempo que se determinan las etapas que requieren mejoras. En este trabajo, el bagazo de caña ha sido utilizado como materia prima para la producción de biocombustibles de segunda generación. El análisis exergético ha sido usado como herramienta para evaluar la eficiencia y sostenibilidad del proceso de producción de segunda generación. Como caso de estudio, se han evaluado dos esquemas de producción usando como base la utilización de 1200 toneladas diarias de bagazo de caña los cuales fueron simulados usando ASPEN-HYSYS® y software desarrollado por los autores. Con base en los resultados obtenidos han sido identificadas las etapas que requieren mejoras tecnológicas y ha sido analizada la sostenibilidad de las tecnologías analizadas en la industria colombiana.

**Palabras clave:** Exergía, Sostenibilidad, Bioetanol, Segunda generación.

### ABSTRACT

The rapid development of the bioethanol industry in Colombia and LatinAmerica sparked a "food versus fuel" debate and further speculation about the industry's environmental impact. However, lignocellulosic biomass is a great alternative because it utilizes waste resources and, therefore, does not compete with food crops. To ensure the sustainability of the production of second generation biofuels, it is necessary to confirm that the energy content of biofuels produced from lignocellulosic biomass is significantly greater than the energy consumed in the process. Exergy analysis serves as a unified and effective tool to evaluate the global process efficiency. As bagasse does not jeopardize the food supply, this paper analyzes the integration of sugarcane bagasse as a raw material for second generation biofuels production. Exergy analysis evaluates the performance of sugarcane bagasse and its sustainability in the bioethanol production process. This case study implements a design and process integration to compare two biorefinery topologies using the typical daily amount of residual biomass produced by the sugar industry (1,200 tonnes). Based on results, the stages with most need of improvement were identified and the sustainability of technologies in Colombia was analyzed. This study was executed by the use of the ASPEN-HYSYS® program and other software developed by the authors.

**Key words:** Exergy, Sustainability, Bioethanol, Second generation.

## NOMENCLATURA

E	Exergía [kJ/mol]		
S	Entropía [kJ/mol•K]		
V	Volumen [m <sup>3</sup> ]		
n	Moles de la sustancia [mol]		
T	Temperatura [K]		
p	Presión [kPa]		
H	Entalpía [kJ/mol]		
LHV	Valor calórico neto [kJ/kg]		
w <sub>i</sub>	Fracción másica [kg/kg]		
CS	Valor calórico del sulfuro [kJ/kg]		
		<i>Símbolos griegos</i>	
		μ	potencial químico [kJ/mol <sup>2</sup> ]
		ε	exergía química [kJ/kg]
		β	relación de exergía química/LHV [adimensional]
		<i>Subíndices</i>	
		i	sustancia o elemento
		o	condiciones del estado de referencia
		ch	exergía química
		org	sustancia orgánica
		ash	cenizas

**Introducción**

El acelerado desarrollo de la industria de los biocombustibles en los últimos años, ha planteado un debate sobre la utilización de cultivos alimenticios para la producción de dichos biocombustibles. Debido a esto, muchas investigaciones en el área se han centrado en la búsqueda de nuevas materias primas que permitan desarrollar esta industria sin afectar la seguridad alimentaria. El análisis de sostenibilidad de los procesos también ha sido objeto de múltiples discusiones, evidenciándose la importancia de implementar procesos con altos niveles de sostenibilidad que incluyan el procesamiento de recursos renovables con un mínimo de consumo de fuentes energéticas externas. De esta manera, para justificar el desarrollo de esta industria, es necesario confirmar si la energía obtenida con el biocombustible producido es mayor que la energía requerida durante el proceso.

Para alcanzar el desarrollo sostenible, se requieren recursos energéticos sostenibles y el uso eficiente de sus residuos [1]. En este sentido, el análisis exergético es una técnica de análisis termodinámico basada en la segunda ley de la termodinámica la cual brinda una alternativa de comparación de procesos. El análisis exergético permite calcular eficiencias las cuales nos muestran que tan cerca de la idealidad se encuentra el proceso, e identifica, de mejor manera que el análisis energético, las causas y ubicación de las pérdidas termodinámicas y los impactos ambientales [2]. Así, este análisis permite mejorar y optimizar el diseño del proceso evaluado. El análisis exergético está relacionado con la sostenibilidad debido a que para incrementar la sostenibilidad en el uso de energía, debemos concentrarnos no solo en las pérdidas de energía, sino también en la pérdida de calidad de energía (exergía) [1].

