

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

DANIEL SEABRA

**CARACTERIZAÇÃO DO USO EFICIENTE DE RECURSOS UTILIZANDO  
CONCEITOS DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: ANÁLISE  
EXERGÉTICA DO CICLO DE VIDA DE METAIS PRECIOSOS EM  
EQUIPAMENTOS ELETRÔNICOS**

BRASÍLIA-DF

2019

DANIEL SEABRA

**CARACTERIZAÇÃO DO USO EFICIENTE DE RECURSOS UTILIZANDO  
CONCEITOS DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: ANÁLISE  
EXERGÉTICA DO CICLO DE VIDA DE METAIS PRECIOSOS EM  
EQUIPAMENTOS ELETRÔNICOS**

Tese submetida ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Dr. Armando Caldeira-Pires.

BRASÍLIA-DF

2019

ii

DANIEL SEABRA

**CARACTERIZAÇÃO DO USO EFICIENTE DE RECURSOS UTILIZANDO  
CONCEITOS DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: ANÁLISE  
EXERGÉTICA DO CICLO DE VIDA DE METAIS PRECIOSOS EM  
EQUIPAMENTOS ELETRÔNICOS**

Tese submetida ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências Mecânicas.

Aprovada por:

---

Rubéria da Silva Caminha Menezes, Dr.<sup>a</sup> (SEDF)  
(EXAMINADORA EXTERNA)

---

Cosme Roberto Moreira da Silva, Dr. (ENM-UNB)  
(EXAMINADOR INTERNO)

---

Taygoara Felamingo de Oliveira, Dr. (ENM-UNB)  
(EXAMINADOR INTERNO)

---

Prof. Armando Caldeira-Pires, Dr. (ENM-UNB)  
(Orientador)

Brasília-DF, 4 de outubro de 2019.

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

AUTOR: Daniel Seabra

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DO USO EFICIENTE DE RECURSOS UTILIZANDO CONCEITOS DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: ANÁLISE EXERGÉTICA DO CICLO DE VIDA DE METAIS PRECIOSOS EM EQUIPAMENTOS ELETRÔNICOS

GRAU: Doutor

ANO: 2019

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Daniel Seabra

daniel.seabra@ifgoiano.edu.br

Dedico esta tese aos meus parentes mais próximos:  
Pedro José Seabra Filho e Maria Conceição Seabra;  
Maxuel Seabra e Raniere Seabra;  
Daniel Pereira da Silva Seabra;  
Gabriela Seabra Cunha;  
Melissa Viana Teles e o pequeno Pedro Viana Seabra;  
David Natan Seabra;  
Débora Seabra; Júlia Seabra;  
Isabela Seabra e Esther Seabra.

## **AGRADECIMENTOS**

Eu agradeço ao professor Armando Caldeira-Pires, que me orientou em todos estes anos (mestrado e doutorado).

Sou grato aos professores que avaliaram o meu trabalho de doutorado e me incentivaram a continuar estudando: Rubéria da Silva Caminha Menezes, Cosme Roberto Moreira da Silva, Mário Benjamim Batista de Siqueira, Taygoara Felamingo de Oliveira.

Meu muito obrigado ao professor Ly Freitas, que me incentivou a cursar a pós-graduação.

Agradeço, também, aos outros professores, colegas e amigos que foram importantes em toda a minha formação, mas são muitos e, por isso, não menciono o nome deles aqui.

## RESUMO

Esta tese avalia o desempenho termodinâmico da produção de metais preciosos (ouro, paládio, prata e cobre). Os processos de metais avaliados são a produção primária e os processos de reciclagem em placa de circuito impresso (PCI). O método principal de análise utilizado tem como base a Segunda Lei da Termodinâmica por meio da exergia. Na análise exergética considera-se a destruição de exergia com implicação na irreversibilidade dos processos de produção de metais. As análises em estudo de caso são divididas em quatro etapas distintas: a primeira mensura a Raridade Termodinâmica de uma placa de circuito impresso; a segunda investiga a “Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica”, enquanto a terceira considera a “destruição de exergia química mais exergia física”, esta última referente à utilização do calor; por fim, na quarta etapa faz-se uma análise da depleção abiótica, energia primária utilizada e o potencial de aquecimento global da produção dos quatro metais. Os resultados mostram que em determinado processo de reciclagem em PCI para a recuperação do ouro, paládio, prata e cobre (em conjunto) ocorre a mitigação de destruição de Raridade Termodinâmica em aproximadamente 99%. A energia utilizada na reciclagem dos quatro metais com a reciclagem é 4,93% da produção primária. Os resultados da análise de “exergia química mais exergia física” em um processo do nível de laboratório da reciclagem de ouro, paládio e prata mostram que seria possível alterar um pouco a utilização da temperatura da reciclagem do ouro e da prata (alterando para 410°C e 400°C, respectivamente), aumentando um pouco a taxa de eficiência e mitigando 2,11% e 5,91% da destruição de exergia. A análise dos indicadores chamados depleção abiótica fóssil, energia primária, potencial de aquecimento global e depleção abiótica de elementos mostra que a produção dos metais preciosos com a reciclagem em relação à produção primária gera 10,01%, 4,11%, 7,42% e 104,08 de impacto, respectivamente.

**Palavras-chave:** Segunda Lei. Exergia. Mitigação. Raridade Termodinâmica. Metais preciosos. Reciclagem.

## ABSTRACT

This thesis evaluates the Thermodynamic performance of the production of precious metals (gold, palladium, silver and copper). The evaluated metal processes are primary production and printed circuit board (PCI) recycling processes. The main method of analysis used is based on the Second Law of Thermodynamics through exergy. In the exergetic analysis considers the destruction of exergy with implication in the irreversibility of the metal production processes. Case study analyzes are divided into four distinct steps, the first measuring the Thermodynamic Rarity of a printed circuit board; In the second stage investigates the “Mitigation of Thermodynamic Rarity Destruction” and in the third stage considers the “destruction of chemical exergy plus physical exergy”, the latter referring to the use of heat. In the fourth stage, it analyzes abiotic depletion, the primary energy used and the global warming potential of the 4 metals production. The results show that in a given PCI recycling process for the recovery of gold, palladium, silver and copper (together) there is approximately 99% mitigation of Thermodynamic Rarity destruction. The energy used in recycling the 4 metals with recycling is 4.93% of primary production. The results of the analysis of “chemical exergy plus physical exergy” in a laboratory-level process of gold, palladium and silver recycling; show that it would be possible to slightly change the use of the gold and silver recycling temperature (changing to 410 and 400, respectively) by slightly increasing the efficiency rate and mitigating 2.11% and 5.91% of the destruction of exergy. Analysis of indicators called fossil abiotic depletion, primary energy, global warming potential, and abiotic element depletion shows that the production of precious metals with recycling relative to primary production yields 10.01%, 4.11%, 7.42 % and 104.08 impact, respectively.

**Keywords:** Second Law. Exergy. Mitigation. Thermodynamic rarity. Precious metals. Recycling.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Exergia necessária para separar uma substância de uma mistura. ....	16
Figura 2.2: Custo de exergia associado à Raridade Termodinâmica. ....	17
Figura 2.3: Produção das principais commodities minerais não combustíveis na terra no século XX .....	24
Figura 2.4: Potencial de aquecimento global por quilograma de cada metal em Kg de CO <sub>2</sub> -Equivalente. ....	28
Figura 2.5: Ascensão de publicações com o assunto e-waste em dez importantes países nos últimos dezoito anos .....	34
Figura 2.6: Principais associações do conceito de Bônus Natural e da Raridade Termodinâmica. ....	37
Figura 4.1: Modelo tecnológico do estudo de caso. ....	48
Figura 4.2: Valores da Raridade Termodinâmica de metais. ....	49
Figura 4.3: Percentual da Raridade Termodinâmica de metais contidos na PCI.....	52
Figura 4.4: Esquema de um processo de lixiviação de Au, Pd e Ag em PCI de telefone móvel .....	56
Figura 4.5: Efeito da temperatura do SCWO na lixiviação de ouro, paládio e prata em um processo de lixiviação em PCI de telefone móvel.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais publicações de Robert U. Ayres relevantes para a escrita deste estudo .....	20
Tabela 2.2: Exergia de reservas mineral e de recursos no mundo – os valores são expressados em ktoe .....	22
Tabela 2.3: Comparação do impacto ambiental entre a reciclagem de metais em PCIs versus a produção primária convencional de metais .....	30
Tabela 2.4: Desempenho ambiental de uma cadeia de reciclagem de PCIs .....	30
Tabela 4.1 Raridade Termodinâmica e ERC de ouro, paládio, prata e cobre .....	50
Tabela 4.2: Efeito da alteração de valores das variáveis $x_m$ e $EPPP_i$ para o ouro .....	51
Tabela 4.3: Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica e $MERC_i$ da reciclagem de ouro, paládio, prata e cobre em PCI de computador e de telefone móvel ...	53
Tabela 4.4: Mitigação de destruição de Raridade Termodinâmica e $MERC_i$ de ouro, paládio, prata e cobre na PCI em geral .....	53
Tabela 4.5: Proporção inversa da $ETR_i$ na concentração do metal de interesse na reciclagem.....	54
Tabela 4.6: Percentual (%) da composição da PCI utilizada no pré-tratamento SCWO e no SCWO+HL. ....	56
Tabela 4.7: Exergia em função da temperatura e da taxa de lixiviação.....	58
Tabela 4.8: Água e reagentes utilizados no processo de lixiviação.....	58
Tabela 4.9: Indicadores da reciclagem em relação à produção primária.....	59
Tabela 4.10: Concentração de metal e energia utilizada na reciclagem de PCI de computador e celular em relação à produção primária.....	61
Tabela 4.11: Concentração de metal e energia utilizada na reciclagem de PCI em geral versus a produção primária.....	61
Tabela 4.12: Valor da $ETR_i$ em relação ao valor da Raridade Termodinâmica e $ERC_i$ da substância.....	62

Tabela A.1: Raridade Termodinâmica e ERC de uma tonelada de PCI de equipamentos eletrônicos.....	65
Tabela B.1: Exergia química dos elementos contidos na placa de circuito impresso em geral.....	67
Tabela B.2: Exergia química dos reagentes utilizados na reciclagem.....	68
Tabela C.1: Indicadores para a reciclagem em relação a produção primária.....	69
Tabela C.2: Indicadores da produção primária de paládio, ouro, prata e cobre.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$b_c$	mínima exergia de concentração do minério $i$
$b_{chi}$	exergia química da substância $i$
CML	Centre of Environmental Science, University of Leiden, the Netherlands
CO <sub>2</sub> -eq	CO <sub>2</sub> equivalente
Custo de exergia	consideramos que representa a exergia destruída
EEEs	eletroeletrônicos (EEEs)
EPPP <sub><math>i</math></sub>	energia utilizada no processo de produção primária da substância $i$
ERC <sub><math>i</math></sub>	custo de substituição de exergia da substância $i$
ERCR <sub><math>i</math></sub>	custo de substituição de exergia da substância $i$ com o processo de reciclagem
ERR	energia utilizada para recuperar um conjunto de substâncias em um resíduo
ETR*	energia utilizada no processo tecnológico de reciclagem atribuída para reciclar um mesmo montante de cada substância de interesse no processo de reciclagem
ETR <sub><math>i</math></sub>	energia utilizada no processo tecnológico de reciclagem atribuída a uma substância $i$
Gabi	<i>Ganzheitlichen Bilanzierung</i> (German for holistic balancing) – Contabilidade holística (balanceamento holístico alemão)
GJ/t	giga joule por tonelada
GWP	<i>global warming potential</i> (potencial de aquecimento global)
$i$	representa o <i>stands</i> de uma substância mineral
$k_c$	custo de exergia de concentração
$k_{ch}$	custo de exergia química
kg	quilograma
kWh	<i>quillowatt</i> por hora
MERC <sub><math>i</math></sub>	representa a mitigação do ERC <sub><math>i</math></sub> por meio do processo de reciclagem da substância $i$
$n$	número de metais de interesse na reciclagem
°C	Grau Celsius

PCI	placa de circuito impresso
QR <sub>i</sub>	representa o montante de resíduo necessário para produzir um quantitativo da substância i
$\bar{R}$	representa a Raridade Termodinâmica de um artefato-tecnológico
-R	representa a constante universal dos gases com o sinal negativo, ou seja, -8,3145
Raridade Termodinâmica:	representa a “Raridade Termodinâmica” com a produção primária
REEE	resíduo eletro-eletrônico
$r_i$	é a Raridade Termodinâmica do componente i
t	tonelada
T <sub>0</sub>	representa a temperatura ambiente em Kelvin, seu valor é 298,15 K
TEC	custo termo-ecológico
<i>Thanatia</i>	é uma hipótese da morte industrial do planeta por uma possível impossibilidade de produzir <i>commodity</i> mineral
toe	tonelada equivalente
$w_i$	é o percentual de $r_i$ em relação a um artefato-tecnológico
X <sub>c</sub>	média de concentração da substância i na crosta terrestre
X <sub>d</sub>	média de concentração da substância i no depósito a ser reciclado (neste trabalho é a placa de circuito impresso)
X <sub>m</sub>	média de concentração da substância i em mina.
X <sub>r</sub>	média de concentração da substância i após o beneficiamento (na refinaria)
X <sub>rf</sub>	concentração da substância i no processo de reciclagem final, que equivale ao x <sub>r</sub> da produção primária de metal

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 A DISPERSÃO DO MINÉRIO NA TERRA PELO HOMEM.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 A EXERGIA ASSOCIADA À DESTRUIÇÃO OU DEPLEÇÃO DE RECURSOS MINERAIS.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 A SITUAÇÃO GLOBAL DO RESÍDUO ELETRÔNICO .....</b>	<b>7</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 A ENERGIA NECESSÁRIA PARA EXTRAIR OS METAIS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO MINÉRIO .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1.1 Trabalhos de Robert U. Ayres.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 CONCEITOS DA SEGUNDA LEI ASSOCIADOS À UTILIZAÇÃO DE RECURSOS MINERAIS .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.1 Impacto ambiental provocado pela mineração.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3 AS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DE METAIS ANALISADOS NESTE TRABALHO .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4 O CICLO DE VIDA E DESEMPENHO AMBIENTAL .....</b>	<b>27</b>
<b>2.4.1 Avaliação de Ciclo de Vida em processos de reciclagem de PCI .....</b>	<b>28</b>
<b>2.5 RECICLAGEM DE METAIS .....</b>	<b>30</b>
<b>2.5.1 Caracterização do <i>e-waste</i> em âmbito global .....</b>	<b>32</b>
<b>2.6 GERENCIAMENTO DO <i>E-WASTE</i> NO BRASIL.....</b>	<b>35</b>
<b>2.7 ANÁLISE SISTEMÁTICA DA EVOLUÇÃO DO CONCEITO DE RARIDADE TERMODINÂMICA.....</b>	<b>35</b>
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 RARIDADE TERMODINÂMICA .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 MITIGAÇÃO DA DESTRUIÇÃO DE RARIDADE TERMODINÂMICA COM A RECICLAGEM DE METAIS .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.1 Limite de viabilidade para a utilização da reciclagem considerando a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica” .....</b>	<b>42</b>
<b>3.2.2 Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem .....</b>	<b>43</b>
<b>3.3 EXERGIA QUÍMICA MAIS EXERGIA FÍSICA NA RECICLAGEM DE METAIS PRECIOSOS EM PCI .....</b>	<b>44</b>

<b>3.4 ANÁLISE COMPARATIVA DA DEPLEÇÃO ABIÓTICA, ENERGIA PRIMÁRIA UTILIZADA E POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL .....</b>	<b>46</b>
<b>3.4.1 Depleção abiótica, energia primária utilizada e potencial de aquecimento global da produção primária .....</b>	<b>46</b>
<b>3.4.2 Depleção abiótica, energia primária utilizada e potencial de aquecimento global da reciclagem de PCI.....</b>	<b>46</b>
<b>4. A EXERGIA COMO UM INDICADOR DE DESEMPENHO TERMODINÂMICO EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE METAIS: PROCESSO DE PRODUÇÃO PRIMÁRIA DE METAIS PRECIOSOS E A RECICLAGEM DE METAIS PRECIOSOS EM PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1 MODELO TECNOLÓGICO .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2 A RARIDADE TERMODINÂMICA.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2.1 Cálculo da Raridade Termodinâmica e ERC do ouro, paládio, prata e cobre ...</b>	<b>50</b>
<b>4.2.2 Efeito de alteração do valor de <math>x_m</math> e EPPP .....</b>	<b>51</b>
<b>4.2.3 Raridade Termodinâmica da PCI .....</b>	<b>51</b>
<b>4.3 A MITIGAÇÃO DA DESTRUIÇÃO DA RARIDADE TERMODINÂMICA COM A RECICLAGEM DE PCI.....</b>	<b>52</b>
<b>4.3.1 Efeito da concentração do metal na <math>ETR_i</math>.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4 A UTILIZAÇÃO DA EXERGIA QUÍMICA MAIS A EXERGIA FÍSICA EM AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE RECURSOS MATERIAIS .....</b>	<b>55</b>
<b>4.5 RESULTADOS DA DEPLEÇÃO ABIÓTICA, ENERGIA PRIMÁRIA UTILIZADA E EMISSÃO DE <math>CO_2</math>.....</b>	<b>59</b>
<b>4.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>59</b>
<b>4.6.1 Diferenças na produção primária e na reciclagem .....</b>	<b>59</b>
<b>4.6.2 Vantagens energética dos resultados com a reciclagem .....</b>	<b>60</b>
<b>4.6.3 Limite de viabilidade para a utilização da reciclagem considerando a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica” .....</b>	<b>62</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE A. RARIDADE TERMODINÂMICA DA PCI .....</b>	<b>65</b>
<b>APÊNDICE B. EXERGIA QUÍMICA .....</b>	<b>66</b>

<b>APÊNDICE C. DADOS UTILIZADOS PARA AVALIAR A DEPLEÇÃO ABIÓTICA, ENERGIA PRIMÁRIA UTILIZADA E POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>71</b>
<b>ANEXOS: ARTIGO APRESENTADO EM CONGRESSO E ARTIGO PUBLICADO EM REVISTA CIENTÍFICA .....</b>	<b>80</b>



# 1. INTRODUÇÃO

Existe, atualmente, uma grande demanda por minerais raros e há previsões de que nas próximas décadas essa procura continue aumentando. No século XX, a demanda principal de minerais não combustíveis foi por elementos como o ferro e o alumínio, que não são raros, mas tampouco havia muitas tecnologias que utilizassem minerais raros, como ocorre no início do século XXI. Segundo Antonio Valero e Alicia Valero (2014), até 2050 a procura por metais como ouro, prata, níquel, estanho, zinco e antimônio deverá ser maior que suas reservas atuais. As minas são limitadas e para vários tipos de minérios há uma perspectiva de degradação de suas reservas nos próximos anos ou nas próximas décadas.

Pode ser que novas reservas minerais venham a ser descobertas, mas provavelmente elas terão uma concentração mineral menor e uma menor acessibilidade.

A energia necessária para produzir metais a partir de mina tem uma forte associação com a concentração do mineral em mina. Em teoria, conforme os conceitos da Segunda Lei da Termodinâmica, se a concentração de um minério diminui em mina a energia necessária na produção do metal aumenta muito, conforme mostram Ayres (2007), Chapman e Roberts (1983), Glaister e Mudd (2010), Mudd (2007a, 2007b, 2007c), Norgate e Jahanshahi (2010) e Valero e Valero (2014, 2015).

