

Artigo

Aplicação da Propriedade Termodinâmica Exergia na Avaliação de Processos de Produção de Etanol Lignocelulósico: Uma Revisão

Silva, S. R.;* Niquini, G. R.; Turetta, L. F; Costa, A. O. S

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), 1263-1279. Data de publicação na Web: 06 de setembro de 2018

<http://rvq.sbg.org.br>

Application of Thermodynamic Property Exergy in the Evaluation of a Processes of Production of Lignocellulosic Ethanol: A Review

Abstract: The ethanol production process employing lignocellulosic material (second generation ethanol – 2G) is one of the remarkable proposals for the worldwide energetic security. Currently, there is a significant technical-scientific effort in order to obtain sustainable alternative routes for the production of 2G ethanol. The thermodynamic property exergy can be applied for the execution of the energetic analysis of this type of system. The analysis of the exergetic content indicates the economic value associated to the process, since it is characterized as the potential to execute work. In this sense, the exergetic analysis is applied to evaluate alternative technologies for the sustainable development, being a resource of increasing use in the literature. However, there is still a reduced amount of review articles, particularly in Brazilian literature, destined to present the application of this type of analysis to 2G ethanol production. Therefore, this article aims to exhibit some fundamental concepts about this technique, as well as indicators and analysis methods based on exergy. Besides that, applications of the technique to 2G ethanol production processes are presented, in order to highlight the applicability of the thermodynamic evaluation, exergetic analyses and methods and main diagnoses obtained by means of this technique.

Keywords: Thermodynamics; Exergetic analysis; Lignocellulosic Ethanol; Sustainability.

Resumo

O processo de produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos (etanol de segunda geração - 2G) é uma das propostas de destaque para a segurança energética mundial. Atualmente, há um grande esforço técnico-científico a fim de se obter rotas alternativas sustentáveis para a produção de etanol 2G. A propriedade termodinâmica exergia pode ser usada para a realização da análise energética deste tipo de sistema. Por se caracterizar como o potencial de realização de trabalho, a análise do conteúdo exergético indica um valor econômico associado ao processo. Nesse sentido, a análise exergética tem se mostrado uma ferramenta de crescente uso na literatura na avaliação de tecnologias alternativas para o desenvolvimento sustentável. Contudo, observa-se um volume reduzido de documentos de revisão, principalmente na literatura nacional, destinados a apresentar aplicações da técnica em processos de produção de etanol 2G. Assim, este artigo tem como objetivo elencar alguns conceitos fundamentais sobre a técnica, bem como indicadores e métodos de análise baseados em exergia. Além disso, são apresentadas aplicações da técnica em processos de produção de etanol 2G a fim de destacar a aplicabilidade da avaliação termodinâmica, análises e métodos exergéticos empregados e principais diagnósticos obtidos por meio da técnica.

Palavras-chave: Termodinâmica; Exergia; Etanol lignocelulósico; Sustentabilidade.

* Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Campus Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG - Brasil.

✉ suzireiss@hotmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180087](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180087)

Aplicação da Propriedade Termodinâmica Exergia na Avaliação de Processos de Produção de Etanol Lignocelulósico: Uma Revisão

Suzimara R. Silva,* Gabriela R. Niquini, Leticia F. Turetta, Andréa O. S. Costa

Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Campus Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG - Brasil.

* suzireiss@hotmail.com

Recebido em 06 de março de 2018. Aceito para publicação em 16 de agosto de 2018

1. Introdução
2. Exergia
 - 2.1. Balanço de exergia
 - 2.2. Componentes exergéticos
3. Análise de Desempenho Baseada em Exergia
4. Aplicações de Análise Exergética na Produção de Etanol Lignocelulósico
5. Conclusão

1. Introdução

A crescente demanda por fontes de energia, o aumento da emissão de gases do efeito estufa na atmosfera e o rápido esgotamento das fontes não renováveis têm estimulado o processamento de recursos renováveis.¹ Dentre os vários biocombustíveis, o etanol vem se destacando como foco de produções técnico-científicas.²⁻⁷

No entanto, nos últimos anos, sua forma de produção convencional, a partir de recursos alimentícios (etanol de primeira geração - etanol 1G), passou a sofrer fortes críticas. Alegam-se possíveis danos à segurança alimentar decorrentes da

competição pelo uso da terra para a produção de recursos alimentícios destinados à geração de energia (p.ex.: redução de oferta dos produtos alimentícios, com consequente aumento de preços).⁸ Dentre as soluções propostas, tem-se o uso de biomassa lignocelulósica (p.ex.: bagaço de cana-de-açúcar, palha e capim-elefante) para a produção de etanol 2G, em substituição aos recursos alimentícios.⁹⁻¹⁴

A conversão bioquímica de matérias-primas lignocelulósicas em etanol 2G consiste em três etapas principais: pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação. No entanto, a maioria das tecnologias propostas esbarra em dificuldades técnicas ou econômicas. O principal desafio do uso destes substratos deve-se à natureza recalcitrante da

biomassa lignocelulósica.¹ Estes substratos encontram-se na forma de polímeros (celulose e hemicelulose) e são recobertos por uma macromolécula (lignina), formando a microfibrila celulósica. Devido à sua interação inter-molecular e completa ausência de água na estrutura da microfibrila, a celulose apresenta estrutura bastante recalcitrante, difícil de ser desestruturada e convertida em monossacarídeos fermentescíveis.¹¹

Como consequência, as configurações propostas para o processamento de etanol 2G incorporam etapas adicionais de pré-tratamento e hidrólise enzimática que, geralmente, envolvem o consumo de produtos químicos e recursos não renováveis consideráveis.¹⁵

Nesse contexto, métricas de diagnóstico de eficiência de conversão energética se fazem necessárias na investigação de rotas alternativas de produção de biocombustíveis. Durante as últimas décadas, constata-se um grande interesse científico pela análise envolvendo indicadores termodinâmicos no contexto do etanol 2G. Tradicionalmente, a análise energética, baseada na Primeira Lei da Termodinâmica, é a abordagem utilizada para estimar o desempenho de vários processos de conversão energética.¹² No entanto, a literatura recente aponta o uso de análises baseadas na Segunda Lei da Termodinâmica como mais apropriadas quando comparada às leis de conservação de energia (Primeira Lei).^{12,16}

Neste cenário, a análise exérgica, a qual provém da combinação da Primeira e da Segunda Leis da termodinâmica, merece destaque. Tal abordagem fornece uma medida mais aproximada de como o desempenho real se compara ao ideal e identifica, mais claramente do que a análise de energia, as causas e localização das perdas termodinâmicas (irreversibilidades) e o impacto do ambiente construído no ambiente natural.¹⁷

Verifica-se um volume reduzido de documentos de revisão, principalmente na literatura nacional, relacionados à análise exérgica envolvendo tecnologias de biocombustíveis a partir de materiais

lignocelulósicos. Nesse sentido, o presente estudo propõe apresentar o cenário atual da análise exérgica aplicada ao etanol lignocelulósico, a fim de contribuir para a sua compreensão e aprimoramento como ferramenta de diagnóstico de perdas termodinâmicas e análise/otimização de processos.