La aplicación del análisis exergético brinda alternativas para mejorar la sostenibilidad mediante la reducción de las pérdidas exergéticas. Así, para evaluar la sostenibilidad de la producción de biocombustibles de segunda generación es necesario confirmar el balance neto de energía. La aplicación de análisis exergético para este fin, requiere un análisis para cada etapa de producción y la evaluación global de diferentes escenarios para verificar el desarrollo sostenible de esta industria utilizando biomasa lignocelulósica.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se aplica la metodología de análisis exergético como herramienta en la evaluación de la sostenibilidad del proceso de producción de biocombustibles de segunda generación. En la primera parte, se describen las principales etapas de la producción de etanol a partir de material lignocelulósico y se describen los principales conceptos de análisis exergético. En la segunda parte del artículo, fueron seleccionadas y simuladas dos topologías del proceso de producción de bioetanol de segunda generación basadas en la utilización de 1200 toneladas diarias de bagazo. Finalmente, se aplicó la metodología de análisis exergético a los procesos y se evaluó la sostenibilidad de los procesos de producción de biocombustibles de segunda generación.

**Análisis exergético**

La exergía es la máxima cantidad de trabajo útil que puede obtenerse de un sistema por intercambio de materia y energía con el medio a través de un proceso reversible [3]. La exergía  $E$  de un sistema puede ser escrita como se muestra en la Ecuación 1[4].

$$E = S(T - T_0) - V(p - p_0) + \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{i0}) \quad (1)$$

Donde E es calculada a partir de las propiedades extensivas del sistema, entropía (S), volumen (V), y número de moles de la sustancia i (ni), y de las propiedades intensivas Temperatura (T), presión (p), y potencial químico de la sustancia i (μi). El subíndice 0 describe el estado cuando existe un equilibrio termodinámico con el ambiente de referencia. La exergía de un flujo puede ser escrita como se muestra en la Ecuación 2.

$$E = H - H_0 - T_0(S - S_0) + \sum_i \mu_{i0}(n_i - n_{i0}) \quad (2)$$

donde H es entalpía.

De acuerdo con Sorin et al. [5], es posible calcular los contenidos de exergía de todas las corrientes de entrada y salida de un sistema y establecer si balance exergético global. El total de exergía de entrada de un sistema real es siempre más alta que la exergía de salida, debido a que hay una cierta cantidad de exergía que es destruida de manera irreversible dentro del sistema. Esta exergía, hace referencia a las pérdidas de exergía interna y está directamente relacionada con las irreversibilidades termodinámicas del sistema.

La exergía Química de una sustancia es el máximo trabajo útil que puede ser producido por el proceso de equilibrio químico y físico de la sustancia con el ambiente. La exergía química de varios combustibles puede ser evaluada apropiadamente, si se conoce la composición elemental, usando las correlaciones propuestas por Szargut et al. [6]. En el caso de biomasa, la exergía química puede calcularse usando las correlaciones para combustibles usando el valor calórico neto o LHV (lower heating value), y las fracciones másicas de los materiales orgánicos, sulfuros, agua y ceniza presentes en la biomasa (Ec. 3) [7].

$$\epsilon_{ch,total} = w_{org}(\beta LHV_{org}) + w_S(\epsilon_{ch,S} - C_S) + w_{water}\epsilon_{ch,water} + w_{ash}\epsilon_{ch,ash} \quad (3)$$

El factor β es la relación entre la exergía química y el LHV de la fracción orgánica de la biomasa. Este factor puede calcularse usando las correlaciones reportado por Hepbasli [8] (Ec. 4).

$$\beta_{LHV} = \left\{ \frac{1.0412 + 0.2160(w_{H_2}/w_C) - 0.2499(w_{O_2}/w_C) + 0.7884(w_{H_2}/w_C)}{+ 0.0450(w_{N_2}/w_C)} \right\} / \left\{ -0.3035(w_{O_2}/w_C) \right\} \quad (4)$$

Govin et al. [9] restringió sus investigaciones a los elementos C, H, O, N, S, los cuales son los más importantes para las mezclas de combustibles. De manera alternativa, Hepbasli [8] reportó que para estructuras complicadas como la biomasa, la exergía química puede ser estimada a partir de su composición elemental de acuerdo a la Ecuación 5.