A Segunda Lei da Termodinâmica, associada à análise exergética, tem sido tradicionalmente utilizada para otimizar sistemas de energia. Esta Lei determina que a intensidade de energia para separar o mineral da mina segue um padrão logaritmo negativo do grau (concentração) do minério. Ou seja, se a concentração do minério diminui no depósito (mina), a energia necessária para produzir o metal tende a aumentar exponencialmente.

Segundo Sewalt, Toxopeus e Hirs (2001), o conceito de custo exergético de Antonio Valero, Muños e Lozano (1986) pode ser utilizado em análise no fluxo de custo exergético renovável e custo exergético não renovável, resultando em uma taxa de sustentabilidade.

Para Valero, Serra e Lozano (1993), o mal funcionamento de qualquer componente acarreta acréscimo adicional de impacto e de consumo de recursos.

No período de 2003 a 2008, a pesquisadora Alicia Valero investigou a evolução da depleção mineral da terra em consequência da atividade humana. Em seguida, Alicia Valero, Antonio Valero e Arauzo (2008) utilizaram o conceito de *Exergoecology*, de Antonio Valero (1998), em avaliação de depleção de reserva mineral. Hoje em dia, *Exergoecology* representa

a avaliação de exergia dos recursos naturais da terra considerando um “estado morto”, como é a referência ambiental chamada *Thanatia*.

Assim, no período de 2008 a 2014, o conceito que se tornaria Raridade Termodinâmica foi caracterizado para aplicação em consequência de uma série de publicações.

Mais recentemente, Ortego et al. (2018b) utilizaram a Raridade Termodinâmica como uma metodologia, combinando-a com a metodologia *Downcycling*, mostrando perdas de metais menores (pequena quantidade em massa de metal e de valor elevado em Raridade Termodinâmica) na reciclagem de veículos por representarem um pequeno percentual em massa dos veículos. Esses metais menores não são recuperados na reciclagem de veículos e isso acarreta perdas consideráveis de Raridade Termodinâmica. De acordo com Ortego et al. (2018a), a Raridade Termodinâmica permite avaliar a importância da reciclagem dos metais de baixo peso, como é o caso de determinados metais em veículos.

A hipótese de pesquisa deste trabalho é a seguinte: os conceitos da Segunda Lei da Termodinâmica descrevem a utilização de recursos minerais. Em vista disso, o objetivo principal é mostrar que os conceitos da Segunda Lei da Termodinâmica, por meio do seu indicador exergia, podem ser utilizados para mensurar o desempenho da utilização de recursos minerais na produção de metais.

Já os objetivos específicos são os seguintes:

- a) caracterizar o desempenho termodinâmico da reciclagem de metais preciosos em PCI.
- b) caracterizar o desempenho ambiental (energia primária necessária, depleção abiótica e potencial de aquecimento global) da reciclagem de metais preciosos em placa de circuito impresso utilizando processo hidrometalúrgico em cenários de eficiência de recuperação.
- c) elaborar uma metodologia para avaliar a “mitigação da destruição de Raridade Termodinâmica” com a reciclagem de metais.

Este trabalho deve responder à seguinte questão: como a exergia pode ser utilizada para medir a destruição de recursos minerais considerando a possibilidade de utilizar a reciclagem dos metais em relação à produção primária?

## 1.1 A DISPERSÃO DO MINÉRIO NA TERRA PELO HOMEM

No século XX, houve uma grande ascensão na extração de minerais como o ferro, fósforo de rocha, alumínio, entre outros.

No que se refere aos minerais mais raros, Ayres (2007) afirmou que poderia haver uma “barreira mineralógica” nas décadas seguintes em consequência da diminuição da concentração de minério em mina. Antonio Valero e Alicia Valero (2014) e outros autores mostram que atualmente já existe previsão de uma grande ascensão na demanda principalmente por minerais raros, entre os quais estão o ouro, a prata e o cobre.

A hipótese<sup>1</sup> *Thanatia* da Crosta Continental, desenvolvida principalmente por Antônio Valero e Alicia Valero; refere-se a um estado da terra onde todos os minerais estariam dispersos e oxidados e também todos os minerais combustíveis teriam sido queimados. Essa hipótese se refere à morte industrial do Planeta, mas isso não significa a morte de todos os seres vivos.

Embora represente um extremo essa hipótese é razoável, pois se os minerais se tornam dispersos na terra, a energia necessária para produzir *commodities* aumenta muito. Além disso, como *Thanatia* representa um extremo, permite mensurar a destruição de exergia na medida em que os minerais se tornam dispersos.

O aumento (ao longo do tempo) no consumo de energia e água na produção de minerais gera, conseqüentemente, maiores impactos ambientais (CALDEIRA-PIRES et al., 2005, p. 206).

## 1.2 A EXERGIA ASSOCIADA À DESTRUIÇÃO OU DEPLEÇÃO DE RECURSOS MINERAIS

A exergia pode representar o máximo montante de energia útil que um processo ou um sistema pode produzir ou pode medir a irreversibilidade gerada por um processo ou um sistema. Medir a irreversibilidade implica em avaliar a exergia destruída em determinado processo.

Para demonstrar o conceito de qualidade de energia (exergia) na quantidade de energia, Whiting, Carmona e Sousa (2017) argumentam que 1 Joule de calor a 30°C não é o

---

<sup>1</sup> Termo grego que significa “morte” e diz respeito a uma hipótese de destino da terra sugerida por Antonio Valero e Alicia Valero (2014).

mesmo 1 Joule de calor a 1000°C, e, 1 Joule de calor a 1000°C não é o mesmo que 1 Joule de trabalho; 1 Joule de trabalho é mais valioso porque 1 Joule de calor a 1000°C pode produzir um máximo montante de trabalho de aproximadamente 0,77 Joule – Whiting, Carmona e Sousa (2017) afirmam que a eficiência de Carnot foi estimada utilizando a temperatura ambiente em 15°C. Enquanto isso, 1 Joule de calor a 30°C é muito menos valioso porque pode gerar no máximo aproximadamente 0,05 Joule de trabalho.

A exergia termal, mecânica e de componente químico é determinada pela temperatura, pressão e potencial de gradiente químico. A quantidade de exergia que pode sair de um sistema depende de como é o ambiente ao seu redor. Por exemplo, a implicação da temperatura, em um Joule de calor sendo transferido de um corpo à temperatura de 30°C para o ambiente a 15°C poderá gerar 0,05 Joule de exergia; mas se o mesmo processo ocorrer em um ambiente com temperatura de 30°C a exergia gerada deverá ser zero, pois a temperatura ambiente é idêntica à temperatura do sistema (WHITING; CARMONA; SOUSA, 2017).

Antonio Valero e Alicia Valero (2014) explicam que a exergia de um recurso mineral tem dois componentes (negligenciando a exergia de coesão): um associado à composição química e o outro associado à concentração.

A análise exérgica pode ser utilizada para avaliar o desenvolvimento de um mineral da terra. A exergia representa a qualidade, enquanto a energia e a massa são sensíveis à quantidade.

Na prática, o chamado custo (destruição) de exergia de concentração nomeado ( $k_c$ ) por Antonio Valero e Alicia Valero (2014) é a razão da energia (energia de combustíveis e eletricidade) necessária no processo de produção que nós chamamos de EPPP<sub>i</sub> pela exergia mínima de concentração do minério ( $b_c$ ).

Para reforçar o conceito da exergia de concentração e custo de exergia sugerimos uma ideia que pode ser lógica para exemplificar o contexto abordado: para cada 50% de diminuição da concentração do mineral em um depósito (seja uma reserva mineral ou um montante de um componente tecnológico), no mínimo 100% a mais de exergia é necessária para transformar o mineral em *commodity*. Além disso, essa proporção é válida para a geração de resíduo. Somente o valor da exergia química do metal produzido tem o mesmo valor, mas esse valor é ínfimo em relação a toda a exergia destruída no processo.

Uma vez que a reserva mineral contém exergia e o processo da produção do metal consome exergia, para cada 50% de diminuição da concentração do mineral a exergia

necessária para que um metal seja produzido aumenta no mínimo 100%, utilizando a mesma tecnologia.

Por exemplo: para produzir 9 kg de determinado metal com 10% do mineral em uma reserva é necessário cerca de 100 kg de reserva mineral. Em outra reserva mineral, onde a substância a ser produzida representa 5%, é necessário no mínimo 200 kg de reserva mineral para produzir os mesmos 9 kg do metal; contudo, ressalta-se que não são exatamente 200 kg porque as perdas da substância no processo de produção podem ser maiores em consequência da possibilidade de uma maior dificuldade de uma tecnologia realizar o processo de produção em menor concentração.

Tal fenômeno ocorre em processo de produção de metais: quando os depósitos (minas) com maiores concentrações são explorados, normalmente restam os depósitos com uma concentração menor de mineral. Isso implica que, para cada 50% de diminuição da concentração do minério em mina, é necessário no mínimo 100% de reserva mineral a mais para que seja produzido um metal.

Sugerimos que a validade desse conceito (possível indicador) possa ser mais bem discutida. Neste trabalho o estudo de caso não utiliza diretamente essa ideia para a realização dos cálculos por ser ainda muito nova para ser mensurada em uma tese de doutorado.

Um mineral é denominado “escasso” por Calvo, Valero e Valero (2018b) quando o seu custo de substituição de exergia (ERC) é elevado. As dimensões que aumentam o valor do ERC acontecem quando o grau (concentração) de *Thanatia* ( $x_c$ ) é baixo, a diferença entre a concentração em mina ( $x_m$ ) e  $x_c$  é elevada e a energia necessária para beneficiar o mineral é elevada. Um material é considerado raro do ponto de vista da Termodinâmica se ele é escasso na natureza e se a quantidade de energia para obtê-lo é muito elevada.

Por meio do ERC pode-se fazer referência aos recursos minerais, considerando a exergia de concentração, a exergia de composição e a tecnologia. O ERC pode ser utilizado para avaliar a depleção de recursos minerais, considerando que ele mensura a exergia necessária com a tecnologia prevaiente para recuperar os depósitos minerais (mina) desde as condições iniciais de composição e concentração de *Thanatia*.

A Raridade Termodinâmica pode ser entendida como a improbabilidade de se encontrar e acessar um minério, ideia que tem fundamento na entropia. A Raridade Termodinâmica incorpora dois tipos de custo de recursos exergéticos, um para converter o mineral do depósito (mina) em *commodity* (EPPP); o outro é o bônus da natureza (ERC), ou seja, o recurso exergético necessário para concentrar o mineral de *Thanatia* até a mina. Observe que o valor do ERC também depende do valor de EPPP.

A exergia química e a exergia física podem ser utilizadas para avaliar a disponibilidade de recursos materiais ou energia. Neste estudo, avaliamos também a exergia química mais a exergia física, esta última considerando a utilização da temperatura. Para mais detalhes sobre a exergia química consulte Szargut et al. (1988), que é uma referência fundamental. Para mais detalhes sobre a exergia física, consulte Bejan et al. (1996) e Szargut et al. (1988). Sugerimos que Bakshi, Gutowski e Sekulic (2011) seja consultado sobre a exergia física e a entropia.

Whiting, Carmona e Sousa (2017) faz uma revisão do uso da exergia para avaliar a sustentabilidade da depleção de minerais não combustíveis, organizando a estrutura do conceito de ERC e modificando um pouco a forma de mensurar a energia mínima de concentração ( $b_c$ ). Calvo, Valero e Valero (2017) avaliam a flutuação da extração de recursos minerais não combustíveis e mostram que há expectativa de exaustão das riquezas minerais nas próximas décadas, estimando que cerca de 12 minerais teriam limite de produção em 50 anos e outros 30 no próximo século. Sevillano, Valero e Valero (2018) afirmam que novas reservas de ouro foram descobertas e que isso aumentou a expectativa de produção do metal, entretanto, eles chamam a atenção para o fato de que as reservas minerais são finitas. Calvo, Valero e Valero (2017b) explicam que a exaustão das reservas de ouro pode ocorrer de 2022 a 2025; paládio, em 2073; prata, em 2022; e cobre, em 2072.

Ortego et al. (2018a) investigam o valor de materiais em veículos de passeio tomando como base a Raridade Termodinâmica, mostrando um aumento na composição de materiais críticos em veículos. Ortego et al. (2018b) combinam o indicador Raridade Termodinâmica com a metodologia *Downcycling*, mostrando perdas de riquezas minerais associadas aos metais menores na reciclagem de materiais em veículos. Palacios et al. (2018b) investigam a depleção de recursos minerais na América Latina tomando como base a exergia; afirmam que o ERC pode ser utilizado para avaliar as perdas de riquezas minerais em uma região ou em um País. Valero et al. (2018) avaliam a disponibilidade de recursos minerais, mostrando que o cobre e a prata estão entre os 13 metais com elevado risco de fornecimento até 2050.

### 1.3 A SITUAÇÃO GLOBAL DO RESÍDUO ELETRÔNICO

Connelly e Koshland (2001b) afirmam que o fato de um componente complexo como o computador tornar-se inutilizável na fase de fim de vida não remove toda a sua exergia. Ou seja, a exergia dos materiais contidos no resíduo eletrônico (*e-waste*)<sup>2</sup> pode ser recuperada em grande parte. Aqui, cabe considerar que no processo de reciclagem que é típico de qualquer processo real, sempre há perdas, conforme argumentam Ayres e Peiró (2013a), tomando como base a Segunda Lei da Termodinâmica.

A reciclagem vai ser cada vez mais importante, entretanto, é necessário que a recuperação seja eficiente, pois a ineficiência no processo de reciclagem significa que haverá um estoque de materiais de baixa qualidade em montes ou aterros (AYRES; PEIRÓ, 2013a).

Ortego et al. (2018a) mostram que os metais críticos de veículos têm sido perdidos durante a reciclagem em razão da pequena proporção de massa desses metais em relação a todo material. Embora tais metais representem um pequeno montante do veículo, eles representam uma parte considerável da Raridade Termodinâmica do veículo.

Os metais preciosos estão contidos em dispositivos como computadores, TVs, DVDs players, celulares e outros (HAGELÜKEN; CORTI, 2010). Esse resíduo deveria ser recuperado e reintegrado ao ciclo de vida (BABU et al., 2007).

Em âmbito global, a quantidade total de *e-waste* produzido atingiu cerca de 41 milhões de toneladas em 2014 e nos últimos anos têm aumentado de 3% a 5% a cada ano (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017); apenas 15% do *e-waste* global é reciclado (HEACOCK; KELLY; ASANTE, 2015).

O telefone móvel merece atenção especial, pois sua utilização aumenta 21,3% ao ano, seguido pelo computador, com 18,76%, e, depois, pelo televisor, com 7,04% (DUAN et al., 2011). O montante de placas de circuito impresso (PCI) – onde estão os metais preciosos dos eletrônicos – tem aumentado cerca de 8,7% ao ano; há diferenças de percentual em determinadas regiões, como no sudoeste da Ásia, 10,8%, e, na China continental, 14,4% (HUANG; GUO; XU, 2009). E-waste Monitor (2014) descreve que a média *per capita* da geração de *e-waste* em 2014, no mundo, foi de cerca de 5,9 kg.

---

<sup>2</sup> Esse termo é utilizado para designar resíduo eletrônico (*electronic waste*).

Quando o *e-waste* é descartado de maneira inadequada ele pode ser prejudicial para o meio ambiente. Além disso, contêm materiais valiosos, como ouro e cobre, que possuem considerável valor econômico (GMÜNDER; STREICHER-PORTE, 2007).

Chancerel et al. (2009) mostram que em uma tonelada de placa de circuito impresso é possível reciclar cerca de 562 g de prata; 126 g de ouro e 48 g de paládio, além de muitos outros materiais que podem ser recuperados.

O mercado de materiais reciclados de *e-waste* será, sem dúvida, mais forte no futuro em virtude da escassez de alguns metais críticos, mas as forças de mercado por si só não serão suficientes. Como exemplo, há, atualmente, uma empresa lucrativa denominada Umicore, que se dedica a recuperar ouro, prata e metais nobres de *e-waste*, porém, há outros materiais valiosos mais difíceis de serem recuperados (AYRES; PEIRÓ, 2013b).

A compreensão do processo metalúrgico é um potencial de inovação que exige conhecimentos profundos de Física e de Termodinâmica, além de um projeto exclusivo para a mineração. Esses conceitos são um verdadeiro desafio para a eficiência de recursos em reciclagem (REUTER; VAN SCHAIK; GEDIGA, 2015).

O processo de recuperação de metais em eletrônicos é complexo pela quantidade de materiais existente, assim como pela dificuldade de separar esses materiais e purificá-los. Em âmbito mundial, existem vários processos de recuperação de metais em eletrônicos, no entanto, deve-se utilizar processos e técnicas com eficiência elevada (HAGELUKEN, 2006).

Em consequência de razões econômicas e sociais, em países em desenvolvimento são utilizadas atividades de reciclagem informal em *e-waste*, como queima a céu aberto, recuperação em fundo de quintal e disposição em aterros (XUE et al., 2016). Os processos de reciclagem deveriam ser desenvolvidos com mais profundidade para possibilitar a produção industrial desses recursos (WANG; XU, 2015).

Uma alternativa relevante para facilitar o processo da reciclagem é projetar e manufaturar os equipamentos de maneira a simplificar o processo da recuperação. Sem embargo, na literatura amplamente utilizada no ano de 2008 relativa ao desenvolvimento de produtos, ainda não havia uma argumentação ampla e abrangente em relação à sustentabilidade de eletrônicos (PLATCHECK et al., 2008).

No que se refere aos processos de recuperação em resíduos eletroeletrônicos (REEE), as mais promissoras tecnologias precisam ser identificadas e acompanhadas por meio de instrumentos pertinentes (SCHLUEP et al., 2009).



A recuperação de *e-waste* com técnicas/métodos de hidrometalurgia é promissora para a recuperação do ouro e da prata, com vantagem de baixa poluição ambiental. Indústrias como Hoboken, Outokumpu e Norando, em conjunto com indústrias de pequena escala na Coreia do Sul e no Japão, têm se envolvido amplamente na recuperação de metais a partir de *e-waste*. Entretanto, elas precisam desenvolver novas tecnologias aplicáveis à reciclagem de *e-waste* (AKCIL et al., 2015).

A utilização de reagentes da base de cianeto para a reciclagem de metais preciosos em placa de circuito impresso é uma prática comum. No entanto, o cianeto é altamente tóxico para os seres humanos e para o meio ambiente (AKCIL et al., 2015). Embora haja técnicas adequadas para a reciclagem, atualmente prevalecem os métodos que não utilizam meios seguros e fazem uso de cianeto ou água régia. Isso provoca contaminação no ambiente e danos à saúde humana (WANG; XU, 2015).

Nos últimos anos há várias pesquisas em relação à reciclagem de metais preciosos, com ênfase em processos que agridam menos o ambiente, contudo, a maioria delas são realizadas somente em laboratórios (WANG; XU, 2015).

A reciclagem de metais preciosos em placa de circuito impresso é valiosa para reduzir a poluição ambiental em comparação com a produção de metais primários (XUE et al., 2016), enquanto a economia energética é um assunto relevante no processo de recuperação do resíduo eletrônico.

O *E-waste* contém materiais com valor comercial razoável. Além disso, o processo de recuperação desses materiais pode evitar que metais primários sejam extraídos do solo, uma vez que muitos deles já estão escassos. O processo de reciclagem desses equipamentos pode economizar energia em comparação com o processo de mineração primário.