2. Exergia

Os processos energéticos são descritos por duas leis fundamentais. A primeira lei, baseada no princípio da conservação da energia, diz sobre a quantidade de energia que transita no sistema por meio de fluxo de massa, transferência de calor e trabalho.¹⁸ No entanto, esta abordagem não traz informações sobre a perda de energia útil ocorrida no processo devido às irreversibilidades.

Por outro lado, a segunda lei da termodinâmica leva em consideração a parcela de entropia, incluindo irreversibilidades, envolvida nos processos. Desta forma, a energia também apresenta qualidade (relacionada ao trabalho disponível), e os processos reais ocorrem na direção do aumento da entropia e da diminuição da qualidade da energia.¹⁹

A combinação de tais leis fundamentais resulta na “exergia”, uma grandeza que representa quantitativamente a energia chamada útil, ou a capacidade de realizar trabalho.¹⁸ A aplicação dos conceitos de exergia permite que as irreversibilidades termodinâmicas sejam quantificadas como “destruição de exergia”, que é um potencial de trabalho desperdiçado.²⁰

Assim, a avaliação de desempenho exérgico de processos permite quantificar as perdas de exergia em cada etapa do processo, identificar as causas das irreversibilidades do sistema, comparar diferentes configurações de processo, selecionar condições ótimas de processo, avaliar o conteúdo exérgico dos fluxos residuais e reduzir impactos ambientais

associados ao processo.^{19, 21, 22}

2.1. Balanço de exergia

O balanço exergético provém da combinação dos princípios de conservação

$$\frac{d(m_{vc} \cdot u_{vc})}{dt} = \sum_{i=1}^e \dot{m}_i h_i - \sum_{j=1}^s \dot{m}_j h_j + \dot{Q}_0 + \dot{Q}_j + \dot{W}_{\text{útil}} - P_0 \frac{dV_{vc}}{dt} \quad (1)$$

$$\frac{d(m_{vc} \cdot s_{vc})}{dt} = \sum_{i=1}^e \dot{m}_i s_i - \sum_{j=1}^s \dot{m}_j s_j + \frac{\dot{Q}_0}{T_0} + \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{S}_{gen} \quad (2)$$

Na Equação 1, $\frac{d(m_{vc} u_{vc})}{dt}$ indica a variação de energia no volume de controle; e o número de correntes de entrada; s o número de correntes de saída; \dot{m}_i e \dot{m}_j o fluxo mássico (kg/s) das correntes de entrada e saída do volume de controle; h_i e h_j as entalpias dos fluxos que entram e saem do volume de controle (J/mol ou J/kg); \dot{Q}_0 o calor que é trocado entre o sistema e a atmosfera; \dot{Q}_j o calor que é trocado entre o sistema e um reservatório térmico (J/s); $\dot{W}_{\text{útil}}$ o trabalho útil envolvido no processo (J/s); P_0 a pressão atmosférica (Pa); e $P_0 \frac{dV_{vc}}{dt}$ é o trabalho

(massa e energia) com a entropia, conforme descrito a seguir.¹⁸ Os balanços de energia e entropia de um volume de controle, desprezando os efeitos das energias cinética e potencial, são dados pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

realizado pela atmosfera no volume de controle (J/s).

Na Equação 2, $\frac{d(m_{vc} \cdot s_{vc})}{dt}$ descreve a variação da entropia no volume de controle; s_i e s_j definem a entropia dos fluxos (J/kg.K) que entram e saem do volume de controle, respectivamente; \dot{Q}_0 a taxa de troca de calor com a atmosfera; T_0 a temperatura do ambiente; T_j a temperatura do reservatório térmico j ; e \dot{S}_{gen} a geração de entropia no volume de controle.

Multiplicando a segunda relação por T_0 e subtraindo-a da primeira, temos:

$$\frac{d(U + P_0 V - T_0 S)_{vc}}{dt} = \sum_{i=1}^e \dot{m}_i (h_i - T_0 s_i) - \sum_{j=1}^s \dot{m}_j (h_j - T_0 s_j) + \dot{Q}_j \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) + \dot{W}_{\text{útil}} - T_0 \dot{S}_{gen} \quad (3)$$

Para um processo reversível, o termo de geração de entropia, \dot{S}_{gen} , se anula. Cabe ressaltar também que o termo $T_0 \dot{S}_{gen}$ corresponde à exergia destruída (Ex_{dest}), a qual

representa o potencial de trabalho perdido.²³ Portanto, para processos reversíveis, não há destruição de exergia. Assim, considerando que o sistema opera em estado estacionário e de forma reversível, o termo correspondente ao trabalho útil, representa o máximo trabalho a ser realizado pelo sistema (Equação 4).

$$\dot{W}_{\text{útil}} = \sum_{j=1}^s \dot{m}_j (h_j - T_0 s_j) - \sum_{i=1}^e \dot{m}_i (h_i - T_0 s_i) - \dot{Q}_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \quad (4)$$

A exergia pode ser definida como o trabalho máximo ($\dot{W}_{\text{útil}}$) que pode ser extraído de um sistema ao levá-lo reversivelmente a um estado de referência (também denominado estado morto, com temperatura e pressão iguais a T_0 e P_0 , respectivamente).¹⁸

2.2. Componentes exergéticos

A exergia total de um fluxo ou de um sistema pode ser dividida em quatro componentes: exergia física, exergia química, exergia cinética e exergia potencial.²³ Na prática, os efeitos das exergias cinética e potencial, normalmente, são desconsiderados devido à magnitude insignificante quando comparados aos demais componentes. Tal consideração já foi adotada neste artigo para a definição da Equação 1.

Estudos relacionados à produção de etanol lignocelulósico empregam formas distintas de exergia, conforme apresentado na Tabela 1. Esta consideração promove a separação entre os efeitos verificados na prática. Tal abordagem é teórica. Ou ainda, na prática, os diferentes efeitos ocorrem concomitantemente. Todavia, como a exergia é uma propriedade termodinâmica, desde que sejam considerados os mesmos estados iniciais e finais, a variação desta propriedade para um dado processo independe do histórico do sistema.