$$\epsilon_{Ch} = 4.1868 \left\{ \begin{array}{l} 8177.79[C] + 5.25[N] + 27,892.63[H] - 3173.66[O] \\ + 0.15[O](7837.677[C] + 33,888.889[H] - 4236.1[O]) \end{array} \right\} \quad (5)$$

La exergía estándar de muchos compuestos está disponible en la literatura [10, 11]. Cuando no puede ser hallada, ésta puede ser calculada para cualquier sustancia pura utilizando su energía libre de Gibbs de formación [12].

### Selección de los Procesos

Muchas configuraciones han sido propuestas para el proceso de producción de etanol a partir de material lignocelulósico, las cuales incluyen las etapas de pretratamiento, hidrólisis y fermentación [13, 14, 15]. En este trabajo, como primer paso fueron seleccionadas dos rutas tecnológicas, para evaluar la producción de biocombustibles de segunda generación, basada en la estimación de los efectos de parámetros como rendimiento, condiciones de operación, consumo energético, disponibilidad de la tecnología e impacto ambiental.

Existen una gran cantidad de métodos de pretratamientos con ventajas y desventajas. La selección de un pretratamiento tiene grandes influencias en el costo y desempeño de las etapas posteriores de hidrólisis y fermentación, de esta manera este paso resulta muy significativo. En este trabajo, se realizó una evaluación cualitativa de los efectos de los parámetros mencionados anteriormente, para cada uno de los pretratamientos con base en la metodología propuesta por Mosier et al. [16], e información reportada en la literatura [17-20]. Como resultado, se seleccionaron las tecnologías de explosión de vapor y organosolv, como etapas de pretratamiento de bagazo de caña.

De igual manera, las tecnologías de hidrólisis enzimática fueron analizadas y comparadas. Se evaluaron las tecnologías de hidrólisis y fermentación separadas (SHF, por sus siglas en inglés), sacarificación y co-fermentación simultáneas (SSCF, por sus siglas en inglés), y sacarificación y fermentación simultáneas (SSF, por sus siglas en inglés), esta última fue seleccionada de acuerdo a lo reportado por Hamelinck et al. [21], e información de literatura [22-24].

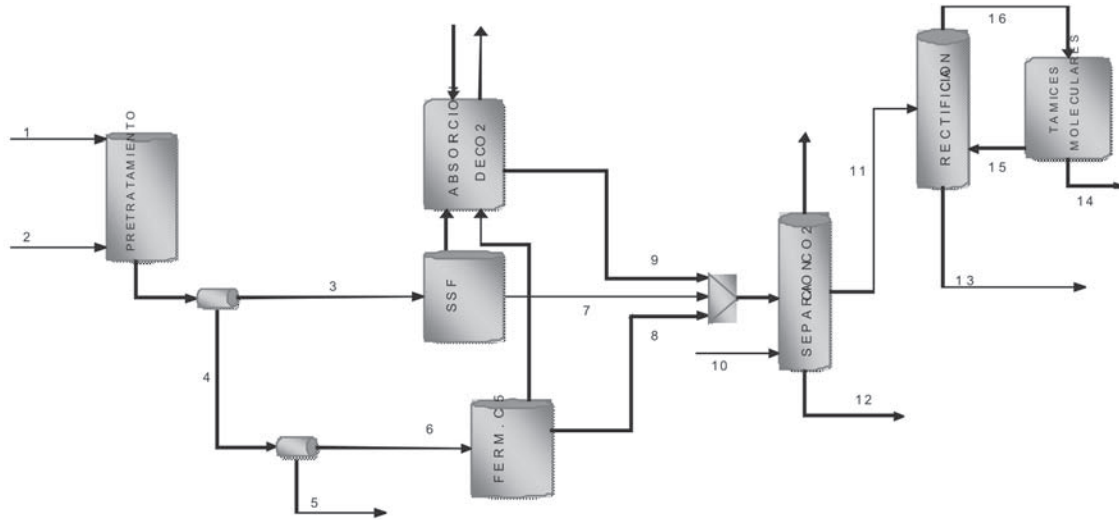
Basado en la selección de las tecnologías para las principales etapas, fueron diseñadas y simuladas dos rutas de producción de biocombustibles de segunda generación usando la herramienta ASPEN-HYSYS® y otro software desarrollado por los autores (Fig. 1).