No Brasil, atualmente não há uma sistemática amplamente organizada e divulgada para que o *e-waste* possa ser reciclado. Ademais, o País não tem tecnologia em massa para recuperar materiais preciosos das placas de circuito impresso.

No País, a recuperação, a remanufatura e o *take-back* – retorno para o fabricante para que possa ser reciclado – de eletrônicos ainda são pequenos, pois falta um envolvimento maior das organizações. Há poucas empresas especializadas em reciclagem de eletrônicos e as existentes são apenas modestamente planejadas, utilizando trabalho barato para executar tarefas simples. De mais a mais, nem todos os produtores são responsáveis pelo processamento de seus produtos. Segundo Schluep et al. (2009), existe um fluxo de placas de circuito impresso que são esmagadas e exportadas para países como Canadá, Bélgica e

Cingapura, mas esse fluxo não abrange um grande percentual em massa das placas de circuito impresso em fim de vida.

No Brasil, há programas de coleta, mas a grande maioria do *e-waste* não é coletado, uma vez que há deficiências nos sistemas de coleta na maioria dos programas, nos meios de divulgação e no controle. Dois aspectos de dificuldade devem ser considerados. O primeiro é como coletar e agrupar um quantitativo de *e-waste* suficiente para manter uma tecnologia de qualidade elevada funcionando. O segundo é o alto investimento necessário para que se tenha uma tecnologia de alta qualidade, típica de países desenvolvidos. Por exemplo, para construir uma planta como a da Umicore – instalação de Hoboken – seria necessário um investimento de mais de 1 bilhão de dólares.

Segundo Manhart (2011), apesar das fronteiras entre os sistemas de recuperação serem, em certa medida, complexas, há basicamente três tipos de abordagens de reciclagem de metal em *e-waste* realizadas em diferentes regiões do mundo: Tipo 1 – baixa tecnologia, baixo rendimento; Tipo 2 – média tecnologia, o rendimento médio, poluição extrema; Tipo 3 – alta tecnologia, alta produtividade, baixa poluição.

No que se refere ao aspecto socioeconômico, a recuperação de resíduo eletrônico nos países em desenvolvimento caracteriza-se, em geral, pela falta de regularização e de um meio de coleta sofisticado. Por sua vez, em países desenvolvidos há legislação e um meio de coleta definido. Por outro lado, as lacunas na legislação têm permitido que uma parte do resíduo eletroeletrônico de países desenvolvidos seja enviado para países em desenvolvimento, acarretando problemas ambientais.

De acordo com Astrup et al. (2018) a respeito da metodologia de Avaliação de Ciclo de Vida de resíduos, ainda há desafios para prover um benefício melhor para a sociedade. Além disso, em âmbito global, há a necessidade de mais estudos para aumentar a sustentabilidade em técnicas de reciclagem de placa de circuito impresso e mais investigação no que se refere a processos, materiais, tecnologias, etc.

Esta tese tem a seguinte estrutura:

**Capítulo 1 – “1. INTRODUÇÃO”:** Inicialmente, menciona a crescente demanda por minerais raros e o aumento da quantidade de energia para produzir metais em função da concentração do minério em mina. Em seguida, traz a hipótese, o objetivo e a pergunta de pesquisa; menciona brevemente a evolução dos conceitos pertinentes ao conceito de Raridade Termodinâmica. Apresenta uma ideia lógica que pode se tornar em um indicador

para avaliar uma relação proporcional direta da diminuição da concentração mineral em relação à quantidade de exergia necessária na produção de metal. Por último, aborda a situação global do resíduo eletrônico em âmbito global e no Brasil.

**Capítulo 2 – “2. REVISÃO DA LITERATURA”:** De forma mais aprofundada que no primeiro capítulo, apresenta uma revisão dos principais conceitos da Segunda Lei da Termodinâmica ou da exergia associados à utilização dos recursos minerais. Em seguida, traz uma revisão dos principais conceitos associados à concentração do mineral com a quantidade de energia na produção de metais, especialmente o “custo de exergia” usado em função da concentração mineral. Os trabalhos de Robert U. Ayres e de Antonio Valero e de Alicia Valero são os mais abrangentes nesse contexto. Depois, mostra uma revisão dos principais trabalhos que associam a produção de metais e o impacto ambiental com a produção primária de metais e a reciclagem em placa de circuito impresso. Em seguida, apresenta, de forma sintetizada, a situação da gestão do *e-waste* no Brasil. Por fim, aborda como ocorreu a evolução do conceito de Raridade Termodinâmica.

**Capítulo 3 – “3. METODOLOGIA”:** A Raridade Termodinâmica é apresentada como uma metodologia para avaliar os valores da “Raridade Termodinâmica” de cada substância em um componente tecnológico. Elaboramos uma metodologia nomeada “Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica” para avaliar a reciclagem de metais e demonstramos como utilizar a “exergia química mais a exergia física” na reciclagem de metais considerando a utilização da temperatura. Depois, descrevemos uma forma de avaliar indicadores de ciclo de vida com a reciclagem de metais em um componente tecnológico em relação à produção primária dos metais.

**Capítulo 4 – “4. A EXERGIA COMO UM INDICADOR DE SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE METAIS: PROCESSO DE PRODUÇÃO PRIMÁRIA DE METAIS PRECIOSOS E A RECICLAGEM DE METAIS PRECIOSOS EM PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO”:** Ilustramos as quatro etapas do estudo de caso em um gráfico. Mensuramos a Raridade Termodinâmica de cada substância contida na placa de circuito impresso e a “Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica” com a reciclagem de paládio, ouro, prata e cobre na placa de circuito impresso (em um processo do nível de indústria). Avaliamos, ademais, a destruição de “exergia química mais exergia física” na reciclagem de paládio, ouro e prata em um processo laboratorial. Examinamos quatro indicadores de impacto ambiental referentes à reciclagem de paládio, ouro, prata e cobre em placa de circuito impresso.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Por meio dos conceitos da Segunda Lei da Termodinâmica é possível explicar a degradação física de processos. Essa Lei tem base na entropia e na energia livre de Gibbs para explicar alterações e tendências em sistemas.

A exergia é um potencial de mudanças de um sistema em não equilíbrio termodinâmico com referência ao ambiente. A energia, a terra e o tempo (a exergia de minerais foi concentrada durante muitos milhões de anos) podem ser teoricamente interconectados por meio do indicador chamado exergia. A energia pode ser derivada de várias fontes e convertida na exergia (em apenas uma fonte), assim é possível unificar a medida da qualidade da energia. A exergia é uma propriedade física mensurada no sistema internacional de medidas e sua utilização para avaliar recursos da natureza tem despertado interesse no meio científico. Suas perdas são decorrentes da irreversibilidade de processos que podem representar a degradação material (ANTONIO VALERO e ALICIA VALERO, 2014).

Os trabalhos de Alicia Valero e Antonio Valero (2009), Antonio Valero, Agudelo e Alicia Valero (2011) e Alicia Valero, Antonio Valero e Gómez (2011) apresentam um modelo da composição de minerais da crosta continental. Antonio Valero e Alicia Valero (2014) afirmam que, em consequência de os minerais serem extraídos na tecnosfera, se tornarão totalmente dispersos e indisponíveis, resultando no estado *Thanatia*. A hipótese *Thanatia* considera a informação crepuscular geológica e geoquímica da atmosfera, hidrosfera e da crosta continental superior. No caso de *Thanatia* da Crosta Continental Superior, eles propõem um modelo baseado na composição mineralógica preliminar de “Grigor’ev”, especialmente Grigor’ev (2007).

A hipótese *Thanatia* não se refere a um fim da vida no planeta, o que eles propõem é o fim industrial do planeta. Ao contrário da Crosta Terrestre atual, a Crosta Terrestre Crepuscular não contém depósito mineral, ou seja, os minerais não combustíveis estariam todos dispersos e todos os combustíveis fósseis teriam sido queimados. Para Antonio Valero e Alicia Valero (2015), o conceito de *Thanatia* pode ser utilizado como referência ambiental em avaliação de recursos minerais.

A mineração e a reciclagem são processos operacionais que consomem exergia. Nesse caso, é válido considerar a energia necessária no processo da produção da *commodity* (EPPP na produção primária ou ETR na reciclagem) e o custo de substituição de exergia

(ERC). Este último considera o custo de exergia que a natureza teve para concentrar o minério desde o estado *Thanatia* até o depósito explorável.

A análise do custo de exergia dos minerais é complexa porquê minas são formadas por um grupo de substâncias que, em processo de produção, podem ser subprodutos (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). Como exemplo, o ouro pode ser subproduto da prata e essas substâncias detêm diferentes valores de impacto ambiental.

O ERC é apresentado por Antonio Valero e Alicia Valero (2014) para mensurar a exergia necessária para levar o mineral do estado *Thanatia* até a mina e eles afirmam que o ERC constitui ferramenta útil em perspectiva do estado de depreciação ou da qualidade dos recursos minerais. Whiting, Gabriel e Sousa (2016) explicam que o ERC pode ser utilizado em análise de bio-produtos.

Segundo Palacios et al. (2018b), o ERC é um conceito válido para avaliar as perdas de riquezas minerais em uma região ou em um país. Eles afirmam, considerando as perdas de riquezas minerais possíveis de serem representadas em valores de exergia como o ERC, que a exploração do ERC de minerais não combustíveis na América Latina e a relação preço e lucratividade com as *commodities* não é sustentável. Assim, asseveram ser necessário haver uma política de sustentabilidade e valorização dos minerais da América Latina.

Mais recentemente, Palacios et al. (2019) avaliam a máxima energia consumida com tecnologia para produzir o ouro do depósito mineral (mina), ressaltando que a reciclagem é urgente em consequência da necessidade das futuras gerações utilizarem o ouro.

A Raridade Termodinâmica é entendida como a exergia necessária para obter determinado mineral do estado *Thanatia*, ou seja, a Raridade Termodinâmica pode ser entendida como a improbabilidade de encontrar e acessar um minério. Essa ideia tem fundamento na entropia (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2015). Calvo, Valero e Valero (2018b) apresentam a Raridade Termodinâmica de 47 metais e, destes, o paládio está em primeiro lugar com a maior Raridade Termodinâmica, o ouro em quinto e a prata em décimo segundo.

Szargut, Zibik e Stanek (2002) e Domínguez, Valero e Stanek (2017) expõem que o custo termo-ecológico (TEC) é definido como o consumo acumulado de exergia não renovável conectado com a fabricação de um produto. Segundo Domínguez, Valero e Stanek (2017), do ponto de vista do conceito de TEC associado aos minerais, o cálculo da concentração de exergia é mais crucial que o conteúdo de exergia. No presente trabalho, nós focamos no conceito de Raridade Termodinâmica, e não na utilização do (ERC + TEC).

A metodologia convencional para rotular material crítico foca principalmente em duas das seguintes dimensões, o risco de mercado e a importância econômica, variáveis muito voláteis, enquanto a Raridade Termodinâmica é muito pouco volátil (CALVO; VALERO; VALERO, 2018b). A proposta de Calvo, Valero e Valero (2018b) de alteração da lista da UE 2014, com vistas a incluir a Raridade Termodinâmica como mais um critério de avaliação objetiva rotular esse material crítico, ou seja, se um material tem duas das seguintes dimensões consideradas em risco elevado – risco de mercado, importância econômica e Raridade Termodinâmica –, então o material deveria ser rotulado como crítico. Na proposta, o ouro e a prata ainda não foram incluídos, pois, dentro dos três critérios, só representam alto risco de Raridade Termodinâmica. O valor da Raridade Termodinâmica é considerado de alto risco quando é maior que 1000 GJ/t.

Em um artigo recente que não aborda o conceito da Raridade Termodinâmica, Yuan et al. (2019) sugerem uma nova metodologia (utilizando técnicas da estatística) para avaliar a criticidade de minerais considerando mais agentes além de simplesmente a “importância econômica” e o “risco de fornecimento”. Eles levam em conta agentes como o limite de impacto e variáveis interativas (demanda, preço, regulamentações, pontos de criticidade prévia e estrutura do mercado).

## **2.1 A ENERGIA NECESSÁRIA PARA EXTRAIR OS METAIS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO MINÉRIO**

Robert U. Ayres (2007) previu a possibilidade de uma barreira mineralógica em consequência da diminuição da concentração do minério em mina. Ele cita o caso do cobre, que, em teoria, teria dois substitutos, a prata ou o alumínio, porém, a primeira é mais escassa e onerosa; enquanto o segundo detém muito menos qualidade em condutividade. Ele afirmou que nas décadas seguintes o valor monetário do cobre poderia aumentar em consequência da diminuição da concentração do cobre em mina.

Mudd (2007b) apresentou dados históricos da mineração e produção de cobre, chumbo-zinco-prata e níquel da Austrália. Ele afirmou que a discussão da concentração (grau) do minério é importante para a sustentabilidade ambiental. Mudd (2007a) discute a diminuição da concentração do ouro em mina e o aumento de energia para extrair tal metal. Em outro estudo, Mudd (2007c) analisou o declínio da concentração do ouro em mina e

afirmou que isso é uma preocupação para a sustentabilidade ambiental e para a economia no futuro.

A energia necessária e a emissão de gases na produção de metais dependem do depósito (mina); quando a concentração do minério é baixa em um depósito, a energia necessária na mineração, assim como a emissão de gases, tem um valor elevado. Os fatores que influenciam o impacto ambiental da produção de metal são os seguintes: concentração do minério, energia elétrica, combustível, material utilizado no transporte e tecnologia usada no processo da produção (NORGATE; HAQUE, 2010).

A concentração dos minérios do grupo da platina (*PGMs*) é baixa, bem como é baixa também a concentração do minério ouro. Comparando a produção de ouro e a produção unitária dos *PGMs*, os custos ambientais unitários para *PGMs* são um pouco maiores; é preciso um pouco mais de energia, um pouco menos de água e libera moderadamente mais gases de efeito estufa (GLAISTER; MUDD, 2010).

O aumento da escassez dos minerais ocorre pelos seguintes motivos: ao longo dos anos, as minas com maior concentração de minérios e maior acessibilidade são exploradas. Para os próximos anos há uma previsão de maior demanda por minerais raros, porém, também há previsão de maior escassez em consequência da diminuição da disponibilidade e maior busca por determinados minérios; as minas menos acessíveis ou com concentração menor de minério detêm um potencial maior de consumo de energia e mais impacto negativo no ambiente. No meio científico há autores como Chapman e Roberts (1983) e Antonio Valero e Alicia Valero (2014) mostrando que na medida em que a concentração do minério diminui em mina, a energia necessária na produção dos metais tende a aumentar em ordem exponencial. Os depósitos minerais degradados requerem mais energia na produção dos minerais e provocam mais impacto ambiental.

Antonio Valero e Alicia Valero (2014) embasaram sua metodologia para mensurar a energia necessária para extrair metal em mineração e concentração principalmente em Chapman e Roberts (1983). Eles afirmam que a energia necessária em mineração e concentração/fundição e refinaria tem uma tendência inversa à proporção da concentração do metal no minério. Aqui cabe dizer que a composição e a coesão também são fatores importantes na decisão se uma mina é explorável ou não, entretanto, o principal é a concentração do minério a ser explorado.

Segundo Antonio Valero e Alicia Valero (2014), a quantidade de exergia para extrair um mineral de uma mina segue o logaritmo negativo de seu grau. Quando o grau do mineral

tende a zero, o esforço necessário para a extração do mineral tende ao infinito, conforme representa a Figura 2.1.

Aqui cabe dizer que a exergia mínima de concentração do minério ( $b_c$ ) pode ser analisada pelo logaritmo negativo de seu grau. Isso representa o esforço mínimo que a natureza teve para trazer os minerais do estado de *Thanatia* para o estado de mina (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

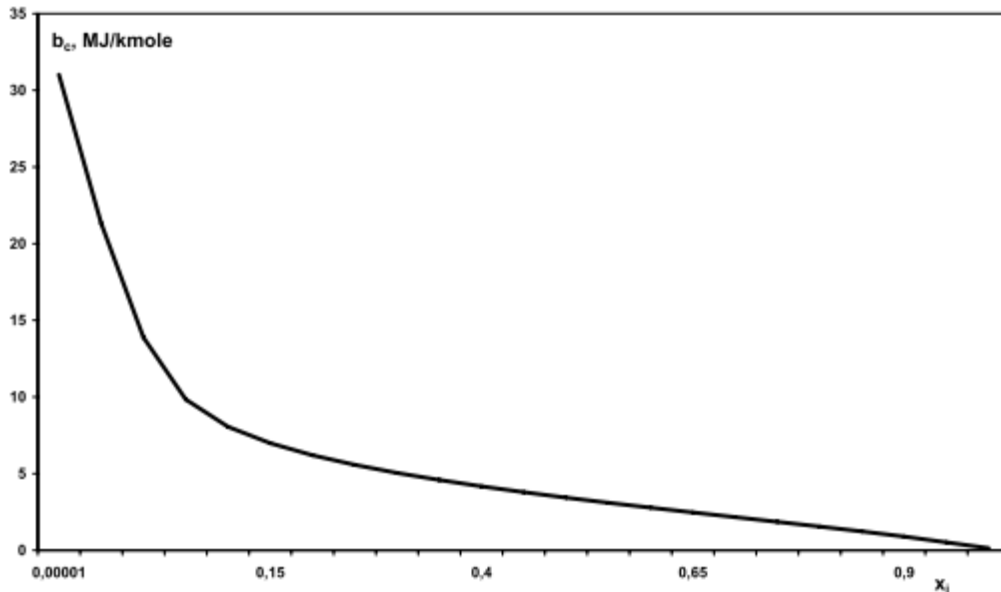


Figura 2.1: Exergia necessária para separar uma substância de uma mistura.  
Fonte: Antonio Valero e Alicia Valero (2014).

Rui Rosa e Diogo Rosa (2008) abordam amplamente o conceito de custo exergético na extração de recursos minerais, afirmando que a diminuição do grau do minério eleva muito a exergia necessária para extrair o minério e isso diminui o retorno da exergia investida no processo.

Em consequência do declínio do grau do minério em mina, mais água, energia e recursos são necessário para a produção do mesmo montante de metal, e, em razão disso, mais resíduo de rocha é gerado. Uma nova tecnologia pode melhorar a extração do minério, mas não pode reduzir a exergia mínima necessária no processo de mineração à medida que os minerais se tornam dispersos (CALVO; VALERO; VALERO, 2017).

Com base em todas essas referências, acreditamos que, em consequência da diminuição da concentração de metal em mina, muito mais recurso exergético é necessário na mineração do metal e, assim, mais recurso exergético é destruído. Além disso, mais resíduo e emissões são gerados.



Os economistas consideram o custo tomando como base os recursos necessários para produzir algo e calculando-o a partir de uma mistura de grandezas físicas e econômicas. O custo físico é um bom índice de avaliação em Termoeconomia, ao contrário do valor monetário. Na prática, o custo para separar uma mistura é muito maior que o menor valor termodinâmico necessário no processo de separação. No campo da engenharia, tomando como base os conceitos da Segunda Lei, todos os recursos físicos podem ser mensurados com a exergia. Nesse sentido, a perda de exergia é um indicador de irreversibilidade física, ou seja, o conceito chamado custo de exergia (ou destruição de exergia) informa a irreversibilidade física de um processo de produção; a exergia destruída em um sistema definido é a irreversibilidade do sistema. Na prática, quanto maior é o custo de exergia, menor é a eficiência da produção. Por outro lado, é válido afirmar que a destruição abiótica é um problema que afetará as próximas gerações.