Empregando a Equação 4 para um processo reversível, no qual um fluido é levado de um dado estado até um estado morto – denotado pelo índice 0 –, sem troca térmica, chega-se à definição de exergia física (Ex^{PH}) (Tabela 1).¹⁸

A exergia química de um dado componente é relacionada ao trabalho máximo (teórico) que pode ser obtido quando uma quantidade de massa desse componente pode se misturar totalmente a uma atmosfera

à temperatura e pressão padrão T_0 e P_0 .¹² Neste caso, considera-se que o equilíbrio químico já foi alcançado. Ou ainda, a cinética de reação não é considerada neste termo. Na Tabela 1, é apresentada a equação para o cálculo da exergia química de uma mistura. Do ponto de vista termodinâmico, a mistura é um processo real irreversível que é acompanhado pela produção de entropia e perda de exergia.²⁴ Portanto, a exergia química de uma mistura (Ex^{CH}) é menor do que a soma das exergias químicas dos constituintes da mistura ($\sum_{i=1}^n y_i \varepsilon_i^0$), uma vez que o termo associado à energia livre da mistura ($RT_0 \sum_{i=1}^n y_i \cdot \ln y_i$) é sempre negativo (Tabela 1).²⁴

Normalmente, a exergia química dos compostos orgânicos relacionada à biomassa é estimada a partir de suas composições elementares, por meio de correlações empíricas, como proposto por SONG et al.²⁵

A exergias de pressão (Ex^P) e calor (Ex^Q) devem-se à adição de uma corrente de pressão diferente de P_0 e à adição (ou retirada) de calor do sistema, respectivamente (Tabela 1).^{15,26} A adição de calor pode ser decorrente inclusive de energia liberada ou consumida pelas reações químicas que ocorrem no meio.

Os organismos vivos carregam uma quantidade notável de energia de trabalho sob a forma de informação genética, em comparação aos constituintes não vivos. Essa informação genética é muitas vezes ignorada no conceito de exergia convencional.²⁷ Dadak et al.¹² abordaram o conceito de eco-exergia dedicado à avaliação de um sistema de produção de biocombustível. Na Tabela 1, é apresentada a equação utilizada neste estudo para o cômputo do conteúdo da eco-exergia dos micro-organismos (φ), na qual verifica-se a incorporação da informação genética à exergia química dos micro-organismos (Ex_{MO}) por meio dos parâmetros NN e NRG (número de nucleotídeos e número de genes repetidos, respectivamente).

Tabela 1. Formas de exergia aplicadas em estudos sobre a produção de etanol lignocelulósico e suas respectivas formulações

Forma de exergia	Fórmula	Significado
Exergia física ^{19,21}	$Ex^{PH} = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$	Exergia associada aos diferenciais de pressão ou temperatura para uma substância pura.
Exergia química ^{9,10}	$Ex^{CH} = n \left(\sum_{i=1}^k y_i \varepsilon_i^0 + RT_0 \sum_{i=1}^k y_i \cdot \ln y_i \right)$	Exergia química de uma mistura.
Exergia do calor ⁹	$Ex^Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$	Exergia fornecida ao sistema devido à adição de calor.
Exergia da pressão ¹⁹	$Ex^P = nRT_0 \ln P/P_0$	Exergia devido à adição de uma corrente de pressão diferente de P_0 .
Eco-exergia ^{6,19}	$\varphi = RT_0 Ex_{Mo} (7,34 \times 10^5 + \ln 20^{NN(1-NRG)/3})$	Exergia carregada no genoma de um ser vivo.

3. Análise de Desempenho Baseada em Exergia

Na literatura, são abordados vários métodos de avaliação do desempenho da produção de etanol lignocelulósico, conforme apresentado na Tabela 2. Dentre eles, a eficiência exergética (ψ) é o indicador termodinâmico mais aplicado nas análises de eficiência de processos, a qual refere-se à razão entre a exergia da saída (Ex_s) e a exergia da entrada (Ex_e) (Tabela 2). Uma outra definição de eficiência exergética, denominada por eficiência exergética racional (ϕ), tem sido aplicada para avaliar a proporção do conteúdo de exergia de produtos de interesse econômico ($Ex_{prod,úteis}$) sobre a entrada de exergia total (Ex_e) (Tabela 2).^{16,28}

A análise exergética também pode ser usada para avaliar as perdas termodinâmicas em cada unidade de processo do sistema, com base no balanço exergético (Tabela 2). Os termos referentes ao fluxo residual ($\sum_s Ex, resid$) e a destruição de exergia (I),

devido às irreversibilidades internas, representam a perda de exergia total do processo.¹⁰

O desempenho termodinâmico do processo também pode ser avaliado por meio do índice de produtividade exergética (Ψ), o qual considera a exergia dos produtos formados (Ex_{prod}) e a quantidade de exergia destruída (Ex_{des}) (Tabela 2).

No desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de conversão energética a partir de recursos renováveis, além da eficiência termodinâmica do processo, são também considerados aspectos ambientais e econômicos como estratégia de ampliar a eficácia da identificação de tecnologias sustentáveis. Nesse sentido, a análise exergética tem se mostrado uma métrica eficiente na avaliação da sustentabilidade de processos de conversão dos recursos naturais em energia.²⁰⁻²² Os vínculos entre exergia e sustentabilidade são discutidos de forma minuciosa por Dincer e Rosen.²⁹

Nem todos os processos de produção de biocombustíveis são sustentáveis.¹⁴ A sustentabilidade das rotas para a produção de

etanol pode ser avaliada por meio do índice de desempenho de renovabilidade (λ) (Tabela 2).²⁰ O índice leva em consideração a relação entre a exergia dos produtos/subprodutos ($Ex_{prod/sub}$) e as exergias não renováveis (fóssil) utilizadas (Ex_{NR}), a exergia de desativação dos resíduos (Ex_{DE} – exergia requerida para o tratamento dos resíduos gerados), a exergia das emissões/resíduos (Ex_{resid}) e a exergia destruída (I – irreversibilidade total do processo), conforme apresentado na Tabela 2.

O índice de sustentabilidade termodinâmica (IST) foi utilizado para indicar como a eficiência exérgica afeta o desenvolvimento sustentável de biorrefinarias, por meio da relação entre a exergia de entrada (Ex_e) e a exergia destruída (Ex_{des}) (Tabela 2).²²

Com base nos conceitos termoeconômicos, Palacios-Bereche *et al.*³⁰ aplicaram a análise exérgica de custos para investigar a viabilidade de integração de uma planta de etanol 2G a uma convencional (Tabela 2).