### Descripción de los procesos

Los casos de estudio seleccionados para la producción de etanol de segunda generación fueron divididos en las etapas descritas a continuación para identificar las irreversibilidades en cada una.

*Caso 1.* El bagazo [fracción másica: celulosa = 23 %, hemicelulosa = 11 %, lignina = 13.5 %, cenizas = 2.25 % and agua

Figura 1. Diagrama general del proceso de producción de bioetanol de segunda generación.



= 50 %) fue pretratado con explosión de vapor; en este método, el bagazo fue tratado con vapor saturado a alta presión (493 K – 23,2 bar) y luego la presión fue rápidamente reducida. El proceso causa una degradación de hemicelulosa del 60 % y una transformación de lignina del 80 % debido a su alta temperatura, así se incrementa el potencial de hidrólisis de celulosa. La biomasa pretratada fue enviada a un proceso de SSF (rendimiento 85 %) usando *S. cerevisiae*. El SSF operó a 305 K y un tiempo de residencia de 3 días. El rendimiento de fermentación fue de 85 %. El CO<sub>2</sub> obtenido en la etapa de fermentación fue enviado a

una torre de absorción. El etanol obtenido en la etapa de fermentación fue concentrado a 94 %. Con el objetivo de remover el agua restante y obtener etanol anhidro, fueron utilizados tamices moleculares en la etapa de deshidratación. Las principales composiciones y parámetros de operación son mostrados en la Tabla 1.

Caso 2. La biomasa lignocelulósica [fracción másica: celulosa = 23 %, hemicelulosa= 11 %, lignina = 13.5 %, cenizas = 2.25 % and agua = 50 %] fue pretratado con solución organosolv [etanol = 34 % y agua = 66 % - 458 K]. La celulosa

Tabla 1. Descripción de las principales corrientes - Caso 1.

	1	2	3	4	10	12	13	14
Flujo másico (kg/h)	50,000	50,000	81,970	69,250	28,000	144,000	7862	6704
Temperatura (K)	303	493	305.81	323	373	372.91	372.91	323
Presión (bar)	1.013	23.200	1.013	1.683	1.013	1.010	1.010	1.010
Etanol	0	0	0	0	0	0	0.006	0.996
Agua	0.5	1	0.799	0.871	1	0.947	0.994	0.004
Glucosa	0	0	0	0	0	0.006	0	0
Xilosa	0	0	0.006	0.043	0	0.006	0	0
Celulosa	0.230	0	0.140	0	0	0.008	0	0
Hemicelulosa	0.110	0	0.025	0	0	0.014	0	0
Lignina	0.135	0	0.012	0.083	0	0	0	0
Cenizas	0.025	0	0.015	0.001	0	0.009	0	0

fue enviada a SSF (rendimiento de hidrólisis de 85%, 305 K) usando *S. cerevisiae*. El rendimiento de la fermentación fue de 85%. El CO<sub>2</sub> obtenido en la etapa de fermentación fue enviado a una torre de absorción. El etanol obtenido en la etapa de fermentación fue concentrado a 94 %. Con el objetivo de remover el agua restante y obtener etanol anhidro, fueron utilizados tamices moleculares en la etapa de deshidratación. Las principales composiciones y parámetros de operación son mostrados en la Tabla 2.

### Presentación y análisis de resultados

Utilizando las ecuaciones (1-5), la exergía fue calculada para todas las corrientes de los procesos. La temperatura de referencia fue 25 °C, y la exergía Química de las cenizas no fue considerada. La exergía química específica para diferentes compuestos involucrados en los procesos es mostrada en la Tabla 3, basada en los valores reportados por Szargut et al. [6] y la aplicación de la Ecuación 5. Estos valores fueron usados para calcular la exergía química del material en diferentes puntos del proceso.

Los resultados obtenidos luego de la aplicación de la metodología de análisis exergético son mostrados a continuación. Los flujos exergéticos de las principales corrientes para cada caso, junto con los flujos netos de irreversibilidades y la eficiencia de los procesos son mostrados en la Tabla 4.