O custo de exergia na mineração é diretamente influenciado pelo grau de minério em mina. Quando o valor do custo de exergia em mineração ou refinaria aumenta, o valor do ERC e da Raridade Termodinâmica também aumentam. Isso ocorre na medida em que a concentração do minério em mina diminui. A Figura 2.2 ilustra o comportamento do valor da Raridade Termodinâmica associado ao valor do custo de exergia (kWh) necessário para produzir *commodity* de *Thanatia* à mina e também o beneficiamento.

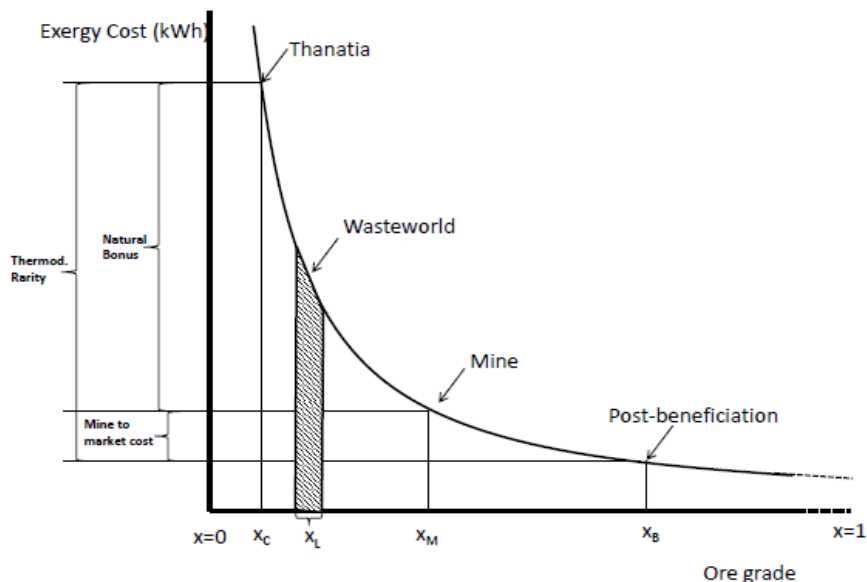


Figura 2.2: Custo de exergia associado à Raridade Termodinâmica.  
Fonte: Antonio Valero e Alicia Valero, 2015.

Segundo Antonio Valero e Alicia Valero (2014), existem dois fatores principais que fazem o valor da Raridade Termodinâmica e do ERC de um mineral ser elevado. 1) quando a concentração do mineral na crosta crepuscular é baixa e a diferença do grau do minério na mina (em média) até *Thanatia* é elevado; 2) quando a energia para beneficiar o minério é elevada em consequência da complexidade Físico-Química.

Antonio Valero e Alicia Valero (2015) também explicam que a Raridade Termodinâmica pode ser utilizada como um método para avaliar a situação dos minerais e possibilita entender quais são os principais fatores que influenciam na situação dos minerais para as próximas gerações.

Caso surja uma tecnologia melhor para produzir uma determinada *commodity* de um mineral, a Raridade Termodinâmica de tal mineral pode ser reduzida. Isso ocorre porque o valor do ERC diminui, assim como há redução em outros custos – da mineração, do beneficiamento, da fundição e da refinaria (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Se a ordem e a organização aumentam em um sistema, a entropia diminui. A “probabilidade de entropia” mede a incerteza da ocorrência (ou da probabilidade de ocorrência do evento) ou do resultado final em um sistema/processo e, atualmente, essa teoria tem sido utilizada na área da ciência da informação.

A teoria da Probabilidade da Entropia foi inicialmente proposta por Shannon (1948). Para demonstrar a relação de probabilidade de entropia da informação considere o seguinte: uma mensagem de informação pode ser estabelecida por meio de zeros (0s) e uns (1s), para que os zeros (0s) e uns (1s) estejam em um formato de informação utilizável (mensagem) precisam estar organizados em determinada ordem. Portanto, se os bits estiverem pouco ordenados, significa que há uma elevada probabilidade de entropia no processo (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). Isso ocorre porque quando um pacote de bits chega para um roteador com qualidade inadequada (desordem) o roteador envia uma requisição requerendo um novo re-envio. Para apresentarmos um exemplo simples, considere o seguinte: um roteador A recebe um conjunto de bits zeros (0s) e uns (1s) para ordená-los e enviá-los para outro roteador B, que deverá ordená-los e enviá-los para outro roteador C. Se os bits chegarem pouco ordenados no roteador B há uma elevada probabilidade de entropia para que os bits sejam ordenados. Outro exemplo simples: suponha que um metal x é muito escasso e essencial para determinada aplicação. Nesse caso, é necessário descobrir novas fontes (minas) para produzi-lo, mas, quanto mais desordenado ou mais disperso (em menor concentração em mina) o metal estiver na natureza, há muito mais probabilidade de incerteza

na descoberta de novas minas viáveis para a sua exploração. Além disso, quanto mais disperso se tornar o metal x, muito mais energia será demandada em sua produção.

Neste trabalho de tese nós compactuamos com a ideia de que se a concentração de um metal em depósito diminui, a energia necessária para produzi-lo aumenta exponencialmente, conforme argumentado por Antonio Valero e Alicia Valero (2014) e Shannon (1948).

### **2.1.1 Trabalhos de Robert U. Ayres**

Saavedra et al. (2018) afirmam que o conceito de Metabolismo Industrial foi iniciado por Robert U. Ayres na década de 1980 e esse conceito é a chave do de Ecologia Industrial. No que se refere à exergia, acreditamos que os trabalhos de Robert U. Ayres foram importantes para o início da construção do conceito da utilização de recurso exergético associado às questões ambientais.

Na base de dados do Science Direct foram encontradas, em 2019, aproximadamente 100 publicações de Robert Ayres, duas delas em 2019 e a mais antiga em 1971. Na base de dados Scopus (2019) constam 148 publicações desse autor, com um total de 4.072 citações. Robert Ayres e Edward Ayres (2010) afirmam que ele é autor e coautor de 18 livros e mais 200 *journals* e capítulos de livros. Nesta tese, foram destacadas nove referências de Robert Ayres, publicadas no período de 1994 a 2013, conforme a Tabela 2.1. Essas publicações tratam do relacionamento da Termodinâmica com a transformação humana na terra. Ayres chama essas transformações de “Eco Termodinâmica”.

Segundo Ayres (1998), a importância da disponibilidade de materiais tem sido ignorada em metodologias padrão para contabilização de energia, havendo um declínio – escassez – dos minérios ao longo do tempo. Esse fenômeno de depreciação é particularmente evidente no caso de cobre, chumbo, zinco, estanho, prata e ouro.

O significado da Segunda Lei associado à economia às vezes tem sido incompreendido (AYRES, 1998). Os economistas que defendem a noção de “sustentabilidade forte” parecem estar mais perto da verdade do que os otimistas, que acreditam em mais ou menos ilimitadas possibilidades de substituição. O pressuposto subjacente à maioria dos economistas de recursos – de que os recursos materiais podem ser sempre encontrados em quantidades maiores nos graus mais baixos – é simplista e enganador. As leis da natureza não são flexíveis a ponto de identificar facilmente os metais raros ou substituí-los por outros materiais (AYRES, 2007).

A maioria dos economistas acreditam que o reaproveitamento de materiais deverá acontecer automaticamente, assim que o custo de extração e refino de recursos virgens sobe até exceder o custo da recuperação, reutilização e reciclagem (AYRES, 1998). Uma vez que a reciclagem não tem 100% de eficiência e utiliza exergia no processo, um declínio de material e consumo de exergia em processos deve ser considerado (AYRES; MARTINAS, 1994, p. 5-6). Assim, é interessante considerar e tratar a eficiência dos sistemas de produção ou de recuperação, pois, ao aumentar a eficiência, diminuem-se as perdas (AYRES, 1998).

Tabela 2.1 Principais publicações de Robert U. Ayres relevantes para a escrita deste estudo

<b>Publicação</b>	<b>Citações por artigo*</b>	<b>Relevância</b>
Ayres e Martinas (1994)	-	A economia como processador de informação. Ecotoxicidade como potencial de entropia. A dissipação de energia livre de uma fonte externa maximiza a produção de entropia local.
Ayres (1995)	142	Análise de ciclo de vida e impacto ambiental.
Ayres (1998)	-	Eco-termodinâmica e exergia. Resíduo e potencial de provocar dano ambiental.
Ayres (1997)	113	Implicação econômica e ambiental da reciclagem de metais.
Ayres (1999)	99	Implicação da Segunda Lei da Termodinâmica no ambiente e na economia.
Robert Ayres e Leslie Ayres e Masini (2006)	-	Análise exérgica da produção de metais como alumínio, ferro, aço, cobre, chumbo e zinco.
Ayres (2007)	98	O limite na substituição de metais.
Robert Ayres, Leslie Ayres e Råde (2002)	-	A demanda na utilização do cobre.
Ayres e Peiró (2013b)	30	A reciclagem de metais preciosos e raros vai ser cada vez mais importante.

\*O número de citações referenciadas na base de dados Scopus em 2019.

Pode haver significativo ganho com a evolução da reciclagem tecnológica (desde que haja um fluxo adequado de energia disponível), como pode ocorrer com o metal semiescasso cobre. Metais extremamente valiosos, como o ouro e a platina, são desperdiçados em eletrônicos – televisões, computadores, telefone móvel, bateria, etc. – que, por sua vez, não estão sendo reciclados. Isso talvez ocorra em consequência da quantidade desses metais ser considerada pequena nos circuitos (AYRES, 2007).

## 2.2 CONCEITOS DA SEGUNDA LEI ASSOCIADOS À UTILIZAÇÃO DE RECURSOS MINERAIS

Segundo Antonio Valero e Alicia Valero (2014), expressões como “recursos naturais de baixa entropia são convertidos em resíduos de alta entropia” são amplamente utilizadas na literatura pouco mais que qualitativas, nunca convertidas em números que possam realmente avaliar a destruição anual do capital natural da terra.

Em sistemas do mundo real há um aumento irreversível da entropia ou da destruição de exergia. A análise de energia diz respeito à quantidade. A entropia é sensível à qualidade, mas como ela é expressa em unidade de energia/temperatura ela é pouco prática. A exergia expressa a qualidade e a quantidade da energia trocada e qualquer produto, recurso, resíduo ou emissão de poluição podem ser avaliados objetivamente com a exergia. Portanto, pode-se construir indicadores de tendência utilizando-a.

Em misturas que envolvem substâncias não ideais, como é o caso de processos reais, as irreversibilidades são grandes. Assim, a energia necessária com tecnologia para produção de metal é muito maior que o mínimo termodinâmico necessário. A mineração e a metalurgia fazem a separação, a concentração e o isolamento das substâncias frequentemente extraídas da terra com misturas oxidadas. Esses processos estão sujeitos à lei exponencial Termodinâmica da separação (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Em processos de fundição e refinaria, a energia total considerada é igual ao conteúdo da energia de combustíveis mais a eletricidade necessária nesses processos. O conteúdo da energia de combustíveis praticamente coincide com a exergia e a eletricidade é exergia pura (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Geralmente, os trabalhos que tomam como base a exergia de recursos naturais focam no cálculo do montante de exergia necessária para produzir determinada *commodity*. A exergia pode ser mensurada da referência ambiental Termodinâmica e os recursos exergéticos podem ser mensurados da referência *Thanatia* (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

A exergia química como referência ambiental é mais comumente referenciada por Szargut et al. (1988) ou Szargut (1989), sendo uma ferramenta bem estabelecida na literatura. Os valores da exergia química de minerais também podem ser vistos em Antonio Valero e Alicia Valero (2014).

Em relação a previsão de exaustão de reservas minerais de vários minerais raros em poucas décadas, a Tabela 2.2 apresenta as previsões de esgotamento de metais preciosos e

do cobre. Os dados utilizados nessa previsão são de Mineral Commodity Summaries (2010). Outros valores, de outros minerais, podem ser vistos em Antonio Valero e Alicia Valero (2014).

Tabela 2.2: Exergia de reservas mineral e de recursos no mundo – os valores são expressados em ktoe

Substância (relatório de USGS)	Minério/mineral	Produção (2008)	Reservas (2010)	Recursos	Anos de produção
Ouro	Ouro nativo	1,76E-02	3,66E-01	N.A.	21
Cobre	Chalcopyrite	8,94E+03	3,13E+05	1,74E+06	35
Prata	Argentite	1,70E+00	3,20E+01	N.A.	19
Metais do grupo da platina(PGM)	Cooperite	5,28E-02	8,07E+00	1,14E+01	153
Iodo	(I) em brines	5,34E-01	3,02E+02	6,85E+02	566

Fonte: Antonio Valero e Alicia Valero (2014).

Em milhões de anos a natureza formou e concentrou os minerais por meio de várias atividades geológicas tal como a separação magnética, hidrotermal, sedimentação e processos de resíduos (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). O sistema terra pode ser assumido como um sistema fechado e, então, os minerais são não renováveis (AYRES; AYRES; MASINI, 2006; ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Embora a terra seja composta de minerais, apenas uma fração dos minerais (as reservas minerais) tem potencial de exploração. A porção explorável e limitada está sendo extraída com perdas irreversíveis. Além disso, a substituição de minerais com o avanço da tecnologia só pode ocorrer com recursos minerais disponíveis. Quando os minerais vão para aterros, se tornam dispersos ou oxidados e não podem ser recuperados (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Atualmente, em consequência da diminuição da concentração de metal em mina, mais recursos energéticos são necessários na mineração do minério e mais recurso abiótico é destruído.

As reservas de elementos como o ferro e o alumínio, abundantes na Crosta Terrestre, provavelmente nunca atingirão a exaustão absoluta. Entretanto, atualmente eles não são os minerais mais depletados, como o eram no século XX. Hoje em dia, as reservas de prata, ouro, estanho, arsênico, antimônio e chumbo estão se tornando mais escassas mais rapidamente (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). Se a taxa de consumo de minerais continuar no mesmo padrão atual, muitos minerais serão exauridos até 2050 (CHRISTMANN, 2018).

Em 35 anos, o número de pessoas poderá dobrar no mundo e a extração de recursos materiais tende a aumentar, assim, os estoques (minas) de muitos recursos minerais poderão ser depletados em cerca de um século. Antes disso, com a diminuição do grau dos recursos minerais, a energia necessária para obter os recursos minerais e o impacto ambiental provocado por essa atividade deverá aumentar exponencialmente (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Atualmente, os elementos utilizados em tecnologias correspondem a quase todos os elementos da tabela periódica. Novas tecnologias estão surgindo constantemente, o que dificulta a possibilidade de substituí-los. Além disso, a substituição de materiais é limitada e em muitos casos impossível, ao contrário da substituição de energia ou de dinheiro (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

A extração de minerais está em ascensão exponencial desde antes do século XX. Nos dias atuais, há uma previsão de aceleração do aumento de extração de determinados minerais em consequência de sua usabilidade em tecnologias como aparelhos eletrônicos e de energia renovável. Os elementos como índio, gálio, germânio, terras raras, tântalo, zircônio, cobalto, *tin*, lítio, telúrio, fósforo, metais do grupo da platina e metais preciosos, etc., são muito utilizados em novas tecnologias e pouco reciclados (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). A ascensão no desenvolvimento industrial da China nos últimos anos é um fator importante para o aumento da utilização de minerais (CHRISTMANN, 2018).

A Figura 2.3 mostra a evolução de produção das principais *commodities* minerais não combustíveis em âmbito global no século XX (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Em consequência das limitações de tecnologia é praticamente impossível obter exergia química de substâncias dispersas. A escassez percebida e, principalmente, a real é um problema associado à limitação da concentração de depósitos minerais (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

A escassez e a depreciação deveriam ser seriamente consideradas com uma abordagem permanente na economia, política e tecnologia. A avaliação Termodinâmica dos minerais tomando como referência a *Thanatia* possibilita a contabilização física da depleção de recursos minerais (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

A diferença de *Thanatia* e a mina aumenta com a qualidade da mina (concentração do minério). Isso significa que, na medida em que os depósitos minerais se esgotam, a diferença entre *Thanatia* e a mina diminui. A terra gradualmente perde exergia e se aproxima de *Thanatia*, que, pode ser utilizada como base inicial da avaliação de depleção abiótica. O

ERC pode ser utilizado para avaliar a depleção abiótica em uma avaliação de ciclo de vida da cova ao berço (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

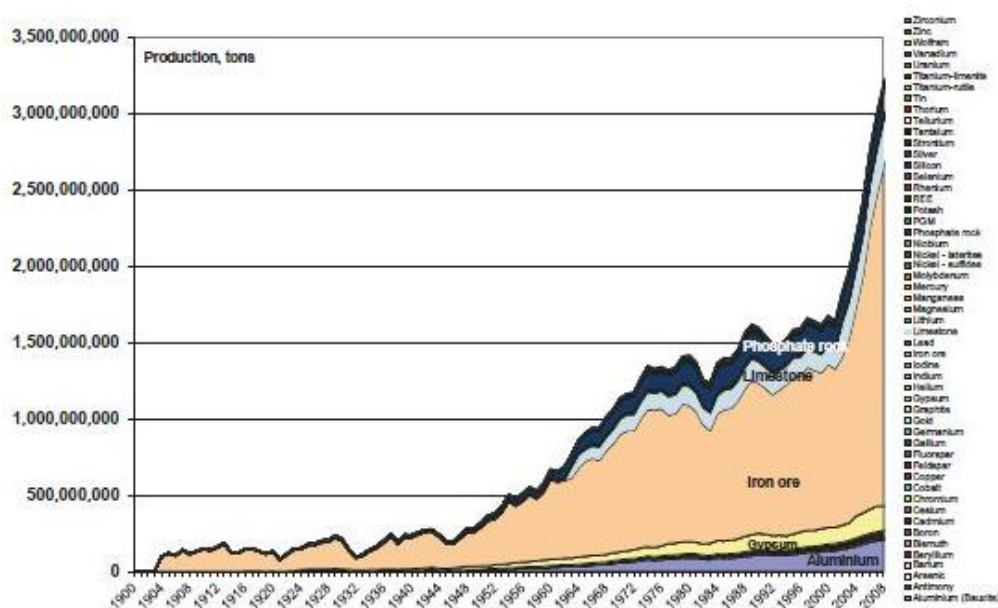


Figura 2.3: Produção das principais *commodities* minerais não combustíveis na terra no século XX  
 Fonte: Antonio Valero e Alicia Valero (2014).

Os fatores geológicos são mais estáveis que os fatores geopolíticos e socioeconômicos (ALICIA VALERO, A., et al., 2018). O valor monetário pode ser inapropriado para avaliação ambiental de metais (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014), pois o preço das *commodities* é muito volátil (ORTEGO et al., 2018a) em virtude de a magnitude do dinheiro não ser absoluta e universal. Ao contrário da exergia, o dinheiro não representa o verdadeiro endividamento da sociedade em relação à natureza. O preço em muitos casos reflete a oportunidade de especulação, mas não o esforço do homem ou da natureza. Quando há instabilidade política, a associação de preço e escassez pode distanciar-se ainda mais. Por exemplo, o ouro é influenciado fortemente pela especulação do mercado e seu preço passou de 10.000.000 \$/t em 2000 para 40.000.000 em 2010. Outros metais preciosos, como a prata e a platina, seguiram padrões econômicos similares ao do ouro (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). Segundo Palacios et al. (2018a), a exportação de determinados metais da América Latina tem importância global, já que cerca de 12% da produção de ouro é realizada na América Latina e cerca de 77% do ouro produzido aqui é exportado para a América do Norte; 21% para a Europa; cerca de 38% do cobre para a China e de 48% de prata também para a China.