Várias metodologias baseadas em exergia foram propostas na literatura para a avaliação da sustentabilidade de processos e/ou sistemas. Na Tabela 3, são apresentados alguns métodos aplicados à processos de

produção de etanol 2G. A análise do consumo cumulativo de exergia (CExC) permite estender a análise exérgica para todos os processos de uma cadeia produtiva.²⁴ Contudo, este método ignora a contribuição de insumos ecológicos necessários para os processos/produtos que estão sendo analisados.³¹ Uma das análises propostas para superar as limitações do CExC é o método ECEC (consumo de exergia ecológico cumulativo), o qual avalia a exergia nas etapas industriais e ecológicas de uma cadeia de produção (Tabela 3).^{31,32} Esta metodologia foi discutida de forma minuciosa por Hau e Bakshi³¹.

A avaliação de impactos ambientais associados ao ciclo de vida dos produtos/processos também tem sido analisada através da ACVEx (análise do ciclo de vida exérgico) (Tabela 3). Este método consiste na integração do conceito de exergia ao método de ACV (análise do ciclo de vida) - ferramenta analítica de gestão ambiental utilizada para identificar, quantificar e diminuir o impacto ambiental de um produto/sistema.²² Por fim, o método TCEXL (perda total de exergia cumulativa) baseia-se no cálculo das perdas de exergia e leva em consideração todas as perdas exérgicas causadas por um sistema tecnológico durante seu ciclo de vida (Tabela 3).³³

Tabela 2. Indicadores exergeticos aplicados em estudos sobre a produção de etanol lignocelulósico e suas formulações

Indicador	Fórmula	Significado
Eficiência exergetica ^{10,15,28}	$\psi = \frac{Ex_s}{Ex_e}$	Razão entre a exergia da saída e a exergia da entrada.
Eficiência exergetica racional ^{16, 28}	$\phi = \frac{Ex_{prod,úteis}}{Ex_e}$	Razão entre a exergia dos produtos de interesse e a exergia da entrada.
Perdas termodinâmicas ¹⁰	$\sum_e Ex = \sum_s Ex,prod + \sum_s Ex,resíd + I$	Perdas termodinâmicas associadas às irreversibilidades e geração de resíduos.
Índice de produtividade exergetica ¹⁶	$\Psi = \frac{Ex_{prod}}{Ex_{des}}$	Razão entre a exergia dos produtos e a exergia destruída.
Renovabilidade ²⁰	$\lambda = \frac{\sum_i (Ex_{prod/sub})_i}{\sum_j (Ex_{NR})_j + \sum_k (Ex_{DE})_k + \sum_l (Ex_{resíd})_l + I}$	Considera o consumo de exergia fóssil e as irreversibilidades do processo.
Índice de sustentabilidade termodinâmica ²²	$IST = \frac{Ex_e}{Ex_{des}}$	Relação entre impacto ambiental e sustentabilidade.
Custo exergetico ²⁸	$Exc = kc \cdot Ex$	Energia necessária para produzir uma corrente com exergia Ex.

Tabela 3. Métodos exerгéticos aplicados na avaliação da sustentabilidade de processos

Método de análise	Descrição
CExC ²⁴	Refere-se à soma da exergia dos recursos naturais consumidos (combustíveis e matérias-primas não-energéticas) em todas as etapas de produção de um determinado produto, bem ou serviço. Este método calcula a exergia total necessária para produzir um produto, mas não quantifica as perdas de energia.
ECEC ³²	Extensão da análise do método CExC para incluir a contribuição da exergia consumida pelos bens e serviços ecológicos necessários para produzir os recursos naturais que contribuem para a cadeia de produtiva do produto em interesse. São exemplos de componentes de bens e serviços ecológicos comumente considerados nesta análise: energia solar, ar, água, recursos do solo, chuva, vento, minerais, sequestro de carbono e a dissipação de poluição.
ACVEx ²²	Avalia a sustentabilidade termo ambiental do sistema em estudo, por meio da investigação da destruição exerгética, eficiência exerгética e dos impactos ambientais associados a um produto ao longo do seu ciclo de vida.
TCExL ³³	Refere-se ao somatório das perdas exerгéticas causadas por um sistema tecnológico: i) perda exerгética interna causada por um sistema tecnológico durante as fases de construção, operação e desativação, ii) perda exerгética causada pela redução de suas emissões e fluxos de resíduos a um nível aceitável e, ii) perda de exergia relacionada ao uso da terra pelo sistema.

CExC: consumo cumulativo de exergia; ECEC: consumo de exergia ecológico cumulativo; ACVEx: análise do ciclo de vida exerгético; TCExL: perda total de exergia cumulativa.

4. Aplicações de Análise Exerгética na Produção de Etanol Lignocelulósico

Para o caso de tecnologias sustentáveis, como a produção de etanol 2G, os conceitos de exergia desempenham um papel significativo no entendimento de ecossistemas, uso dos recursos naturais e dos impactos ambientais. Este conceito é considerado por muitos autores como um componente chave na obtenção do desenvolvimento sustentável.¹⁹ Dentre as principais contribuições da técnica, destacam-se: i) a propriedade exergia permite comparar, em uma base comum, interações (entradas, saídas) que apresentam um significado físico bastante diferente entre si; ii) a análise

exerгética é útil para melhorar a eficiência do uso de recursos energéticos, pois quantifica os locais, tipos e magnitudes de desperdícios e perdas, possibilitando apontar melhorias para a otimização do processo produtivo;^{19,21,22} iii) a exergia química associada às emissões/resíduos frequentemente apresentam alto potencial de danos ao meio ambiente devido ao desequilíbrio com o mesmo. Portanto, melhorias na eficiência exerгética podem contribuir para a redução de impactos ambientais associado às perdas de exergia nas emissões e resíduos;^{17,29} iv) a técnica permite quantificar as emissões/rejeitos liberados para o ambiente.^{17,29}

No contexto da produção de etanol lignocelulósico, tais atributos vêm sendo

aplicados: i) no desenvolvimento e aprimoramento de rotas tecnológicas alternativas à produção de etanol 1G;^{15,34-36} ii) na análise de viabilidade de sistemas integrados (poligeração: energia, calor, etanol lignocelulósico e gás de síntese);^{10,28,37,38} iii) na otimização de variáveis de processo;^{12,16,21,26,39} iv) no desenvolvimento de novos indicadores de desempenho;^{20,33} v) na avaliação de impactos ambientais associado às

tecnologias de conversão energética.^{20,22,40} A Figura 1 apresenta de forma esquemática as rotas tecnológicas de produção de etanol abordadas neste estudo. A Figura 1 ilustra também os co-produtos, a produção de energia e vapor, bem como a integração destas rotas. Na Tabela 4, apresentam-se as análises exérgicas realizadas nos estudos avaliados, e a Tabela 5 resalta os principais resultados obtidos nesses estudos.