En este trabajo fueron calculadas la generación de irreversibilidades y las eficiencias exergéticas para cada caso (Tabla 5). Las mayores eficiencias exergéticas y termodinámicas

fueron observadas en el caso 1. Para este caso, se observó una mayor irreversibilidad en la etapa de sacarificación y fermentación simultáneas. Se observó que cuando se selecciona la tecnología de explosión de vapor seguida de SSF para este tipo de material, las etapas de hidrólisis y fermentación requieren mayores modificaciones tecnológicas. En el caso 2, se observó una menor eficiencia exergética en la etapa de pretratamiento con solvente orgánico y en esta etapa se requieren mayores modificaciones tecnológicas de acuerdo a los resultados del análisis exergético.

La sostenibilidad de una fuente de combustibles puede ser expresada con el Índice de Sostenibilidad (SI) como el inverso de la relación entre la exergía destruida y la exergía que ingresa al sistema [25]. Así, el índice de sostenibilidad permite el análisis de las relaciones entre el impacto ambiental y la sostenibilidad frente a la eficiencia exergía aplicada indirectamente a los sistemas usando fuentes de energía renovables. En este estudio, el caso 1 obtuvo un índice de sostenibilidad mayor, por esta razón, se pueden anticipar menores impactos ambientales que los esperados en el segundo caso, cuyo índice de sostenibilidad es considerablemente más bajo. Para este caso, integración másica del proceso mediante la recirculación de una fracción del etanol obtenido a la etapa de pretratamiento podría representar incrementos en la sostenibilidad del proceso.

Los principios termodinámicos pueden ser usados para diseñar y mejorar los procesos, especialmente los relacionados con la producción de biocombustibles de segunda generación, los cuales requieren mayores investigaciones en diferentes etapas de proceso para alcanzar un desa-

**Tabla 2.** Descripción de las principales corrientes - Caso 2.

	1	2	3	4	10	12	13	14
Flujo másico (kg/h)	50,000	87,160	27,670	38,710	24,000	129600	6641	7222
Temperatura (K)	303	352	372.77	372.77	373	372.91	372.90	323
Presión (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.01	1.01	1.01
Etanol	0	0.34	0.0004	0.001	0	0	0.0001	0.997
Agua	0.50	0.66	0.364	0.796	1	0.941	0.999	0.002
Glucosa	0	0	0	0	0	0.007	0	0
Xilosa	0	0	0.033	0.072	0	0.010	0	0
Celulosa	0.23	0	0.416	0	0	0.0008	0	0
Hemicelulosa	0.11	0	0.082	0	0	0.017	0	0
Lignina	0.135	0	0.060	0.131	0	0.012	0	0
Cenizas	0.025	0	0.045	0	0	0.009	0	0

Tabla 3. Exergía específica para diferentes compuestos

Componente	Exergía química específica (MJ/kg)	Componente	Exergía química específica (MJ/kg)
Etanol	27.154	Xilosa	12.224
Agua (l)	0.050	Celulosa	16.96
Agua (g)	0.527	Hemicelulosa	14.595
CO <sub>2</sub>	0.434	Lignina	28.161
Glucosa	15.504	Bagazo de caña	18.879

Tabla 4. Flujos Exergéticos de las principales corrientes (MJ/h)

Corriente	1	2	3	4	10	12	13	14
Caso 1	466,649	26,350	261,525	201,278	14,756	79,736	1607.6	181,313
Caso 2	466,649	807,568	287,056	179,466	12,720	113,715	349.75	195,518
Irreversibilidades (MJ/h) y Eficiencia por etapas (%)								
	Caso 1			Caso 2				
Etapas	Irr.	Eficiencia Exergía	Eficiencia Energía	Irr.	Eficiencia Exergía	Eficiencia Energía		
Pretratamiento	15,067	96.94	83.34	294,405	76.90	51.75		
SSF +Fermentación de Pentosas	100,363	78.48	73.72	166,596	62.82	66.48		
Separación de CO <sub>2</sub>	41,122	86.47	70.13	187,304	62.29	58.80		
Rectificación + Deshidratación	599.9	99.67	85.62	97,616	67.46	57.46		