Atualmente, a terra é um planeta dominado pela economia humana não natural, entretanto, é relevante considerar que a economia difere radicalmente da Termodinâmica em três pontos (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014): a) quantitativo de recursos finitos; b) qualidade dos recursos finitos; c) intervalos de tempo aplicados.

Do ponto de vista dos conceitos da Termodinâmica, três tipos de criticidade de minerais podem ser definidos (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014): a) mineral – escassez de mina, não de elemento; b) química – relacionada à dificuldade de separar metais tipicamente encontrados ao lado de outros metais com características químicas similares; c) escassez absoluta – geologicamente infrequente.

### **2.2.1 Impacto ambiental provocado pela mineração**

Minerais, energia e ambiente são fortemente interligados e dependentes entre si. De mais a mais, as conexões entre terra, água, energia ou minerais provavelmente serão mais fortes no futuro. A mineração é uma atividade com o maior impacto ambiental na perspectiva ambiental de berço ao túmulo. Atualmente, a produção e utilização de minerais como ouro, diamante e outros não é um cenário ideal para a sustentabilidade do planeta, existindo a necessidade de reutilizar ou reciclar esses materiais para melhorar seus níveis de sustentabilidade. Com a tendência de utilização e consumo de minerais não é possível que o planeta absorva todo o impacto ambiental, além de os recursos minerais e energéticos não serem suficientes para manter um crescimento indefinido. Ademais, a inovação e a criatividade humana empreendidas no desenvolvimento tecnológico podem não ser suficientes para superar todos os problemas existentes e tampouco os problemas futuros. Portanto, é importante que a humanidade gereencie os recursos não renováveis com inteligência e ordem e a abordagem da *Exergoecology* pode ser utilizada para avaliar a exergia de recursos naturais de um estado disperso da terra (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Nos últimos anos, a necessidade de reciclar minerais está gradativamente mais evidente como uma possibilidade de salvação ecológica. Entretanto, é necessário lembrar que a atividade da reciclagem requer energia e, quanto maior a dispersão do material, mais energia é necessária em processos de recuperação (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

## 2.3 AS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DE METAIS ANALISADOS NESTE TRABALHO

Existem previsões de que o limite de produção primária de determinados metais preciosos poderá ocorrer nas próximas décadas e no próximo século. Antonio Valero e Alicia Valero (2014) afirmam que a produção primária do ouro teria (a partir de 2014) previsão de durar cerca de 21 anos; a prata, 19 anos; o cobre, 35 anos e os metais do grupo da platina, 153 anos (conforme a Tabela 2.2). Em ordem crescente, os principais metais com previsão de exaustão de suas reservas, considerando o consumo em relação às reservas conhecidas, são os seguintes: antimônio, *strontium*, *zinc*, *tin*, *silver*, *indium*, *lead*, *gold* e *barium*, com reservas estimadas de 14 a 21 anos.

O ouro está distribuído na natureza principalmente em minério de ouro nativo e em *tellurides*, sendo utilizado predominantemente em joias. Em consequência da característica do ouro superior em condutividade elétrica e resistência à corrosão, a partir do século XX se tornou essencial na indústria de eletrônicos. O paládio normalmente está associado, na natureza, a outros minérios do grupo da platina ou com níquel (Ni), cobre (Cu) e ferro (Fe), e é cada vez mais utilizado em capacitores cerâmicos, pois tem elevada resistência à corrosão e, por isso, é utilizado em contatos elétricos de baixa tensão. Ainda, é usado também em joias e como catalisador para reduzir as emissões de gases em escapamento de veículos. A prata é amplamente distribuída em minério de *sulphide*, dos quais a *argentite* é a mais importante. Cerca de 90% da prata minada é subproduto de cobre, chumbo, zinco e ouro, tendo uso em talheres, espelhos, equipamentos eletrônicos, fotografias, joias e como catalisador em reações oxidantes. O principal minério de cobre é o cobre *pyrite* (*chalcopyrite*), que representa mais de 50% de todos os depósitos de minério de cobre; é ótimo condutor de calor e eletricidade e, portanto, muito importante na indústria de eletroeletrônicos (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

A Austrália detém a maior concentração de cobre do mundo, apesar de haver diminuído muito no último século. Esse declínio vem ocorrendo desde 1842, passando de 27% para 1,01%; o ERC sofreu redução de 1,68 toe/t (tonelada de óleo equivalente por tonelada), em 1849, para 1,03 toe/t, em 2007. O grau da prata diminuiu de cerca de 200 g/t, em 1931, para as cerca de 105 g/t atuais. O ERC da prata passou de 342 toe/t, em 1884, para cerca de 248 toe/t, em 2007. A extração de ouro, cobre e prata contribui para a maior parte do bônus natural perdido (ERC) na Austrália (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

A análise da produção de minerais é complexa porque muitos minérios são subprodutos. No caso dos metais preciosos, eles podem ser obtidos como subprodutos da produção primária de cobre, chumbo e zinco (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Os valores monetários de determinados metais raros têm aumentado muito com a diminuição de suas concentrações em mina e com o aumento da demanda em novas tecnologias.

Segundo Antonio Valero e Alicia Valero (2014), no futuro o valor monetário do cobre poderá ficar similar ao da prata porque a demanda daquele aumentará em consequência da tendência de aumento das fontes de energia renováveis que utilizam o cobre como meio de transmissão de energia.

## **2.4 O CICLO DE VIDA E DESEMPENHO AMBIENTAL**

A ideia de que a atividade humana gera impacto no ambiente e que esse impacto poderá gerar problemas para as próximas gerações é de conhecimento global. Embora os países em desenvolvimento tenham feito esforços no sentido de melhorar o desempenho ambiental de suas atividades produtivas, essas ações proativas tiveram lugar tardiamente na América Latina (CALDEIRA-PIRES et al., 2005).

O uso racional e sustentável de recursos naturais é um desafio para a indústria de minerais, especialmente porque os países em desenvolvimento são os principais produtores e também porque os países desenvolvidos são os principais importadores (CALDEIRA-PIRES et al., 2005, p. 207).

Existe uma necessidade de estudos diversos e divulgação científica de informação de metais sobre aspectos ambientais, haja vista que a falta de informação normalmente dificulta a possibilidade de tomada de decisões baseadas em Avaliação do Ciclo de Vida (CALDEIRA-PIRES et al., 2005).

O potencial de aquecimento global provocado pela produção de metais no mundo em 2008 é apresentado na Figura 2.4 (NUSS; ECKELMAN, 2014). Na produção dos metais do grupo da platina e ouro ocorre os maiores encargos ambientais por kg de metal produzido. O ouro está com o valor de maior impacto em Eutrofização de água fresca e toxicidade humana. O ródio (Rh) está com valor elevado para todas as categorias de impacto apresentadas e, nas categorias de potencial de aquecimento global, demanda de energia acumulada e acidificação terrestre o Rh está com os maiores valores de impacto.

De acordo com Alicia Valero e Antonio Valero (2013), no que se refere à contabilização da avaliação de depleção abiótica, a ferramenta Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) apresenta deficiência e precisa ser melhorada. Para eles, uma abordagem válida para ser utilizada como abordagem Termodinâmica para avaliação da depleção de minerais não combustíveis é o ERC.

Aqui cabe dizer que o problema da depleção não é exclusivamente consequência da ausência de materiais na terra, e sim falta de uma provisão de material/energia concentrados (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014), ou seja, em virtude de os minerais serem dispersos ou oxidados o custo exergético de produção de *commodities* se torna muito elevado.

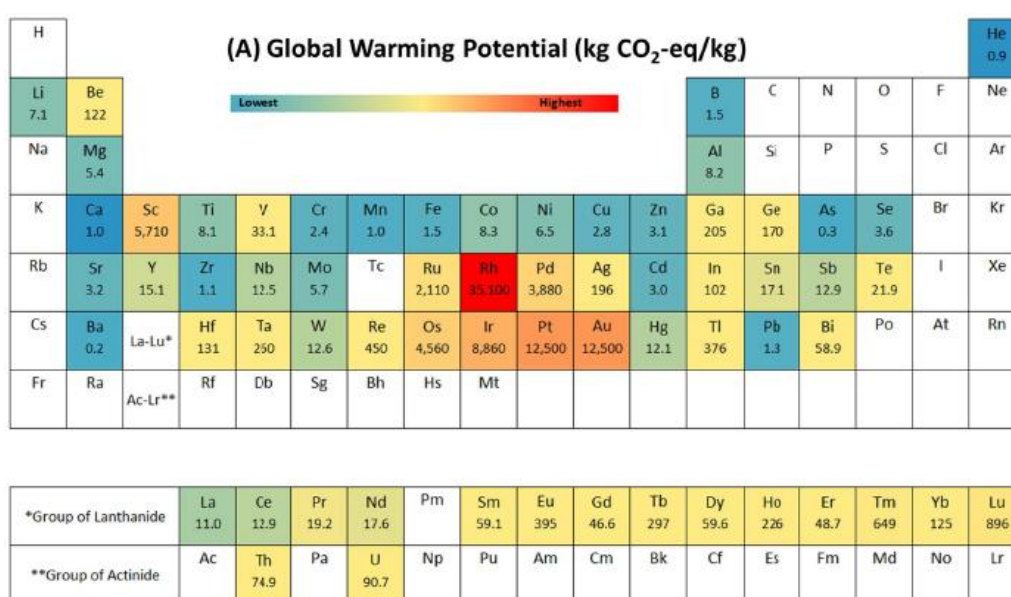


Figura 2.4: Potencial de aquecimento global por quilograma de cada metal em Kg de CO<sub>2</sub>-Equivalente.

Fonte: Nuss e Eckelman, 2014.

#### 2.4.1 Avaliação de Ciclo de Vida em processos de reciclagem de PCI

Mesmo utilizando um processo com elevado percentual de perda na etapa de pré-tratamento, apenas de 12% a 26% em recuperação de metais preciosos na etapa de pré-processamento, Bigum, Brogaard e Christensen (2012) mostram que a recuperação de paládio, ouro, prata, níquel e cobre em um processo de reciclagem constitui grande benefício ambiental da recuperação de resíduo eletrônico.

Segundo Xue et al. (2016), os metais preciosos são os recursos materiais mais atrativos de serem reciclados em PCI de equipamentos eletrônicos. Eles utilizaram a

Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) aplicada em uma cadeia de reciclagem formal de placa de circuito impresso, tal como na China; consideraram o pré-tratamento, a recuperação de metais pesados e de metais preciosos e incluíram as etapas de refino do material. O potencial de aquecimento global foi a categoria de impacto ambiental mais significativa, seguido pelo potencial de depleção abiótica fóssil e do potencial de eco-toxicidade em meio aquático marinho. Há diferenças consideráveis em relação ao tipo de reagente utilizado. Foi feita uma comparação com os processos de produção de metais primários convencionais, com destaque para o benefício ambiental da reciclagem de metais em PCIs. Os metais considerados na avaliação foram o alumínio (Al), ferro (Fe), chumbo (Pb), zinco (Zn), prata (Ag), paládio (Pd), ouro (Au) e cobre (Cu). Os autores afirmam que a otimização do modo de coleta aumenta a eficiência da recuperação de metais preciosos na fase de beneficiamento e diminui o consumo de reagentes químicos na fase de refinamento porque facilitam a libertação (dissolução) e separação dos materiais.

A distância para reunir (coletar) PCIs em fim de vida tem um efeito no impacto ambiental. Assim, uma estratégia para diminuir o custo de coleta é diminuir a distância de transporte, o que requer uma distribuição regional na coleta. O apoio governamental com estações de coleta e a conscientização dos cidadãos também é relevante. Ademais, é importante aumentar a eficiência na libertação e separação na fase de beneficiamento para possibilitar diminuir o consumo de energia e aumentar a recuperação de metais preciosos na refinação subsequente. Outra estratégia é conseguir eficiência na libertação e separação de materiais com menos reagente químico na fase de refinamento (XUE et al., 2016) .

A comparação da reciclagem de metais em PCIs *versus* a produção de metal primário convencional é apresentada na Tabela 2.3. O desempenho ambiental do processo de reciclagem em PCIs avaliado por Xue et al. (2016) está descrito na Tabela 2.4. O valor de GWP (potencial de aquecimento global) para a reciclagem de metais em PCIs foi 62% da produção de metais primários. No caso do potencial de depleção abiótica fóssil o impacto da produção de metais primários foi o dobro da reciclagem dos metais de PCIs. O valor do potencial de eco-toxicidade de água marinha para a produção de metais primários aumentou duas mil vezes em comparação com a reciclagem em PCIs (XUE et al., 2016).

Segundo Astrup et al. (2018), em geral, as pesquisas em ACV de resíduos precisam melhorar a transparência e robustez na apresentação dos resultados.

Tabela 2.3: Comparação do impacto ambiental entre a reciclagem de metais em PCIs *versus* a produção primária convencional de metais

Categoria de impacto	Reciclagem de metal em PCIs	Processos de produção de metais primários
GWP 100 years (kg CO <sub>2</sub> - Equivalente)	3813	6097
AP (kg SO <sub>2</sub> -equiv)	10	88
EP (kg phosphate-equiv)	2	651
ADP fossil (kg MJ-equiv)	39018	88244
FAETP inf. (kg DCB-equiv)	7	166223
HTP inf. (kg DCB-equiv)	72	241579
MAETP inf. (kg DCB-equiv)	134636	4,7 × 10 <sup>08</sup>
POCP (kg ethane- equiv)	0,7	7
TETP inf. (kg DCB-equiv)	3	105

Fonte: Xue et al., 2016.

<sup>a</sup>GWP, potencial de aquecimento global; AP, potencial de acidificação; EP, potencial de eutrofização; ADP, potencial de depleção abiótica; FAETP, potencial de eco-toxicidade de água doce; HTP, potencial de toxicidade humana; MAETP, potencial de eco-toxicidade de água marinha; POCP, potencial de criação fotoquímica de ozono; TETP, potencial de eco-toxicidade aquática terrestre; DCB, 1, 4-*dichlorbenzol*.

Tabela 2.4: Desempenho ambiental de uma cadeia de reciclagem de PCIs

Categoria de impacto <sup>(a)</sup>	Processo de coleta	Processo de liberação	Processo de separação	Recuperação de metal pesado	Processo de lixiviação 1	Processo de lixiviação 2	Processo de eletrólise
GWP 100 years (kg CO <sub>2</sub> -Equivalente.)	29	102	36	126	169	3140	211
AP (kg SO <sub>2</sub> -Equiv.)	0,1	0,5	0,2	0,6	4	4	1
EP (kg phosphate-Equiv.)	0,03	0,02	0,008	0,03	0,07	2	0,07
ADP fossil (kg MJ-Equiv.)	404	1520	534	1880	5330	26400	2950
FAETP inf. (kg DCB-Equiv.)	0,07	0,2	0,06	0,2	0,7	5	0,5
HTP inf. (kg DCB-Equiv.)	0,7	6	2	7	6	39	11
MAETP inf. (kg DCB-Equiv.)	216	5230	1830	6440	4920	102000	14000
POCP (kg etano-Equiv.)	0,05	0,03	0,009	0,03	0,2	0,4	0,05
TETP inf. (kg DCB-Equiv.)	0,2	0,08	0,03	0,1	0,1	2	0,2

Fonte: Xue et al. 2016.

<sup>(a)</sup>GWP, potencial de aquecimento global; AP, potencial de acidificação; EP, potencial de eutrofização; ADP, potencial de depleção abiótica; FAETP, potencial de eco-toxicidade de água doce; HTP, potencial de toxicidade humana; MAETP, potencial de eco-toxicidade de água marinha; POCP, potencial de criação fotoquímica de ozono; TETP, potencial de eco-toxicidade aquática terrestre; DCB, 1, 4-*dichlorbenzol*.

## 2.5 RECICLAGEM DE METAIS

Connelly e Koshland (2001b) discutem os conceitos de exergia associados aos da Ecologia Industrial e afirmam que um componente complexo (como um computador) pode deixar de funcionar que uma parte da exergia do material contida no componente ainda prevalece. Assim, o material pode ser reciclado e uma parte da exergia pode ser recuperada. Connelly e Koshland (2001a) explicam que esses conceitos podem ser válidos para desacelerar a velocidade em que a depleção abiótica ocorre. As definições discutidas por Connelly e Koshland (2001a, 2001b) foram inovadoras em sua época, embora caiba dizer que eles não têm uma sequência posterior de trabalhos associados a esses conceitos.

O trabalho de Finnveden e Östlund (1997) avalia o consumo de recursos de exergia na produção de metais; além disso, eles associaram a exergia com a avaliação de ciclo de vida (ACV) em suas análises. Para isso, utilizaram a metodologia de Szargut (1989) para mensurar a exergia química em suas análises. Os cálculos deles mostram que a exergia química necessária na produção do aço é 0,88 MJ/kg, do cobre, 130 MJ/kg, e do ouro, 350000 MJ/kg. Entretanto, eles utilizaram um conjunto limitado do conhecimento geológico em minas específicas e, nessa época, esse conhecimento era bastante limitado. Ademais, não há uma sequência de trabalhos desses autores relacionados à exergia e aos recursos minerais ou metais, exceto em Finnveden, Arushanyan e Brandão (2016), onde eles avaliam uma reciclagem de metal ferroso de laptop, uso e produção; isso também foi feito tomando como base a exergia e a ACV. Goran Finnveden e Per Ostlund não estão entre os principais autores que contribuíram para a evolução do conceito de Raridade Termodinâmica.

Todos os trabalhos relativos à exergia de Jan Szargut são uma fonte fundamental bem estabelecida, em especial sobre a exergia química. Mais detalhes da exergia química podem ser consultados em Szargut (1989).

Atualmente, há um aumento de energia necessária para produzir os metais raros em virtude da diminuição de concentração do minério em mina e existe, ainda, a possibilidade de exaustão de reservas minerais, fato que tem tornado a necessidade de reciclar esses metais evidente.

Por outro lado, os metais com nível de demanda estratégico tem sido reciclados em menos de 50% (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). Segundo Schluep et al. (2009) e Alicia Valero et al. (2018), a taxa de reciclagem do cobre e da prata é de aproximadamente 30% e do paládio de cerca de 50%.

Além disso, quando um material é substituído por outro material para ser utilizado em uma nova tecnologia, pode ser que não exista conhecimento estabelecido para reciclá-la. Reck e Graedel (2012) e Fu et al. (2018) afirmam que no caso de um tipo de bateria, onde

um metal foi substituído por outro, a taxa de reciclagem da tecnologia que utilizava o antigo metal era muito maior em comparação à da nova tecnologia. Isso sugere que os processos de reciclagem de determinados metais ou componentes são casos específicos.

A reciclagem pode salvar energia, mas, assim como a produção primária, também consome energia e provoca depleção de estoques (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). Portanto, os processos de reciclagem precisam ser analisados e novas tecnologias, que consomem menos energia e provocam menos impacto ambiental, devem ser usadas em processos de reciclagem.

A escassez geológica e/ou a escassez comercial é um problema no século XXI e a reciclagem pode reduzir a velocidade com que esse problema aumenta. No entanto, para a reciclagem ser atrativa do ponto de vista comercial é necessário que seu custo monetário seja atrativo.