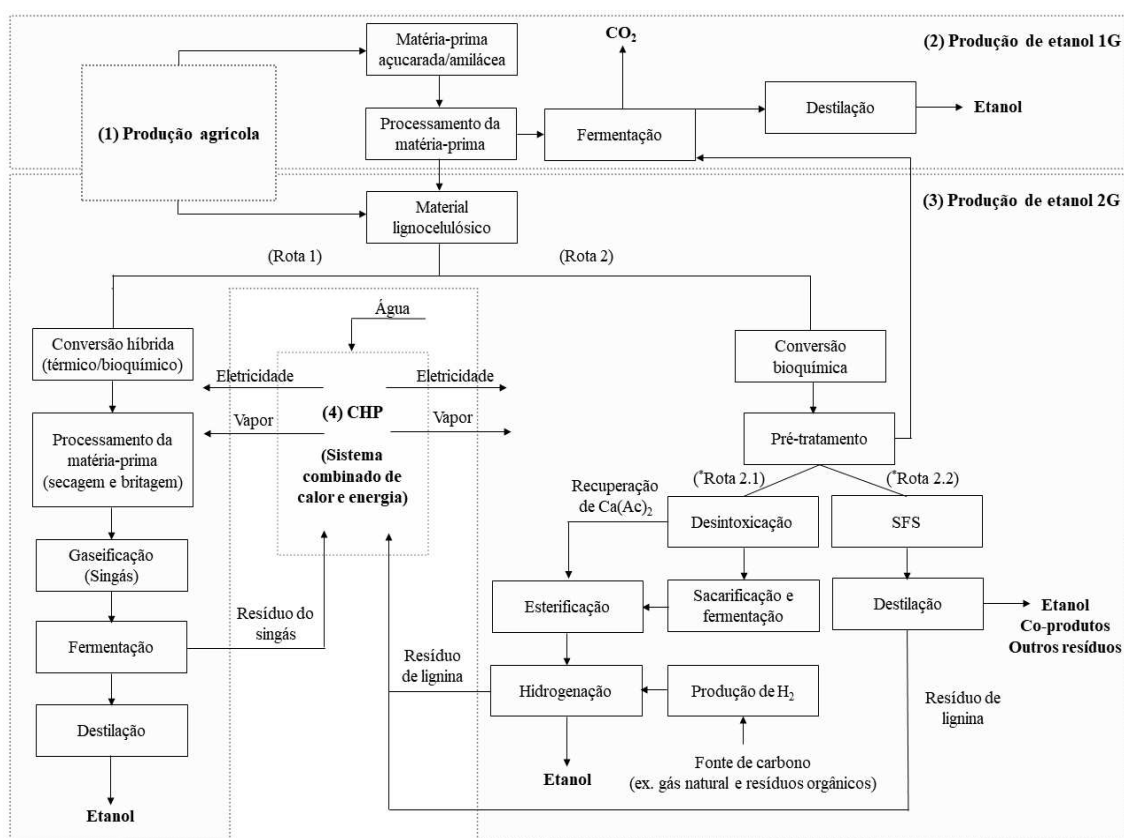


Figura 1. Esquema simplificado de rotas tecnológicas de produção de etanol, co-produtos, produção de energia e vapor, bem como suas integrações

*Rota 2.1: - Rota bioquímica não convencional de produção de etanol (HYBC: High-Yield Biochemical Process³⁶), no qual os açúcares são convertidos em ácido acético, que é esterificado e hidrogenado para produzir etanol; Rota 2.2: Rota bioquímica convencional, no qual os açúcares são convertidos diretamente em etanol; Ca(Ac)₂: Acetato de cálcio; SFS: Sacarificação e Fermentação Simultânea

A etapa de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para a produção de etanol envolve o uso intenso de produtos químicos e energia. Além disso, é um dos passos mais caros e menos tecnicamente maduros no processo de conversão energética da

biomassa. A exergia, por considerar aspectos econômicos e ambientais, é uma métrica mais apropriada para seleção de métodos de pré-tratamento quando comparado à análise do rendimento.²⁷ Nesse sentido, Ortiz e Oliveira³⁴ avaliaram diferentes tecnologias

de produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar por meio da análise exergética, conforme apresentado nas Tabelas 4 e 5.

Em um processo híbrido de produção de etanol (processo térmico e bioquímico-gaseificação/fermentação), Michailos et al.³⁵ identificaram valores de eficiência exergética e preço mínimo de venda de etanol iguais a 39 % e 0,69 \$L⁻¹, respectivamente. A etapa de fermentação, devido à baixa conversão do gás de síntese em etanol, apresentou maior contribuição para perdas de exergia (Tabelas 4 e 5).

Além disso, Michailos et al.³⁵ propuseram uma metodologia de otimização multiobjetivo (algoritmo genético), contemplando, como funções objetivo, a minimização do custo anual total e maximização da eficiência exergética. Através da otimização são identificados um conjunto de soluções ótimas, sendo a seleção da melhor solução dependente das preferências e critérios do usuário (p. ex.: econômico, ambiental ou técnico).

Sohel e Jack³⁶ aplicaram a análise exergética para um processo bioquímico não convencional de produção de etanol a partir de madeira, no qual os açúcares são convertidos em ácido acético, que é esterificado e hidrogenado para produzir etanol (Tabelas 4 e 5). Os autores identificaram ineficiência no processo de hidrogenação, devido a significativa demanda de exergia na entrada do processo. Além disso, melhorias nas etapas de geração de calor e energia podem contribuir para o aumento da eficiência do processo.

A análise energética também tem sido aplicada na avaliação da viabilidade de sistemas de poligeração para a produção de biocombustíveis, geração de energia e calor.

Jørgensen et al.³⁷ avaliaram a produção integrada de etanol lignocelulósico, calor e eletricidade. Recentemente, Liu et al.²⁸ propuseram um novo sistema de poligeração para a produção de etanol, xilose e sistema combinado de calor e energia (CHP) (Tabelas 4 e 5). Neste estudo, a eficiência exergética racional foi definida como a razão entre os principais produtos do sistema de poligeração (bioetanol, xilose e eletricidade) e a exergia total de entrada. Os resultados mostraram que melhorias tecnológicas são necessárias no sistema de CHP. Os autores sugerem a recuperação do calor para a rede de integração de calor como estratégia para a redução de perdas exergéticas nesta unidade.