Tabla 5. Comparación de los casos simulados

Caso	Eficiencia Exergética (%)	Eficiencia Energética (%)	Irreversibilidades (MJ/h)	Indice de Sostenibilidad (SI)
1	89.15	74.75	157,153.77	9.21
2	70.40	59.77	745,923.02	3.38

rollo sostenible de esta industria. Para esto es necesario comprender mejor el role del concepto de exergía y la utilidad de esta en la evaluación de impactos ambientales y sostenibilidad de dichos procesos. La exergía tiene un papel significativo en la evaluación e incremento del uso de tecnologías y energías sostenibles. En este sentido, cuando evaluamos la eficiencia exergética de un proceso podemos deducir que a mayores eficiencias, se reducen los impactos ambientales por disminución de las pérdidas de exergía,

como las asociadas a residuos del proceso. Así, cuando se comprende adecuadamente la relación de los resultados del análisis respecto al impacto ambiental, se pueden encontrar soluciones para mejorar el proceso, disminuir sus impactos e incrementar su sostenibilidad. Las tecnologías de producción de biocombustibles de segunda generación requieren aún mejoras tecnológicas en las etapas de hidrólisis que permita implementar un proceso sostenible, estas mejoras pueden estar relacionadas a la necesidad de

tecnologías de integración de procesos que disminuya los requerimientos energéticos del proceso al tiempo que integra las corrientes másicas para reducir los impactos ambientales generados por los residuos.

La industria de los biocombustibles en Colombia se encuentra en una etapa de crecimiento; sin embargo para alcanzar el desarrollo sostenible de esta industria, es necesaria la introducción de tecnologías de segunda generación que permitan un mayor aprovechamiento de los residuos sólidos de procesos como el bagazo de caña. Estos residuos poseen un alto potencial de producción de biocombustibles, y su uso reduce los impactos ambientales de la industria actual, al tiempo que se mejoran la capacidad de producción. Las tecnologías evaluadas pueden ser implementadas en la industria colombiana si se realiza un estudio previo de integración de procesos, que permita incrementar las eficiencias globales y aumente el índice de sostenibilidad de los procesos. Una apropiada selección y evaluación de tecnologías de pretratamiento e hidrólisis representan un primer paso en el diseño e implementación de este proceso a escala industrial que permita fortalecer y consolidar la industria de los biocombustibles a nivel nacional.

### Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo fue aplicado el concepto de análisis exergético como herramienta de evaluación de dos esquemas de producción de biocombustibles de segunda generación a partir de bagazo de caña. Con base en los resultados, se observó una mayor eficiencia exergética y energética para el caso 1, en el cual se utilizó explosión de vapor como método de pretratamiento. Sin embargo, se evidenció la necesidad de mejoras tecnológicas para diferentes etapas del proceso por lo cual se sugiere el diseño de redes de intercambio y metodologías de integración de proceso para alcanzar mayores índices de sostenibilidad de esta industria.

La evaluación realizada para las dos rutas tecnológicas seleccionadas, representa un paso inicial en el análisis global de sostenibilidad de esta industria. Para una determinación confiable sobre cuales rutas tecnológicas podrían ser implementadas con altos índices de sostenibilidad, es necesario realizar una detallada aplicación del análisis exergético a todas las etapas de producción de biocombustibles de segunda generación utilizando diferentes esquemas de producción; lo cual brindaría bases significativas para determinar si el consumo energético del proceso es menor a la energía contenida en el biocombustible producido, justificando su producción y verificando la sostenibilidad de estas tecnologías usando material lignocelulósico.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología "Francisco Jose de Caldas" (COLCIENCIAS), Contrato No 336-2007 "Optimización del proceso de producción conjunta (azúcar-alcohol) y Desarrollo de Nuevos procesos de producción de bioetanol"; y al Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED), Proyecto 306RTO279 "Nuevas tecnologías de producción de biocombustibles" UNESCO código: 330303, 332205, 530603, 330999.