Segundo Antonio Valero e Alicia Valero (2014), a importância da reciclagem de um material depende do seu nível de criticidade e a criticidade entrópica pode ser de um dos seguintes tipos: de mina, química ou escassez absoluta. Normalmente, quando um componente chega em fim de vida, o material não reciclado dispersa e entra em estado *Thanatia*, mas a reciclagem pode ajudar a colocar um freio nesse processo. No caso da possibilidade de mineração urbana, afirmam que ao armazenar um resíduo ele se torna mais difícil de ser recuperado, pois, com o tempo, pode se misturar com outros materiais. Portanto, quando um equipamento chega em seu fim de vida é necessário seguir as seguintes etapas para reciclar os metais: a) coleção; b) classificação; c) desmontagem ou desmantelamento; d) separação; e) pré-processamento em paralelo com o beneficiamento; f) processo metalúrgico.

Van Eygen et al. (2016) avaliaram (em um estudo de caso) o desempenho da reciclagem de resíduo eletrônico (de *desktop* e *laptop*) na Bélgica, em 2013, em relação ao depósito do material em aterro. Eles avaliaram o ciclo de vida associado ao “cálculo da extração acumulativa de exergia do ambiente natural”, mostrando que é possível mitigar aproximadamente 80% e 87%, respectivamente, no caso de uma reciclagem do computador *desktop* e do *laptop*.

### **2.5.1 Caracterização do *e-waste* em âmbito global**



No que se refere à concentração de ouro em material reciclável em comparação com o ouro em mina atualmente disponível, Antonio Valero e Alicia Valero (2014) afirmam que o telefone móvel contém de 10 a 30 vezes mais ouro que em mina.

Novos aparelhos eletrônicos, como o *smartphone*, economiza investimento em linhas telefônicas, porém, desencadeiam o consumo de metais críticos, como ouro, índio, tântalo, etc., e isso provoca um impacto ambiental elevado (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Segundo Kumar et al. (2018), há uma forte correlação linear entre a geração de *e-waste* por país em relação ao Produto Interno Bruto. Para Fu et al. (2018), menos de 25% do *e-waste* gerado na China é tratado em reciclagem formal.

Por sua vez, Ikhlayel (2018) sugere as seguintes abordagens para o gerenciamento do *e-waste* em países de economia em desenvolvimento: 1) fazer uma avaliação holística e analisar a utilização da melhor prática existente; 2) integrar pontos de geração com a disposição final; 3) avaliar e buscar implementar legislação em relação à disposição do *e-waste*; 4) utilizar uma técnica que possa facilitar a disposição e a reciclagem; 5) monitorar e avaliar as mudanças no gerenciamento do *e-waste*; 6) analisar a perspectiva econômica.

No campo de publicações científicas, Fu et al. (2018) mostram que houve, em dez países de notável contribuição científica, depois do ano 2000, uma grande ascensão em publicações sobre o assunto *e-waste*, conforme a Figura 2.5. Isso mostra que atualmente este é um assunto que preocupa muitos países.

Liu et al. (2018) investigaram problemas provocados pelo *e-waste* em crianças. A pesquisa foi realizada com crianças que tinham contato com *e-waste* na China, tendo sido analisadas 234 crianças de Guiyu e Haogin (ambas cidades da China). Nas análises, as crianças foram submetidas a exame de urina e análise auditivo. Para apresentar os resultados, utilizaram a análise de variância (ANOVA). Segundo esses autores, em áreas poluídas por *e-waste* as crianças podem ter o desenvolvimento do sistema auditivo afetado, principalmente pela presença de chumbo no *e-waste*.

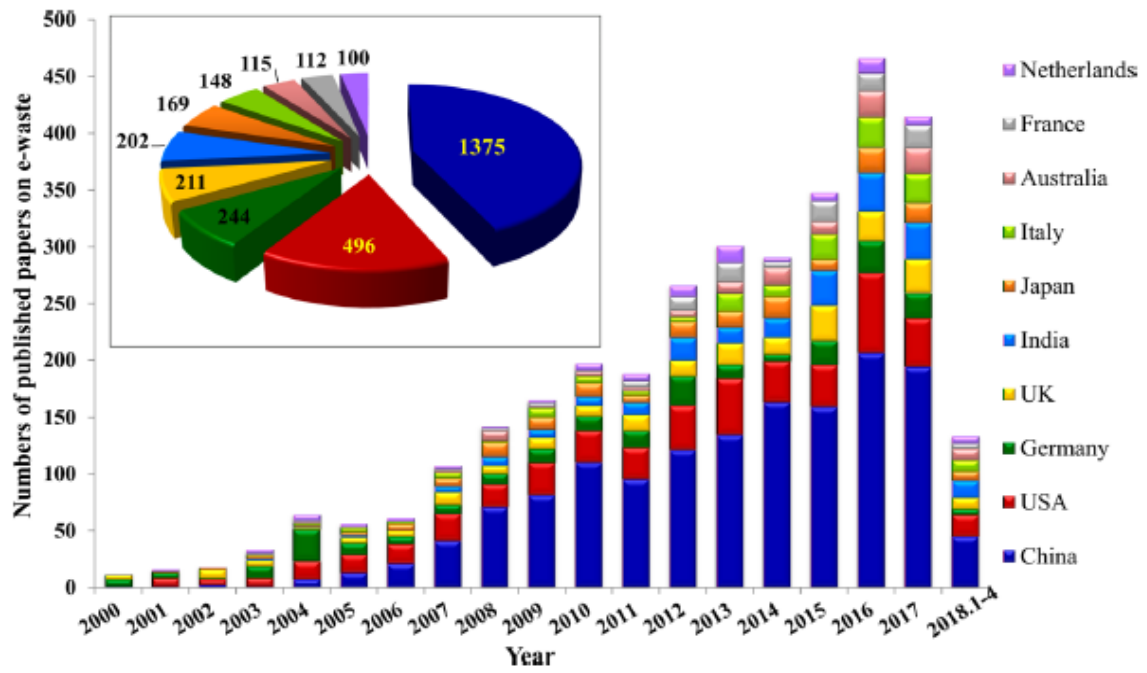


Figura 2.5: Ascensão de publicações com o assunto *e-waste* em dez importantes países nos últimos dezoito anos

Fonte: Fu et al., 2018.

## **2.6 GERENCIAMENTO DO *E-WASTE* NO BRASIL**

Em países em desenvolvimento, como o Brasil, normalmente não há sistema de gerenciamento de *e-waste* com qualidade em grande escala, pois a condição econômica de uma região tem relevância para as condições que um país tem em cuidar da sustentabilidade. Esse cuidado depende também da consciência da população e, principalmente, da legislação (obrigatoriedade que os fabricantes podem ter de recuperar os materiais de seus produtos). Ademais, para que a recuperação ocorra em grande escala é preciso uma logística de coleta bem organizada e tecnologia adequada disponível, que requer um investimento elevado.

Uma questão importante é que o *e-waste* contém substâncias valiosas, como os metais preciosos, que podem ser recuperadas, mas contém também metais pesados danosos para a saúde ou o meio ambiente se expostos em ambientes inadequados.

Atualmente, a maior parte do *e-waste* do Brasil não é recuperado. A Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei n. 12.305/2010) é a principal lei que regula o gerenciamento do *e-waste* em todo o país, mas falta-lhe clareza quanto à especificação de obrigatoriedade das partes envolvidas, bem como regulamentação específica.

Em relação às publicações científicas pertinentes ao gerenciamento do *e-waste* no Brasil, de 2011 a 2017 houve aproximadamente sete publicações e antes desse período não encontramos nenhuma, e isso ainda é muito pouco.

Para melhorar o gerenciamento do *e-waste* o país precisa de: a) regulamentação específica com obrigatoriedade de recuperação para o produtor dos equipamentos; b) política governamental com participação empresarial para melhorar o sistema de coleta do *e-waste*; c) investimento em tecnologia adequada para a reciclagem do *e-waste*.

No anexo “GERENCIAMENTO DO E-WASTE NO BRASIL: ARTIGOS CIENTÍFICOS” é possível consultar mais detalhes do gerenciamento de *e-waste* no Brasil.

## **2.7 ANÁLISE SISTEMÁTICA DA EVOLUÇÃO DO CONCEITO DE RARIDADE TERMODINÂMICA**

O conceito de exergia que representa a qualidade da energia foi desenvolvido desde 1878, por Josiah Willard Gibbs. Posteriormente, outros autores contribuíram e, em 1977, Jan Szargut propõe a ideia do cálculo acumulativo de exergia. Essa forma de análise permite avaliar a exergia utilizada em um processo ou em um sistema.

Em 1986, Antonio Valero propõe a Teoria do Custo Exergético e, posteriormente, esse conceito foi utilizado para avaliar a exergia acumulada em um processo/sistema associado ao valor monetário (correlação da exergia com o valor monetário). Em 1998, Antonio Valero publica uma discussão da possibilidade de utilizar a exergia para avaliar recursos da natureza e, em 2006, aprofunda essa discussão em um outro artigo.

Em 2008, Alicia Valero e Antonio Valero publicam um artigo onde avaliaram, pela primeira vez, o chamado Bônus Natural (ERC) de reserva mineral. De 2008 a 2013, uma série de publicações deles desenvolveu a hipótese *Thanatia* e o ERC e formularam ou organizaram a caracterização da concentração de exergia dos minerais não combustíveis da Crosta Terrestre. Esse conceito se trata de uma nova forma de mensurar a exergia, pois ele representa o “custo de exergia química” mais o “custo de exergia de concentração” e este último é parte essencial da avaliação de exergia e está incorporado no ERC.

Finalmente, em 2014, o conceito de “Raridade Termodinâmica” foi publicado. Diz respeito ao Bônus Natural (ERC) mais a energia necessária para transformar o mineral a partir da reserva mineral em *commodity*. Essa definição já foi utilizada em artigos científicos em pelo menos três segmentos: em 2017, sua inclusão foi proposta como mais um indicador de material crítico para a União Europeia; em 2018, foi utilizada para avaliar as perdas de metais na reciclagem de veículo, e, também nesse ano, em outro artigo, para recomendação em especificações de *ecodesign*.

A Figura 2.6 apresenta as principais conexões de conceitos associados à “Raridade Termodinâmica”, o “Custo de Substituição de Exergia” está no centro e a “Raridade Termodinâmica” aparece na parte superior direita como um conceito (tema) “motor”, ou seja, um tema interessante a ser investigado. Mais detalhes sobre a evolução desse conceito podem ser vistos no anexo “The thermodynamic rarity concept: A systematic review”.

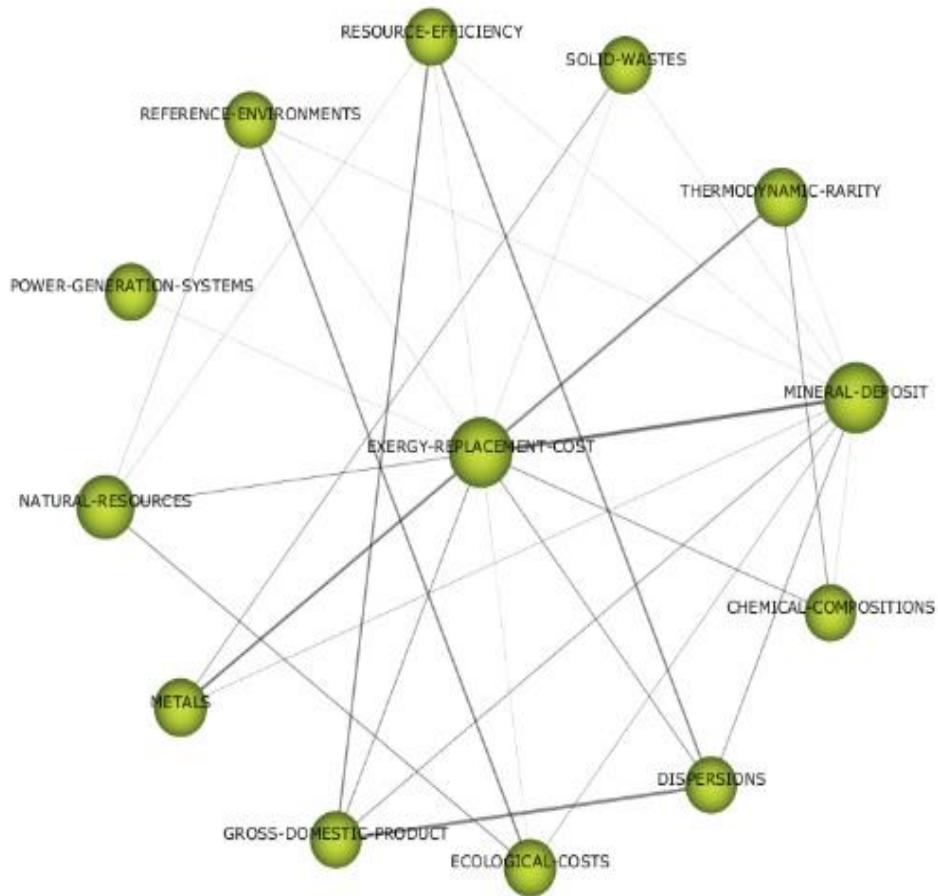


Figura 2.6: Principais associações do conceito de Bônus Natural e da Raridade Termodinâmica.

### 3. METODOLOGIA

A primeira etapa da metodologia descrita nesta tese possibilita mensurar a Raridade Termodinâmica e o Custo de Substituição de Exergia (ERC) em processo de produção de metal primário e também a Raridade Termodinâmica de componente tecnológico.

Na segunda etapa, tomando como base a Raridade Termodinâmica, elaboramos uma metodologia capaz de avaliar a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica com a Reciclagem de Metais”.

No estudo de caso, essa metodologia foi aplicada em um processo de reciclagem de metais preciosos em PCI. Além disso, sugerimos que no futuro possa ser possível mensurar a Raridade Termodinâmica de metais reciclados. Isso se daria quando a reciclagem do metal no componente se tornar óbvia ou obrigatória em mais de 90%.

Na terceira etapa, descreve-se uma maneira de utilizar a exergia química mais a exergia física para avaliar o desempenho termodinâmico da reciclagem de metais, considerando a utilização da temperatura em relação à eficiência da reciclagem de metais.

Na quarta etapa descreve-se uma maneira de comparar a depleção abiótica, a energia primária utilizada e a emissão de CO<sub>2</sub> na produção de metais preciosos primários e também na reciclagem de metais preciosos em PCI.

Cada uma destas etapas é realizada em casos distintos e seus resultados podem ser analisados e comparados.

#### 3.1 RARIDADE TERMODINÂMICA

A Raridade Termodinâmica é definida como o “custo de exergia” (não se refere ao valor monetário) com o minério desde o estado *Thanatia* até as condições do minério em mina mais a exergia necessária para produzir o metal desde a mina até a condição de *commodity*, considerando que utiliza-se a tecnologia prevalecente (CALVO; VALERO; VALERO, 2018b; ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2015; VALERO; VALERO, 2014).

A diminuição da Raridade Termodinâmica com a produção primária de um minério só é possível quando surge uma tecnologia melhor para transformar o mineral em *commodity*, ou seja, se uma nova tecnologia utiliza menos energia (EPPP). Por outro lado, se a tecnologia continua no mesmo estado ao longo do tempo, não há garantia de que o valor

da Raridade Termodinâmica continue constante, pois a concentração do minério em mina ( $x_m$ ) provavelmente diminui e, assim, a Raridade Termodinâmica do metal dado aumenta.

Do ponto de vista da Segunda Lei da Termodinâmica, quando a concentração de uma substância tende a zero em uma mistura, a exergia necessária para separá-la tende ao infinito. Considerando que mistura e separação são processos que têm muita irreversibilidade, o custo de substituição de exergia (ERC) pode ser utilizado para mensurar essa irreversibilidade (ALICIA VALERO; ANTONIO VALERO; DOMÍNGUEZ, 2013).

O ERC representa a exergia total necessária para concentrar o mineral do estado *Thanatia* (mineral totalmente disperso na crosta terrestre) até a concentração em depósito (em mina) utilizando a tecnologia prevalecente. Essa é uma abordagem de ciclo de vida do túmulo ao berço. Aqui, cabe lembrar que o ERC não tem um valor padrão universal (existe uma média para cada mineral), pois seu valor pode variar com o tipo de mineral analisado, concentração do minério, tecnologia para concentração/separação e energia usada no processo tecnológico. Ou seja, o valor do ERC pode variar um pouco com o tempo (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). Contudo, é possível utilizar um valor médio do ERC de mineral da Crosta Terrestre.

A concentração de exergia ( $b_c$ ) representa o mínimo trabalho teórico necessário para concentrar um minério, tomando a média de concentração na crosta terrestre  $x_c$  para a média de concentração em um depósito natural  $x_m$  (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014).

Antonio Valero e Alicia Valero (2014) consideram o trabalho de Chapman e Roberts (1983) para mensurar a energia necessária no processo de produção de metais, considerando que a energia necessária em mineração e concentração e em fundição e refinaria tem uma associação inversa à concentração do minério.

Para mensurar a Raridade Termodinâmica neste trabalho foi utilizada a metodologia de Antonio Valero e Alicia Valero (2014, 2015), Calvo, Valero e Valero (2018b) e Antonio Valero et al. (2017). Para mensurar o valor de ERC, a metodologia de Antonio Valero e Alicia Valero (2014) foi usada e, para mensurar, o  $b_c$ , a modificação (equação 3.5) de Whiting, Carmona e Sousa (2017), que referenciaram Antonio Valero e Alicia Valero (2014).

A Raridade Termodinâmica de um metal pode ser mensurada com a Equação 3.1.

$$\text{Raridade Termodinâmica} = ERC_i + EPPP_i \quad (3.1).$$

Onde  $EPPP_i$  representa a energia utilizada no processo de produção primária da substância.

A Equação 3.2 pode ser utilizada para mensurar o ERC:

$$ERC_i = b_i^* = k_{chi} * b_{chi} + k_{ci} * b_{ci} \quad (3.2).$$

Onde o custo de exergia química unitário ( $k_{chi}$ ) é a razão entre a energia química ( $E$ ) utilizada na produção da substância pela exergia química ( $b_{chi}$ ) da substância, conforme a Equação 3.3. O custo de concentração de exergia unitário ( $k_{ci}$ ) é a razão da energia utilizada no processo de produção primária da substância ( $EPPP_i$ ) por  $b_{ci}$ , conforme a Equação 3.4.

$$k_{chi} = E/b_{chi} \quad (3.3).$$

$$k_{ci} = EPPP_i/b_{ci} \quad (3.4).$$

O valor da exergia mínima de concentração ( $b_{ci}$ ) pode ser mensurado com a Equação 3.5.

$$b_{ci} = -RT^0 \left[ \ln \frac{x_c}{x_m} + \frac{(1-x_c)}{x_c} \ln(1-x_c) - \frac{(1-x_m)}{x_m} \ln(1-x_m) \right] \quad (3.5).$$

A Raridade Termodinâmica de determinado “artefato tecnológico” (de todos elementos) é representada por  $\bar{R}$ , que é a soma da Raridade Termodinâmica dos componentes no “artefato tecnológico”, conforme a Equação 3.6 (VALERO et al., 2017).

$$\bar{R} = \sum_{i=1}^n w_i \cdot r_i \quad (3.6)$$

Onde  $r_i$  é a Raridade Termodinâmica do componente  $i$ ;  $w_i$  é o percentual de  $r_i$  em relação ao artefato tecnológico.