A análise exergética constitui uma ferramenta valiosa para a otimização de condições de processo de produção de biocombustíveis em escala de laboratório, por considerar perspectivas de sustentabilidade e produtividade.^{21,39} Nesse sentido, Dadak et al.¹² utilizaram os conceitos de exergia no diagnóstico da pressão inicial do gás de síntese (0,8 a 1,8 atm) na produção fermentativa de etanol e acetato utilizando *Clostridium ljungdahlii* (Tabelas 4 e 5). Para tanto, foi avaliado, ao longo do tempo de reação, o efeito da pressão do gás de síntese sobre: i) a exergia do meio de cultura líquido, ii) a produção de etanol e acetato, iii) a exergia dos microorganismos, iii) a exergia destruída normalizada, sendo este, o principal indicador termodinâmico para o diagnóstico da condição ótima de pressão, segundo os autores. A análise exergética aplicada como otimização de variáveis de processos também foram empregadas por Aghbashlo et al.,^{16,26} conforme descrito nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Estudos sobre a análise exergética aplicada à produção de etanol 2G a partir de diferentes fontes de carbono

Ref.	Fonte de substrato	Objetivos	Objeto de estudo/condições operacionais
34	BCA	Avaliar diferentes tecnologias de pré-tratamento.	Tecnologias - explosão a vapor (A); organossolve (B); água quente líquida (C); explosão a vapor+água quente líquida (D).
35	Singás	Analisar a viabilidade de uma rota híbrida de produção por meio de otimização multiobjetivo (algoritmo genético) e análise exergética, financeira e ambiental.	Operações unitárias - pré-tratamento; gaseificação; condicionamento de síntese; fermentação, recuperação de etanol; utilitários.
36	Madeira	Comparar o rendimento e a eficiência exergética do HYBC com processos bioquímicos e térmicos convencionais.	Operações unitárias - manuseio de alimentação; pré-tratamento e desintoxicação; SSF; esterificação; hidrogenação; produção de calor e energia; produção de H ₂ .
37	Palha	Determinar as irreversibilidades relacionadas ao sistema de poligeração (etanol 2G integrado ao sistema CHP) em diferentes pontos de operação.	Parâmetros operacionais avaliados: carga na unidade de CHP, operação integrada versus operação separada e inclusão da produção de aquecimento urbano na instalação de etanol.
28	Espiga de milho	Determinar as irreversibilidades relacionadas ao sistema de poligeração (produção de etanol 2G, xilose e CHP)	Etapas: pré-tratamento, produção de xilose e etanol (SFS), tratamento de águas residuais e sistema de CHP.
12	Singás	Avaliar o efeito da pressão do gás de síntese na produção fermentativa de etanol e acetato utilizando <i>Clostridium ljungdahlii</i> pelo HYBC.	Biorreator com operação em batelada; tempo de fermentação: 120 h. Pressões iniciais de gás de síntese entre 0,8 e 1,8 atm; temperatura de 37 °C.
26	Singás	Avaliar o efeito de parâmetros operacionais (velocidade de agitação, vazão do líquido e vazão e composição do singás) durante a produção de bioetanol.	Biorreator de operação contínua; temperatura: 37 °C; tempo de fermentação: 2500h.
16	Glicose, frutose, sacarose MB e MC	Avaliar efeito da morfologia do fungo <i>Mucor indicus</i> , fonte de carbono e aerobicidade no processo de produção de etanol e glicerol.	Biorreator operando em batelada a uma temperatura de 32 °C.
22	Palmeiras	Avaliação da sustentabilidade de uma biorrefinaria para a co-produção de etanol 2G e compostos fenólicos.	Etapas: cultivo; preparação de biomassa; pré-tratamento organossolve; SSF; purificação de etanol; recuperação fitoquímica

BCA: Bagaço de Cana-de-açúcar; HYBC: High-Yield Biochemical Process; SFS: Sacarificação e Fermentação Simultânea; CHP: Sistema de Calor e Energia Combinados; Singás: gás de síntese; MB-Melaço de Beterraba; MC-Melaço de Cana-de-açúcar

Tabela 5. Análises exerérgica aplicadas em estudos sobre a produção de etanol 2G a partir de diferentes fontes de carbono e seus principais resultados

Ref.	Análise exerérgica	Resultados
34	Eficiência exerérgica Exergia destruída	Alta eficiência exerérgica 83-95 %. Maior taxa de irreversibilidade obtida na condição (B) devido ao consumo de exergia para recirculação de solvente.
35	Eficiência exerérgica Perda exerérgica	Eficiência exerérgica: 39 % Perdas de exergia: fermentação (41 %); gaseificação (33 %); purificação (16 %); utilitários (9 %); pré-tratamento (1 %).
36	Eficiência exerérgica	Operações unitárias com perdas exerérgicas mais significativas: produção de calor e energia (59 %); hidrogenação (9,8 %); fermentação (8 %).
37	Eficiência exerérgica Perda exerérgica	As maiores perdas exerérgicas foram identificadas nas etapas de SFS e separação. A operação integrada, a produção de aquecimento urbano e baixas cargas no sistema CHP aumentam a eficiência exerérgica.
28	Eficiência exerérgica Eficiência exerérgica racional Perda exerérgica	Eficiência exerérgica do sistema: 62,8 %. Eficiência exerérgica racional: 36,6 %. A maior irreversibilidade ocorre no sistema CHP.
12	Eficiência exerérgica Eco-exergia Exergia destruída normalizada.	A exergia de destruição global normalizada mais baixa (49.96 kJ/kJ Ac + EtOH) foi obtida na pressão de gás de síntese igual a 1,8 atm.
26	Exergia convencional Eco-exergia Índice de produtividade exerérgica	Eficiência de exergia do biorreator: 8.14-89,51 % (Exergia convencional) e 8,86-89,52 % (eco-exergia). Condições operacional ótima: índice de produtividade exerérgico: 6,82 (convencional) e 6,90 (eco-exergia) - velocidade de agitação: 450 rpm; fluxo líquido: 0,55 mL/min; vazão do singás: 8 mL/min; composição: 10 % de CO ₂ , 15 % de Ar, 20 % de H ₂ e 55 % de CO.
16	Eficiência exerérgica Eficiência exerérgica racional Índice de produtividade exerérgica	Em geral, o processo anaeróbico apresentou melhores resultados que o processo aeróbico. Os monossacarídeos apresentaram resultados superiores aos dissacarídeos.
22	ACVEx IST	Eficiência exerérgica: 59,05 %; IST: 2,44. A biorrefinaria não apresentou um ótimo desempenho termoambiental.

SFS: Sacarificação e Fermentação Simultânea; CHP: Sistema de Calor e Energia Combinados; Singás: gás de síntese

Normalmente, em estudos nos quais deseja-se investigar parâmetros de processo, são empregados somente a análise de rendimento do produto de interesse ou outros parâmetros biotecnológicos – p.ex.: concentração de compostos fermentativos e crescimento celular. No entanto, a análise isolada destes indicadores de eficiência para tecnologias de biocombustíveis pode não ser uma medida confiável de desempenho. Sohel e Jack,³⁶ ao compararem o rendimento (relação: biocombustível produzido e a

biomassa consumida) e a eficiência exerérgica do HYBC com processos bioquímicos e térmicos convencionais, constataram ausência de correlação direta entre o rendimento normalizado e eficiência termodinâmica.