### Bibliografía

- [1]. Dincer, I. & Rosen, M. A., (2007) *Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development*. Book. Ed. Elsevier.
- [2]. Kanoglu, M., Dincer, I., Cengel, Y.A., (2008). "Exergy for better environment and sustainability". *Environ Dev Sustain* doi: 10.1007/s10668-008-9162-3.
- [3]. Yang, L., Hu, Sh., Chen, D., Zhang, D. (2006). "Exergy analysis on eco-industrial systems. *Science in China" Series B Chemistry* 49(3): 281-288.
- [4]. Wall, G. (1988) "Exergy flows in industrial processes". *Energy*, 13(2):197-208.
- [5]. Sorin, M., Lambert, J., Paris, J. (1998) "Exergy flows analysis in chemical reactors" *Trans IChemE* 76(A): 389-395.
- [6]. Szargut, J., Morris, D.R., Steward, F.R. (1988). *Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes*. New York: Hemisphere Publishing Corporation.
- [7]. Ptasiński, K.J., Prins, M.J., Pierik, A. (2007) "Exergetic evaluation of biomass gasification" *Energy*, 32: 568-574.
- [8]. Hepbasli, A. (2008) "A key review on exergetic analysis and assessment of renewable energy resources for a sustainable future". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 593-661.
- [9]. Govin, O.V., Diky, V.V., Kabo, G.J., Blokhin, A.V. (2000). "Evaluation of the chemical exergy of fuels and petroleum fractions". *J. Therm. Anal. Ca.*, 62: 123-133.
- [10]. Utlu, Z. & Hepbasli, A. (2008). "Energetic and exergetic assessment of the industrial sector at varying dead (reference) state temperatures: A review with an illustrative example". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 1277-1301.

- [11]. Ayres, R.U. & Ayres, W. (1999) *Accounting for resources 2: the life cycle of materials*. Cheltenham, UK and Lyme MA: Edward Elgar.
- [12]. Ayres, R.U., Ayres, L.W., Masini, A. (2006) "An application of exergy accounting to five basic metal industries". *Sustainable Metals Management*, Chapter 6: 141-194.
- [13]. Rossell, C.E.V., Lahr Filho, D., Hilst, A.G.P., Leal, M.R.L.V. (2005) "Saccharification of sugarcane bagasse for ethanol production using the Organosolv process". *Int Sugar J*, 107: 192-195.
- [14]. Von Sivers, M. & Zacchi, G.A. (1995) "Techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine". *Biores Technol*, 51: 43-52.
- [15]. Tolan, J.S. (2002) "Iogen's process for producing ethanol from cellulosic biomass". *Clean Technol and Environ Policy*, 3: 339-345.
- [16]. Mosier, N., Wyman, C.E., Dale, B.E., Elander, R.T., Holtzapple, M. Ladisch, M.R., Lee. Y.Y. (2005). "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass". *Biores Technol*, 96: 673-686.
- [17]. Cara, C., Ruiz, E., Ballesteros, I, Negro, M.J., Castro, E.(2006). "Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification". *Process Biochem*, 41: 423-429.
- [18]. Berlin, A., Balakshin, M., Gilkes, N., Kadla, J., Maximenko, V., Kubo, S., Saddler, J. (2006) "Inhibition of cellulase, xylanase and  $\beta$ -glucosidase activities by softwood lignin preparations". *J Biotech*, 125:198-209.
- [19]. Xu, F., Sun, J.X., Liu, C.F., Sun, R.C. (2006). "Comparative study of alkali- and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse". *Carbohydrate Research*, 341: 253-261.
- [20]. Kim, S. & Holtzapple, M.T. (2005) "Lime pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover". *Bioresour Technol*, 96: 1994-2006.
- [21]. Hamelinck, C.N., Hooijdonk G.V., Faaij, A. (2005). "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term". *Biomass and Bioenergy*, 28: 384-410.
- [22]. Oh, K.K., Kim, S.W., Jeong, Y.S., Hong. S.I. (2000) "Bioconversion of Cellulose into Ethanol by Nonisothermal Simultaneous Saccharification and Fermentation". *App Biochem Biotechnol*, 89: 15-30.
- [23]. Rudolf, A., Baudel, H., Zacchi, G., Hahn-Hagerdal, B., Liden, G. (2008) "Simultaneous Saccharification and Fermentation of Steam-Pretreated Bagasse Using *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400 and *Pichia stipitis* CBS6054". *Biotechnol Bioeng*, 99(4): 783-790.
- [24]. Shao, X., Lynd, L., Wyman, C., Bakker, A. (2009) "Kinetic Modeling of Cellulosic Biomass to Ethanol Via Simultaneous Saccharification and Fermentation: Part I. Accommodation of Intermittent Feeding and Analysis of Staged Reactors". *Biotechnol Bioeng*, 102(1): 59-65.
- [25]. Rosen, M.A., Dincer, I., Kanoglu, M. (2008). "Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact". *Energy Policy*, 36: 128-137.