Recentemente foi publicado o artigo de Ortego et al. (2018b), que elaboraram uma metodologia para avaliar a reciclagem de automóvel combinando a metodologia<sup>3</sup> *Downcycling* com a Raridade Termodinâmica, mostrando perdas monetárias de metais em consequência dos metais não serem reciclados. Isso reforça a ideia de que a Raridade

<sup>3</sup> O conceito de *Downcycling* diz que algo deve ser reciclado somente se o valor do produto resultante for menor que o valor do item original.



Termodinâmica é um indicador válido para a combinação em metodologia de avaliação em reciclagem de metais.

### **3.2 MITIGAÇÃO DA DESTRUÇÃO DE RARIDADE TERMODINÂMICA COM A RECICLAGEM DE METAIS**

Quando um resíduo não é recuperado e vai para o aterro, normalmente a concentração do metal nesse local se torna muito pequena. Antonio Valero e Alicia Valero (2014) consideram que o metal em aterro (metal não recuperado) esteja em nível *Thanatia*. Eles afirmam que a mineração urbana (mineração feita em aterro) não é atraente em consequência da necessidade de mais intensidade de energia no processo da mineração urbana em relação à reciclagem imediata.

Acreditamos que a mineração urbana de metais em concentração pequena em depósito, como é o caso dos metais preciosos dos eletrônicos, pode gerar muita irreversibilidade ou a impossibilidade de recuperação, pois os metais raros estão interligados com outros materiais com muito mais massa. Os materiais com grandes proporções em massa com o tempo podem se deteriorar e aumentar o processo de mistura com outros materiais ou componentes.

Entretanto, em caso de materiais que não podem ser reciclados imediatamente ao seu fim de vida, a mineração urbana, com uma organização lógica dos componentes, deve ser considerada para a recuperação, se possível, mesmo com mais entropia gerada (em comparação com a reciclagem imediata), antes do processo de recuperação/reciclagem ser realizado.

A Segunda Lei da Termodinâmica diz que a entropia do Universo tende a aumentar: quanto mais separados os componentes estiverem em uma mistura, mais entropia é gerada (ANTONIO VALERO; ALICIA VALERO, 2014). Em uma comparação da reciclagem imediata com o armazenamento para recuperação futura, se um resíduo é misturado em um depósito para mineração urbana muito mais energia será necessária para recuperar os metais ao se considerar a mesma tecnologia utilizada no processo da recuperação.

Nós sugerimos que seja possível avaliar a “Mitigação da Destruição da Raridade Termodinâmica” de metal com o processo de reciclagem do metal, conforme a Equação 3.7. Levamos em conta que o componente que chega ao seu fim de vida e não é reciclado estará disperso, assim como argumentam Antonio Valero e Alicia Valero (2014).

$$\begin{aligned} & (\text{Mitigação de destruição de raridade termodinâmica da substância } i) \\ & = (\text{Raridade Termodinâmica da produção primária da substância } i - ETR_i). \end{aligned} \quad (3.7).$$

Onde  $ETR_i$  é a energia utilizada no processo tecnológico de reciclagem.

A “mitigação” da destruição do bônus natural chamado “custo de substituição de exergia” (MERC) com o processo de reciclagem de um metal pode ser mensurada com a Equação 3.8.

$$MERC_i = ERC_i - ETR_i \quad (3.8)$$

A energia utilizada com uma tecnologia no processo de reciclagem de um metal em um resíduo pode ser mensurada com a Equação 3.9. Para mensurar o  $ETR_i$ , considere que a energia proporcional a cada metal de interesse em um processo de reciclagem é inversamente proporcional à concentração do metal de interesse no depósito (resíduo) em relação aos outros metais de interesse no depósito.

$$ETR_i = \frac{ERR}{n} QR_i \quad (3.9)$$

Onde  $ERR$  é a energia utilizada na reciclagem das substâncias de interesse no resíduo;  $n$  é o número de metais de interesse para reciclagem;  $QR_i$  é o montante de resíduo necessário para reciclar determinado quantitativo da substância  $i$ ; o valor do quantitativo de metais a ser produzido deve ser o mesmo para todos os metais de interesse na reciclagem.

A energia total necessária para recuperar o mesmo quantitativo de cada substância (metal) de interesse é mensurada com a Equação 3.10.

$$ETR^* = \sum_{i=1}^n ETR_i \quad (3.10)$$

### **3.2.1 Limite de viabilidade para a utilização da reciclagem considerando a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica”**

Considerando a sustentabilidade ambiental e o ponto de vista da utilização de recursos exergéticos na produção de metais, a utilização da “Mitigação de Destruição de

Raridade Termodinâmica com a Reciclagem de Metal” tem a seguinte condição para demonstrar viabilidade em reciclar o metal: o valor da  $ETR_i$  do metal deve ser menor que o valor da Raridade Termodinâmica. Isso é necessário porque não faz sentido destruir mais exergia na produção de um metal na reciclagem do que com a produção primária. Observe que a destruição de exergia considerada aqui leva em conta que as reservas minerais detêm recursos exergéticos mensurados com o chamado custo de exergia de concentração. Estamos nos atentando para a sustentabilidade ambiental, mas não necessariamente na sustentabilidade econômica do processo de produção.

É desejável que o valor da  $ETR_i$  seja menor do que o valor da exergia destruída com o processo de produção primária do metal ( $EPPP_i$ ), mas isso não é necessário, pois esses valores normalmente são muito menores do que o valor da Raridade Termodinâmica do metal.

Antonio Valero e Alicia Valero (2019) definem critérios valiosos para a utilização da reciclagem, mas nós não utilizamos essa metodologia porque, quando a publicaram, este trabalho estava em fase de finalização. Do ponto de vista ecológico/ambiental, consideramos que a viabilidade de reciclar o metal deve ser analisada levando em conta que o valor da  $ETR_i$  deve ser menor que o da Raridade Termodinâmica, mas a metodologia deles inclui o critério de viabilidade econômica. A metodologia elaborada pelos autores pertinente à qualidade do material reciclado em relação à energia do material primário é bastante relevante, embora esta tese não a utilize.

### **3.2.2 Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem**

O método sugerido neste tópico pode ser útil quando a realização da reciclagem da substância  $i$  se tornar mais comum e a reciclagem do metal determinado ocorrer em mais de 90% no componente. Basicamente, a diferença da Raridade Termodinâmica do processo de extração primária de metais para a Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem é que o valor de  $x_m$  é substituído por  $x_d$ , o de  $x_r$  por  $x_{rf}$  e o de  $EPPP_i$  por  $ETR_i$ . Onde  $x_m$  representa a concentração do mineral em mina;  $x_r$  a concentração do mineral no processo de refinamento; e  $x_d$  a média de concentração da substância no depósito a ser reciclado (neste trabalho, a placa de circuito impresso).

Pode ser que o valor da Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem seja menor porque geralmente o valor de  $x_d$  é maior que o de  $x_m$  e o de  $ETR_i$  é menor que o de  $EPPP_i$ . A Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem de determinado metal pode

ser mensurada com a Equação 3.11, onde  $n_{ut}$  é o número de vezes que o metal foi produzido (incluindo a produção primária e a reciclagem); e  $x_{rf}$  representa a concentração da substância no processo de reciclagem final, que equivale ao  $x_r$  da produção primária de metal.

*Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem =*

$$(ERCR_i + ETR_i)/n_{ut} \quad (3.11)$$

O custo de substituição de exergia com o processo de reciclagem de metais é representado pela Equação (3.12).

$$ERCR_i = k_{chri} * b_{chi} + k_{cri} * b_{cri} \quad (3.12)$$

O custo de concentração de exergia unitário do processo de reciclagem é representado pela Equação (3.13).

$$K_{cri} = ETR_i/b_{cri} \quad (3.13)$$

O  $b_{cri}$  representa o mínimo trabalho teórico necessário para concentrar um minério tomando a média na crosta terrestre ( $x_c$ ) para a média em um depósito ( $x_d$ ), conforme a Equação 3.14. Como exemplo,  $x_d$  pode ser a concentração de determinado metal na PCI.

$$b_{cri} = -RT^0 \left[ \ln \frac{x_c}{x_d} + \frac{(1-x_c)}{x_c} \ln(1-x_c) - \frac{(1-x_d)}{x_d} \ln(1-x_d) \right] \quad (3.14)$$

### **3.3 EXERGIA QUÍMICA MAIS EXERGIA FÍSICA NA RECICLAGEM DE METAIS PRECIOSOS EM PCI**

Essa é uma metodologia que considera uma avaliação da utilização da temperatura no processo da reciclagem dos metais por meio da exergia física. Os valores de temperatura, pressão e exergia das substâncias tomando como base a referência do ambiente, quando não referenciado o contrário, são obtidos em Szargut et al. (1988) ou em Szargut (1989).

A exergia química representa a qualidade da energia (normalmente os combustíveis e eletricidade) com referência ao ambiente, ou seja, a temperatura ( $T_0$ ) e a pressão ( $P_0$ ). Os valores de referência ao ambiente são  $T_0 = 298,5$  K e  $P_0 = 101$  kPa.

A exergia química de um material com multicomponentes pode ser calculada como a soma da exergia química contida em um componente individual  $Ex_{qui}$  pelo seu respectivo peso ( $x_i$ ), conforme a Equação 3.15 (SZARGUT, 1998; BAKSHI; GUTOWSKI; SEKULIC, 2011; LYTHCKE-JØRGENSEN; HAGLIND; CLAUSEN, 2014).

$$Ex_{qui} = \sum_{i=1}^n Ex_{qui,i} x_i \quad (3.15)$$

A exergia física pode ser mensurada quando o processo utiliza uma temperatura diferente da ambiente. Quando um fluxo em um sistema ocorre à temperatura e pressão do nível de referência do ambiente, a parte mecânica da exergia física é zero.

A exergia física das substâncias pode ser calculada a partir do calor específico ( $C_p$ ) e da temperatura ( $T$ ) do material, conforme a Equação 3.16 (BEJAN et al., 1996). Os calores específicos dos fluxos da reciclagem de PCI podem ser assumidos constantes sobre as faixas de temperaturas consideradas. Nessa equação, assume-se que o coeficiente ( $\alpha$ ) é uma constante igual a 1 K. Menezes (2015) apresenta um passo a passo para determinar essa equação.

$$Ex_{fis} = C_p [T - T_0 - \alpha (\ln(\frac{T}{T_0}))] \quad (3.16)$$

O cálculo da exergia química mais a exergia física pode ser feito com a Equação 3.17.

$$Ex = Ex_{qui} + Ex_{fis}. \quad (3.17)$$

A exergia destruída ou irreversibilidade ( $I$ ) do processo de reciclagem pode ser mensurada com a Equação 3.18:

$$I = (Ex_{entra}) - ((Ex_{produto}) + Ex_{residuo}) \quad (3.18).$$

Onde  $Ex_{entra}$  representa a exergia física mais a exergia química entrada no processo de produção;  $Ex_{produto}$ , a exergia química do produto produzido; e  $Ex_{residuo}$ , a exergia química do resíduo. Se o produto é produzido em temperatura ambiente, a exergia física é zero.

### **3.4 ANÁLISE COMPARATIVA DA DEPLEÇÃO ABIÓTICA, ENERGIA PRIMÁRIA UTILIZADA E POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL**

Nesta etapa da metodologia descreve-se uma maneira de fazer análise comparativa da depleção abiótica, a energia primária utilizada e a emissão de CO<sub>2</sub> da produção do ouro, paládio, prata e cobre – tanto da produção primária dos metais quanto de sua reciclagem em PCI em casos distintos. Aqui cabe dizer que Xue et al. (2016) fizeram a Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) da produção primária e da reciclagem de metais em PCI e mostraram que o impacto ambiental da reciclagem de metais em PCI é muito menor que o impacto ambiental da produção primária dos metais.

#### **3.4.1 Depleção abiótica, energia primária utilizada e potencial de aquecimento global da produção primária**

O *software* utilizado na elaboração da produção primária é o Gabi Educacional versão 6 e o método é o CML 2001. As categorias de impacto analisadas são a energia primária utilizada, a depleção abiótica e o potencial de aquecimento global. Os dados dos produtos (metais), subprodutos, materiais químicos e substâncias emitidas são obtidos no *Ecoinvent 3.4 dataset documentation*.

#### **3.4.2 Depleção abiótica, energia primária utilizada e potencial de aquecimento global da reciclagem de PCI**

Considerando que qualquer atividade de produção de material ou produto gera impacto no ambiente, uma medida cabível é a mitigação dos impactos negativos (CALDEIRA-PIRES et al., 2005).

Na avaliação da depleção abiótica, energia primária utilizada e emissão de CO<sub>2</sub> da produção dos metais com a reciclagem em PCI leva-se em conta o processo de reciclagem de Chehade et al. (2012) e a composição da PCI de eletrônicos de Johnson et al. (2007) e Lu e Xu (2017). A energia (ETR<sub>i</sub>) dispendida no processo da reciclagem atribuída para cada metal de interesse é mensurada com a Equação 3.19.

$$MTR_i = \frac{MRR}{n} QR_i \quad (3.19)$$

A massa utilizada com a tecnologia no processo de reciclagem atribuída para cada metal ( $MTR_i$ ) também é mensurada de acordo com a Equação 3.19, ou seja, assumimos que a massa atribuída para cada metal de interesse para a reciclagem seja inversamente proporcional à concentração do metal no resíduo (assim como é considerada a  $ETR_i$ ) em relação aos outros metais de interesse. Onde  $MRR$  é a massa do resíduo na reciclagem (incluindo a massa que é utilizada para reciclar o metal);  $n$  é o número de metais de interesse na reciclagem e  $QR_i$  é o montante de resíduo necessário para produzir o metal  $i$  com a reciclagem.

## 4. A EXERGIA COMO UM INDICADOR DE DESEMPENHO TERMODINÂMICO EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE METAIS: PROCESSO DE PRODUÇÃO PRIMÁRIA DE METAIS PRECIOSOS E A RECICLAGEM DE METAIS PRECIOSOS EM PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO

### 4.1 MODELO TECNOLÓGICO

A Figura 4.1 representa um modelo tecnológico do estudo de caso feito neste trabalho. Há quatro etapas distintas: 1) avaliação da Raridade Termodinâmica; 2) Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica com a reciclagem; 3) exergia química mais exergia física; 4) comparação de indicadores de ACV em relação a reciclagem e a produção primária. Tomando como base “indicadores ambientais” todas as quatro etapas são relevantes de serem mensuradas. A etapa 1 é a principal base de investigação deste estudo e serviu como base conceitual para elaboração da etapa 2, que trata da reciclagem de metais; a etapa 3 é a única que considera a exergia associada diretamente à utilização da temperatura ou do calor.

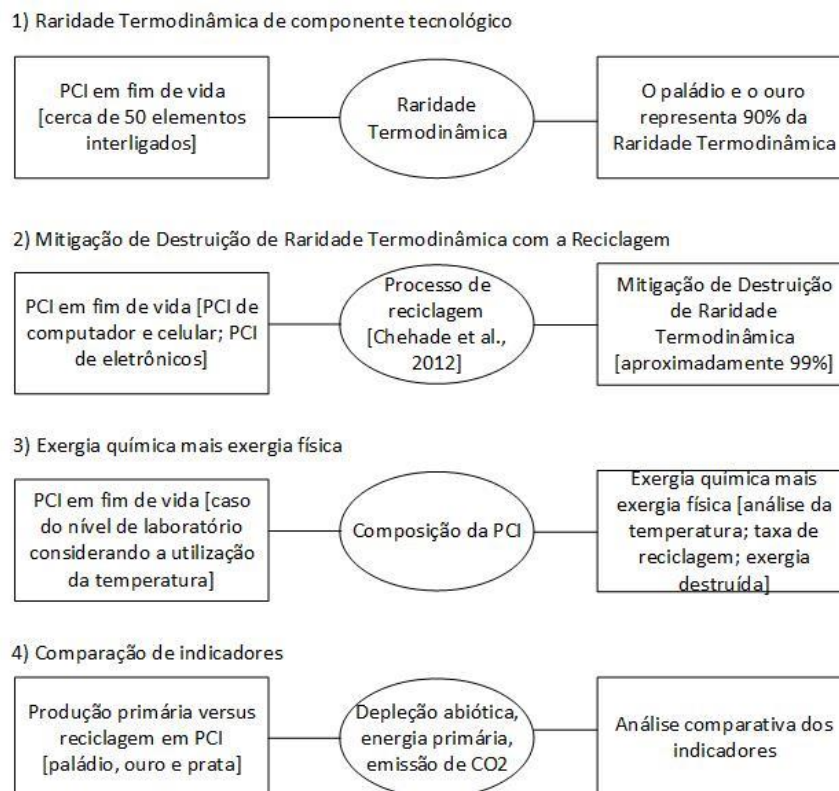


Figura 4.1: Modelo tecnológico do estudo de caso.

### 4.2 A RARIDADE TERMODINÂMICA





Para realizar os cálculos da Raridade Termodinâmica da produção primária dos metais com a metodologia descrita nesta tese é necessário conhecer o valor da energia utilizada com a tecnologia na produção primária (EPPP) e da energia química necessária na produção do mineral (E). Além disso, é preciso conhecer também a média de concentração do minério na crosta terrestre ( $x_c$ ) e a média de concentração do minério em mina ( $x_m$ ), bem como a concentração do minério após o beneficiamento ( $x_r$ ). O valor de  $x_r$  é desejável, mas sua ausência não impossibilita a realização dos cálculos; contudo, os cálculos do valor de  $x_r$  requerem análise<sup>4</sup> especial em cada processo. Todos esses valores, quando não referenciados, estão na Tabela A.1 ou em suas referências citadas.

#### 4.2.1 Cálculo da Raridade Termodinâmica e ERC do ouro, paládio, prata e cobre

A Tabela 4.1 mostra o ERC e a Raridade Termodinâmica (mensurados por nós utilizando os dados da Tabela A.1) do processo de produção primária de ouro, paládio, prata e cobre. A Raridade Termodinâmica foi mensurada com a Equação 3.1 e o  $ERC_i$  com a Equação 3.2.

Tabela 4.1 Raridade Termodinâmica e ERC de ouro, paládio, prata e cobre

Metal	$x_c$ [g/g]	$x_m$ [g/g]	$x_r$ [g/g]	ERC <sub>i</sub> [GJ/t]	EPPP <sub>i</sub> [JG/t]		Raridade Termodinâmica [GJ/t] <sup>5</sup>
					A <sup>6</sup>	B <sup>7</sup>	
Ouro <sup>8</sup>	1,28E-09	2,24E-06	1,38E-04	418300,3	107751,8	35248,2	561300,3
Paládio	3,95E-10	8,02E-07	9,00E-01	11692894,5	583333,3	-	12276227,8
Prata <sup>9</sup>	2,40E-07	2,27E-06	9,00E-01	7806,0	1281,4	284,8	9372,2
Cobre <sup>10</sup>	6,64E-05	1,67E-02	2,80E-01	132,9	28,8	21,4	183,1

<sup>4</sup> Pensamos que no processo de refinamento não há um padrão em unidade de medida da concentração para todos os metais.

<sup>5</sup> Os cálculos do ERC e da Raridade Termodinâmica foram realizados pelo autor desta tese.

<sup>6</sup> EPPP<sub>i</sub> necessária na mineração e concentração.

<sup>7</sup> EPPP<sub>i</sub> necessária na fundição e refinaria.