A análise exerérgica foi aplicada como instrumento de avaliação ambiental associada à: i) impactos do ciclo de vida de biorrefinarias, com base no método ACVEx;²² ii) avaliação sustentabilidade das rotas para a produção de etanol, por meio do indicador

de renovabilidade (λ);²⁰ impactos atmosféricos causados pelas emissões durante o ciclo de vida do etanol, com base na exergia química.³³

5. Conclusão

Com base na revisão da literatura, destaca-se, dentre as contribuições para a melhoria no desempenho dos processos de produção de etanol 2G, o papel relevante da propriedade exergia para o desenvolvimento sustentável: a análise exérgica pode contribuir para uma redução substancial no uso de recursos naturais, na poluição ambiental, e na descarga de produtos residuais.

Além disso, é possível concluir que, no contexto tecno-científico da produção de etanol lignocelulósico: i) o alto custo envolvido na produção e os problemas ambientais durante o ciclo de vida do biocombustível são aspectos limitantes no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis;¹⁰ ii) a avaliação de desempenho, em escala laboratorial, das etapas de produção do biocombustível envolvendo as reações químicas/bioquímicas é predominantemente baseada na análise isolada de parâmetros biotecnológicos. Contudo, esta metodologia é apontada por alguns autores como uma medida não confiável de desempenho sustentável;³⁶ iii) a análise exérgica apresenta limitações no que tange à cinética dos processos, porque usualmente considera que o sistema já tenha atingido o seu equilíbrio termodinâmico. Como solução para os problemas acima mencionados, alguns autores sugerem: i) o estabelecimento de processos integrados para a produção combinada de etanol, calor e eletricidade, como estratégia de redução de custos, maior recuperação do potencial de exergia do recurso natural, redução da quantidade de resíduos produzidos no processo, minimizar o calor desperdiçado exergia;¹⁰ ii) análise exérgica das emissões de gases de efeito estufa durante o ciclo de

vida do biocombustível;^{22,40} iii) uso da análise exérgica como ferramenta de diagnóstico de variáveis e otimização de condições de processo de produção de biocombustíveis em escala de laboratório;²¹ iii) uso combinado de aspectos envolvendo desempenho exérgico e cinéticos para a identificação de condições de processo viáveis.

A realização da análise dos aspectos cinéticos do processo, especialmente a variação da concentração ao longo do tempo, em conjunto com a análise exérgica não foi encontrada na literatura pelos autores deste artigo. Tal metodologia não foi encontrada nem mesmo para a descrição de outros sistemas (caldeiras, fornos ou evaporadores por exemplo). Neste ponto é importante destacar que este tipo de análise só é possível se o estado transiente do sistema for considerado. A adoção desta consideração, portanto, inviabilizaria o emprego das equações matemáticas aqui apresentadas (os termos de acúmulo de massa, energia, entropia e exergia deveriam ser considerados nas equações). Além disso, aspectos empíricos inerentes aos processos químicos ou bioquímicos presentes no meio reacional deveriam ser previamente conhecidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) no desenvolvimento deste trabalho, por meio da concessão de bolsas de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- 1 Zheng, Y.; Zhao, J.; Xu, F.; Li, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science* **2014**, *42*, 35. [CrossRef]
- 2 Zabeed, H.; Sahu, J. N.; Suely, A.; Boyce, A. N.; Faruq, G. Bioethanol production from

- renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *71*, 475. [CrossRef]
- ³ Zabed, H.; Sahu, J. N.; Boyce, A. N.; Faruq, G. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *66*, 751. [CrossRef]
- ⁴ Khoo, H. H. Review of bio-conversion pathways of lignocellulose-to-ethanol: Sustainability assessment based on land footprint projections. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *46*, 100. [CrossRef]
- ⁵ Jiao, J.; Li, J.; Bai, Yu. Ethanol as a vehicle fuel in China: A review from the perspectives of raw material resource, vehicle, and infrastructure. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *180*, 832. [CrossRef]
- ⁶ Singh, R.; Srivastava, M.; Shukla, A. Environmental sustainability of bioethanol production from rice straw in India: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *54*, 202. [CrossRef]
- ⁷ Bensah, E. C.; Kemausuor, F. Miezah, K.; Kádar, Z. Mensah, M. African perspective on cellulosic ethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *49*, 1. [CrossRef]
- ⁸ Mota, C. J. A.; Monteiro, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. *Química Nova* **2013**, *36*, 1483. [CrossRef]
- ⁹ Grasel, F. S.; Stiehl, A. C. R.; Bernardi, L. P.; Herpich, T. L.; Behrens, M. C.; Andrade, J. B.; Schultz, J.; Mangrich, A. S. Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*). *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 4. [CrossRef]
- ¹⁰ Kang, Q.; Tan, T. Exergy and CO₂ analyses as key tools for the evaluation of bio-ethanol production. *Sustainability* **2016**, *8*, 76. [CrossRef]
- ¹¹ Batalha, L. A. R.; Han, Q.; Jameel, H.; Chang, H.; Colodette, J. L.; Gomes, F. J. B. Production of fermentable sugars from sugarcane bagasse by enzymatic hydrolysis after autohydrolysis and mechanical refining. *Bioresource Technology*, **2015**, *180*, 97. [CrossRef] [PubMed]
- ¹² Dadak, A.; Aghbashlo, M.; Tabatabaei, M.; Younesi, H.; Najafpour, G. Using exergy to analyse the sustainability of fermentative ethanol and acetate production from syngas via anaerobic bacteria (*Clostridium ljungdahlii*). *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2016**, *15*, 11. [CrossRef]
- ¹³ Santos, F. A.; de Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimarães, V. M.; Rezende, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova* **2012**, *35*, 1004. [CrossRef]
- ¹⁴ Velásquez, H. I.; Ruiz, A. A.; Oliveira, S. Ethanol production process from banana fruit and its lignocellulosic residues: Energy analysis. *Energy* **2010**, *35*, 3081. [CrossRef]
- ¹⁵ Ojeda, K.; Sánchez, E. L.; Suarez, J.; Avila, O.; Quintero, V.; El-Halwagi, M.; Kafarov, V. Application of computer-aided process engineering and exergy analysis to evaluate different routes of biofuels production from lignocellulosic biomass. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 2768. [CrossRef]
- ¹⁶ Aghbashlo, M.; Tabatabaei, M.; Karimi, K. Exergy-based sustainability assessment of ethanol production via *Mucor indicus* from fructose, glucose, sucrose, and molasses. *Energy* **2016**, *98*, 240. [CrossRef]
- ¹⁷ Kanoglu, M.; Dincer, I.; Cengel, Y. A. Exergy for better environment and sustainability. *Environment, Development and Sustainability* **2009**, *11*, 971 [CrossRef].
- ¹⁸ Wark, K. *Advanced Thermodynamics for Engineers*, McGraw-Hill Education: New York, 1995.
- ¹⁹ Dincer, I.; Cengel, Y. A. Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering. *Entropy* **2001**, *3*, 116. [CrossRef]
- ²⁰ Velásquez, H. I.; de Oliveira, S. Benjumea, P. Pellegrini, L. F. Exergo-environmental evaluation of liquid biofuel production processes. *Energy* **2013**, *54*, 97. [CrossRef]
- ²¹ Aghbashlo, M.; Tabatabaei, M.; Karimi, K.; Mohammadi, M. Effect of phosphate concentration on exergetic-based sustainability parameters of glucose fermentation by Ethanolic *Mucor indicus*.

- Sustainable Production and Consumption* **2017**, *9*, 28. [CrossRef]
- ²² Ofori-Boateng, C.; Lee, K. T. An oil palm-based biorefinery concept for cellulosic ethanol and phytochemicals production: Sustainability evaluation using exergetic life cycle assessment. *Applied Thermal Engineering* **2014**, *62*, 90. [CrossRef]
- ²³ Çengel, Y.A.; Boles, M.A. *Thermodynamics: an engineering approach*, 8a. ed., McGraw-Hill Education: New York, 2014.
- ²⁴ Ptasiński, K. *Efficiency of biomass energy: An energy approach to biofuels, power, and biorefineries*, John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, 2016.
- ²⁵ Song, G.; Xiao, J.; Shen, L. A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels. *Energy* **2012**, *40*, 164. [CrossRef]
- ²⁶ Aghbashlo, M.; Tabatabaei, M.; Dadak, A. Exergy-based performance analysis of a continuous stirred bioreactor for ethanol and acetate fermentation from syngas via Wood-Ljungdahl pathway. *Chemical Engineering Science* **2016**, *143*, 36. [CrossRef]
- ²⁷ Draganovic, V.; Jørgensen, S. E.; Boom, R.; Jonkers, J.; Riesen, G.; van der Goot, A. J. Sustainability assessment of salmonid feed using energy, classical exergy and eco-exergy analysis. *Ecological Indicators* **2013**, *34*, 277. [CrossRef]
- ²⁸ Liu, F.; Chen, G.; Yan, B.; Ma, W.; Hou, L. Exergy analysis of a new lignocellulosic biomass-based polygeneration system. *Energy* **2017**, *140*, 1087. [CrossRef]
- ²⁹ Dincer, I.; Rosen, M. A. Thermodynamic aspects of renewables and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2005**, *9*, 169. [CrossRef]
- ³⁰ Palacios-Bereche, R.; Mosqueira-Salazar, K. J.; Modesto, M.; Ensinas, A. V.; Nebra, S. A.; Serra, L. M.; Lozano, M-A. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy* **2013**, *62*, 46. [CrossRef]
- ³¹ Hau, J. L.; Bakshi, B. R. Expanding exergy analysis to account for ecosystem products and services. *Environmental Science e Technology* **2004**, *38*, 3769. [CrossRef]
- ³² Neupane, B.; Halog, A.; Lilieholm, R. J. Environmental sustainability of wood-derived ethanol: a life cycle evaluation of resource intensity and emissions in Maine, USA. *Journal of Cleaner Production* **2013**, *44*, 77. [CrossRef]
- ³³ Stougie, L.; Tsalidis, G. A.; van der Kooi, H. J.; Korevaar, G. Environmental and exergetic sustainability assessment of power generation from biomass. *Renewable Energy* **2018**, *128*, 1520. [CrossRef]
- ³⁴ Ortiz, P. S.; Oliveira Jr., S. Exergy analysis of pretreatment processes of bioethanol production based on sugarcane bagasse. *Energy* **2014**, *76*, 130. [CrossRef]
- ³⁵ Michailos, S.; Parker, D.; Webb, C. Design, Sustainability Analysis and Multiobjective Optimization of Ethanol Production via Syngas Fermentation. *Waste and Biomass Valorization* **2017**, *1*. [CrossRef]
- ³⁶ Sohel, M. I.; Jack, M. W. Thermodynamic analysis of a high-yield biochemical process for biofuel production. *Bioresource Technology* **2012**, *124*, 406. [CrossRef]
- ³⁷ Lythcke-Jørgensen, C.; Haglind, F.; Clausen, L. R. Exergy analysis of a combined heat and power plant with integrated lignocellulosic ethanol production. *Energy Conversion and Management* **2014**, *85*, 817. [CrossRef]
- ³⁸ Modarresi, A.; Kravanja, P.; Friedl, A. Pinch and exergy analysis of lignocellulosic ethanol, biomethane, heat and power production from straw. *Applied Thermal Engineering* **2012**, *43*, 20. [CrossRef]
- ³⁹ Velásquez, H. I.; Oliveira, S.; Benjumea, P. Exergy efficiency analysis of chemical and biochemical stages involved in liquid biofuels production processes. *Energy* **2012**, *41*, 138. [CrossRef]
- ⁴⁰ Ometto, A. R.; Roma, W. N. L. Atmospheric impacts of the life cycle emissions of fuel ethanol in Brazil: based on chemical exergy. *Journal of Cleaner Production* **2010**, *18*, 71. [CrossRef]

Apêndice – Lista de nomenclatura

Símbolos		Subscrito	
Ex	Exergia (J)	CH	Química
Exc	Custo exergético (J)	DE	Desativação
h	Entalpia específica ((J/mol ou J/kg)	des	Destruída
H	Entalpia (J)	e	Entrada
kc	Constante de custo exergético (-)	gen	Geração
\dot{m}	Vazão mássica (kg/s)	I	Irreversibilidades
n	Número de moles (-)	MO	Micro-organismo
NN	Número de nucleotídeos (-)	NR	Não renovável
NRG	Número de genes repetidos (-)	PH	Física
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor (J/s)	prod	Produtos
R	Constante universal dos gases (J/mol.K)	prod/sub	Produtos/subprodutos
S	Entropia (J/K)	s	Saída
s	Entropia específica (J/kg.K)	VC	Volume de controle
T	Temperatura (K)	0	Estado morto
t	Tempo (s)		
U	Energia interna (J)		
u	Energia interna específica (J/kg)		
V	Volume (m ³)		
\dot{W}	Taxa de realização de trabalho (J/s)		
y	Fração molar (-)		
Gregos			
ε^0	Exergia química padrão específica (J/mol)		
ψ	Eficiência exergética (-)		
ϕ	Eficiência exergética racional (-)		
Ψ	Índice de produtividade exergética (-)		
φ	Eco-exergia (J)		
λ	Renovabilidade		