<sup>8</sup> O valor de EPPP<sub>i</sub> do ouro é de Alicia Valero, Antonio Valero e Domínguez (2013). Para mensurar o valor de E do ouro consideramos o valor de  $x$  em [g/t], conforme descrito em Antonio Valero et al. (2017).

<sup>9</sup> Foi considerada a prata (argentite).

<sup>10</sup> Foi considerado o cobre (*chalcopyrite*). O valor de  $x_r$  do cobre está em um exemplo de Antonio Valero et al. (2017).

#### 4.2.2 Efeito de alteração do valor de $x_m$ e EPPP

A Tabela 4.2 apresenta uma alteração do valor de  $ERC_i$  e da Raridade Termodinâmica do ouro quando os valores de  $x_m$  e EPPP<sub>i</sub> são alterados. Observe que se a concentração do ouro diminui 50% e o valor da energia necessária para produzir o metal aumentar 100% (essa é uma ideia proporcional que sugerimos que seja discutida), o valor da Raridade Termodinâmica do ouro aumentaria aproximadamente 34%.

Tabela 4.2: Efeito da alteração de valores das variáveis  $x_m$  e EPPP<sub>i</sub> para o ouro

Alteração da variável em (%)	Alteração do valor $ERC_i$ em (%)	Alteração do valor Raridade Termodinâmica em (%)
Se o valor de $x_m$ diminuir 50% e o valor de EPPP <sub>i</sub> aumentar 100%	26,84	34,60

#### 4.2.3 Raridade Termodinâmica da PCI

Mensuramos a Raridade Termodinâmica de 35 metais contidos na PCI, com valores de composição da PCI e da Raridade Termodinâmica dos metais da Tabela A.1 e utilizando a Equação 3.6. Uma tonelada de PCI tem cerca de 1.811,2 GJ de Raridade Termodinâmica e cerca de 1.657,3 GJ de ERC. A Figura 4.3 apresenta o percentual (%) de Raridade Termodinâmica das frações de elementos contidos na PCI. Os metais com mais de 1% da Raridade Termodinâmica da PCI estão representados na cor vermelha; entre 0,1% até 1%, na cor marrom; de 0,01% até 0,09%, na cor amarela; em menos que 0,01%, na cor verde, e para os metais na cor cinza não há dados (n.d). Os dois metais com os maiores valores de Raridade Termodinâmica na PCI são o paládio, com cerca de 83%, e o ouro, com cerca de 8%.

H																		He
Li	Be											B	C	N		O	F	Ne
Na	Mg											n.d.	n.d.				n.d.	Ar
0,01												Al	Si	P		S	Cl	Ar
												1,23	0,59	n.d.		n.d.	n.d.	Kr
K	Ca	Se	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As		Se	Br	Kr
0,02	n.d.	n.d.	0,06				0,05	0,06	0,08	0,38	0,57	1,45				n.d.	n.d.	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb		Te	I	Xe
	n.d.	n.d.	0,03			0,15			83,45	0,42		n.d.	0,754	0,08		0,15	n.d.	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		Po	At	Rn
	0,01		n.d.						1,39	8,05			0,05					
Fr	Ra	Ae	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup		Uuh	Uus	Uuo
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er		Tm	Yb	Lu
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm		Md	No	Lr
				n.d.														

> 1  
0,1 – 1  
0,01 - 0,09  
< 0,01  
Não há dados

Figura 4.3: Percentual da Raridade Termodinâmica de metais contidos na PCI

### 4.3 A MITIGAÇÃO DA DESTRUIÇÃO DA RARIDADE TERMODINÂMICA COM A RECICLAGEM DE PCI

Para mensurar a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica” do processo da reciclagem é necessário conhecer os valores utilizados para mensurar a Raridade Termodinâmica com a produção primária (ou obter o valor da Raridade Termodinâmica) e o valor de  $x_d$ ,  $x_{rf}$  e  $ETR_i$ . Esses últimos valores foram obtidos em Chehade et al. (2012) e os valores de  $x_d$  e  $x_{rf}$  em Johnson et al. (2007) e Lu e Xu (2017), em casos distintos. Nós utilizamos a Equação 3.7 para mensurar a “Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica”.

A Tabela 4.3 apresenta a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica” e a “Mitigação da Destruição de Custo de Substituição de Exergia ( $MERC_i$ )” com a reciclagem de quatro metais em PCI de computador e telefone móvel em um processo de reciclagem, sendo os metais recuperados o ouro, o paládio, a prata e o cobre. Os dados de  $x_d$ ,  $x_{rf}$  e ERR são de Chehade et al. (2012) e os valores  $x_c$ ,  $x_m$ ,  $x_r$  e energia química nas referências da Tabela A1. Os valores de  $ERCR_i$ ,  $ETR_i$ , Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem,

MERC<sub>i</sub> e Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica foram mensurados pelo autor desta tese. A Tabela 4.4 apresenta a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica” e o MERC<sub>i</sub> de PCI em geral com a reciclagem desses quatro metais e os dados da composição de  $x_d$  e  $x_{rf}$  são de Lu e Xu (2017). Para mais detalhes dos dados relativos à Raridade Termodinâmica consulte a Tabela A.1.

Tabela 4.3: Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica e MERC<sub>i</sub> da reciclagem de ouro, paládio, prata e cobre em PCI de computador e de telefone móvel

Metal	$x_c$ [g/g]	$x_d$ [g/g]	$x_{rf}$ [g/g]	ERCR <sub>i</sub> [GJ/t]	ETR <sub>i</sub> [GJ/t]		***Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem [GJ/t]	MERC <sub>i</sub> [GJ/t]	Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica [GJ/t]
					*C	**D			
Ouro	1,28E-09	3,90E-04	0,00147	265743,1	5469,8	924,6	272137,5	411905,9	554905,9
Paládio	3,95E-10	9,00E-05	3,40E-04	11005126,9	23903,1	4040,6	11033070,7	11664950,7	12248284,0
Prata <sup>11</sup>	2,40E-07	1,56E-03	5,86E-03	6899,2	1328,0	229,6	8456,7	6248,5	7814,7
Cobre <sup>12</sup>	6,64E-05	1,84E-01	6,93E-01	98,0	11,4	1,9	111,3	119,6	169,8

\* Processo de separação física.

\*\* Processo de eletrólise.

\*\*\* Esse valor é para quando o metal for reciclado a primeira vez.

Tabela 4.4: Mitigação de destruição de Raridade Termodinâmica e MERC<sub>i</sub> de ouro, paládio, prata e cobre na PCI em geral

Metal	$x_c$ [g/g]	$x_d$ [g/g]	$x_{rf}$ [g/g]	ERCR <sub>i</sub> [GJ/t]	ETR <sub>i</sub> [GJ/t]		Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem [GJ/t]	MERC <sub>i</sub> [GJ/t]	Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica [GJ/t]
					*C	*D			
Ouro	1,28E-09	2,20E-04	0,000829230769231	274493,8	9746,2	1647,5	285887,5	406906,6	549906,6
Paládio	3,95E-10	1,58E-04	5,67E-04	10974075,5	13313,1	2250,5	10989639,1	11677330,9	12260664,2
Prata <sup>13</sup>	2,40E-07	8,49E-04	3,19E-02	8328,6	2495,5	412,5	11236,6	4898,0	6464,2
Cobre <sup>14</sup>	6,64E-05	4,32E-02	1,62E-01	149,8	48,4	8,2	206,4	76,3	126,5

\* Processo de separação.

\*\* Processo de eletrólise.

<sup>11</sup> Considerou o valor de  $x_c$  de Prata produzido com o mineral *argentite*.

<sup>12</sup> Considerou o valor de  $x_c$  de Cobre produzido com o mineral *Chalcopyrite*.

<sup>13</sup> Considerou o valor de  $x_c$  da prata produzida com o mineral *Argentite*.

<sup>14</sup> Considerou o valor de  $x_c$  de Cobre produzido com o mineral *Chalcopyrite*.

Para mostrar o montante de cada metal de interesse que é possível ser produzido com o processo de Chehade et al. (2012) mensuramos que, no montante de 12.500 toneladas (t) de PCI de computador e celular, é possível reciclar aproximadamente 1 t de paládio, 4,37 t de ouro, 18 t de prata e 2.108,2 t de cobre. Considerando-se a PCI em geral de Johnson et al. (2007) e Lu e Xu (2017) com o mesmo montante de PCI (12500 t), é possível reciclar 1,8 t de paládio, 2,45 t de ouro, 9,8 t de prata e 493,68 t de cobre. A diferença de metal produzido entre a PCI de computador/celular em relação à PCI em geral é porque há diferenças de concentração de metais nos dois tipos de PCIs analisados.

#### 4.3.1 Efeito da concentração do metal na $ETR_i$

A Tabela 4.5 mostra que o valor da  $ETR_i$  atribuído a um metal de interesse na etapa de separação física da reciclagem é inversamente proporcional à concentração do metal de interesse no resíduo em relação aos outros metais de interesse, considerando um mesmo montante para cada metal. Ou seja, o processo de reciclagem recupera os quatro metais em conjunto, utilizando uma quantidade de energia; para cada metal foi atribuída exergia inversamente proporcional à concentração dos outros metais reciclados. A Equação 4.1 foi utilizada para mensurar a proporção de  $ETR_{ma}$  em relação à  $ETR_{mb}$ , onde o subscrito  $ma$  indica o metal de maior concentração entre os dois analisados e  $mb$  o de menor concentração entre os dois metais de interesse analisados na reciclagem.

$$\text{Proporção de } ETR_{ma} \text{ em relação a } ETR_{mb} = (ETR_{ma} * 100) / ETR_{mb} \quad (4.1)$$

Tabela 4.5: Proporção inversa da  $ETR_i$  na concentração do metal de interesse na reciclagem

$ETR_i$ de ouro em relação à $ETR_i$ do paládio (%)	Concentração de paládio em relação à concentração do ouro (%)
22,88	23,08
$ETR_i$ de prata em relação à $ETR_i$ do ouro (%)	*Concentração de ouro em relação à concentração da prata (%)
24,28	25,00
$ETR_i$ de cobre em relação à $ETR_i$ da prata (%)	*Concentração de prata em relação à concentração de cobre (%)
0,85	0,85

#### 4.4 A UTILIZAÇÃO DA EXERGIA QUÍMICA MAIS A EXERGIA FÍSICA EM AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE RECURSOS MATERIAIS

Neste estudo de caso, a exergia química mais a exergia física são utilizadas para avaliar o desempenho termodinâmico da tecnologia na utilização de recursos materiais em relação à eficiência da reciclagem. Para tanto, utiliza-se um processo de lixiviação de metais preciosos em placa de circuito impresso de telefone móvel em nível de laboratório. Para mensurar a exergia química utiliza-se a Equação 3.15; para a exergia física, a Equação 3.16; para a exergia química mais a exergia física, a Equação 3.17. Para mensurar a irreversibilidade do processo (exergia destruída) utiliza-se a Equação 3.18; nesse caso, assume-se que a exergia do produto e do resíduo possa ser ignorada devido aos seus valores serem muito pequenos em relação à exergia de entrada no processo.

Xiu, Qi e Zhang (2015) fizeram um experimento em laboratório de um processo de lixiviação de ouro, paládio e prata em PCI de telefone móvel. Eles utilizaram um pré-tratamento de lixiviação hidrometalúrgico por meio de água supercrítica (SCWCO)<sup>15</sup> e de substâncias reagentes como o HCL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e iodo-iodeto. Eles tomaram como base o SCWO para a lixiviação de ouro, paládio e prata em PCI de telefone móvel utilizado por Xiu, Qi e Zhang (2013) e, em seguida, utilizaram o ácido clorídrico (HCL) no processo de lixiviação; logo depois, usaram o iodo-iodeto. O processo do pré-tratamento SCWO foi inicialmente proposto por Chien et al. (2000) e já foi utilizado também por Xiu e Zhang (2012) e Xiu, Qi e Zhang (2013, 2014 e 2015).

O esquema do processo utilizado por Xiu, Qi e Zhang (2015) é mostrado na Figura 4.3. Primeiramente, o material da PCI é tratado com o SCWO. Em seguida, o ácido clorídrico (HL) é utilizado para lixiviar o cobre. Por fim, o iodo-iodeto é usado para separar o estanho do material e lixiviar o ouro, o paládio e a prata.

A composição dos metais na PCI utilizados por Xiu, Qi e Zhang (2015) foram referenciados de Jing-Ying, Xiu-Li e Wen-Quan (2012). O percentual dos metais está descrito na Tabela 4.6.

A relação da temperatura e tempo e pressão do pré-tratamento SCWO utilizado por Xiu, Qi e Zhang (2015) é importante para a eficiência da taxa de lixiviação de ouro, paládio e prata em PCI de telefone móvel com o iodo-iodeto no sistema SCWO+HL. A Figura 4.5

---

<sup>15</sup> O SCWO é um processo com água em elevada temperatura e alta pressão para oxidação de materiais da PCI (XIU; QI; ZHANG, 2013).

apresenta a taxa de recuperação em função da temperatura. O aumento da lixiviação de ouro, paládio e prata nesse processo se deve ao aumento da oxidação de ouro, paládio e prata. Nós utilizamos esses resultados para analisar a exergia física mais a exergia química dos principais reagentes utilizados no processo da lixiviação de metal (conforme a Tabela 4.7), o valor da taxa de lixiviação e da temperatura utilizada é de Xiu, Qi e Zhang (2015) e os outros valores foram mensurados pelo autor desta tese.

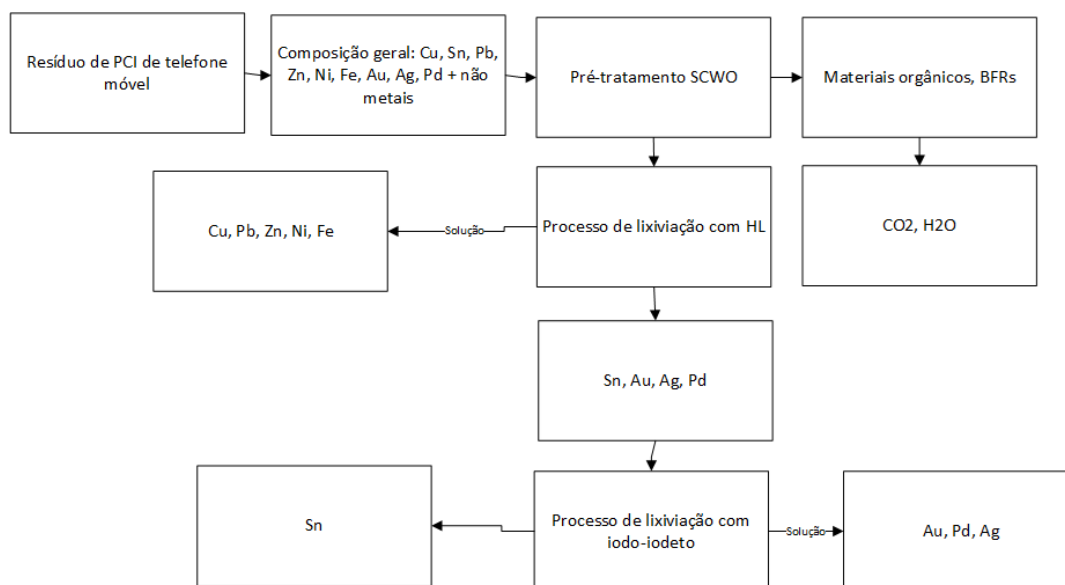


Figura 4.4: Esquema de um processo de lixiviação de Au, Pd e Ag em PCI de telefone móvel

Fonte: Xiu, Qi e Zhang (2015).

Tabela 4.6: Percentual (%) da composição da PCI utilizada no pré-tratamento SCWO e no SCWO+HL.

Metal	$c_i$	$c_a$	$c_b$
Cu	40,8	62,0	0,08
Pb	1,36	2,06	1,21
Sn	1,60	2,45	6,88
Ni	0,39	0,59	0,004
Fe	0,28	0,43	0,001
Zn	0,41	0,62	0,003
Au	0,0065	0,01	0,033
Ag	0,106	0,163	0,54
Pd	0,005	0,0077	0,025

$c_i$ : percentual da composição inicial de metais na PCI;  $c_a$ : percentual da composição de metais tratados com o SCWO;  $c_b$ : percentual de metais tratados com o SCWO+HL; o tempo de reação do SCWO é 60 minutos e sua temperatura é 420°C.

Fonte: Xiu, Qi e Zhang (2015).



Segundo Xiu, Qi e Zhang (2015), a melhor temperatura para a taxa de lixiviação no pré-tratamento SCWO é de 420°C em 60 minutos para o ouro e o paládio e 410°C em 30 minutos para a prata. O melhor parâmetro de dissolução para o ouro e o paládio no SCWO + HL com o iodo-iodeto é o tempo de lixiviação de 120 minutos e para a prata 90 minutos; a razão de iodo/iodeto em 1:5 para o ouro e o paládio e 1:6 para a prata, a razão de sólido para líquido (S/L) de 1:10 g/ml para o ouro e o paládio e para a prata 1:8 g/ml, e, PH em 9 para o ouro, paládio e a prata.

A Tabela 4.8 apresenta o montante das principais substâncias reagentes e da água que foram utilizadas por Xiu, Qi e Zhang (2015). Essas substâncias foram utilizadas para mensurar a exergia química e a exergia física entrada no processo de lixiviação. Eles usaram os seguintes recursos materiais para a lixiviação de metais preciosos em PCI de telefone móvel: no pré-tratamento SCWO utiliza-se 5 gramas de PCI, 50 ml de água destilada e 40 ml de peróxido de hidrogênio. Depois do pré-tratamento SCWO é introduzido 0,1 mol de HCL. O volume do reagente lixiviante é 100 ml. O material da PCI tratada na última etapa é colocado em um recipiente com 50 ml de iodo. Considera-se que os reagentes e a água não foram reaproveitados e não foi mensurada a exergia de saída depois do processo de lixiviação.

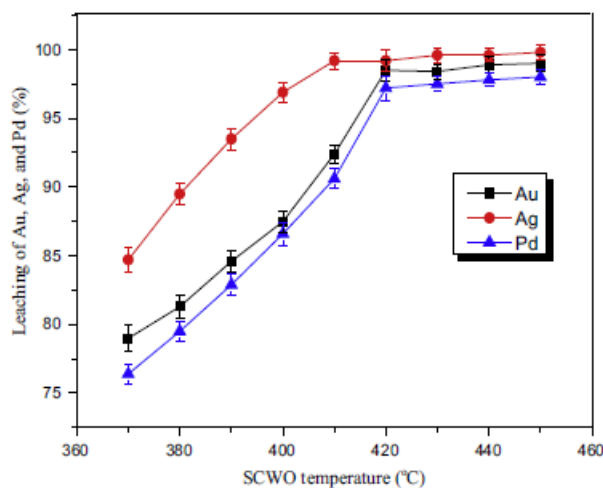


Figura 4.5: Efeito da temperatura do SCWO na lixiviação de ouro, paládio e prata em um processo de lixiviação em PCI de telefone móvel

Fonte: Xiu, Qi e Zhang, 2015.

Levando em conta a temperatura que os autores Xiu, Qi e Zhang (2015) consideraram ótima para a lixiviação desses metais preciosos em conjunto – 420°C para o paládio e o ouro e 410°C para a prata –, de acordo com a análise exergética realizada neste trabalho de tese a

temperatura que destrói menos exergia para a prata e o ouro poderia ser alteradas para 400°C e 410°C e assim haveria uma diminuição da destruição de exergia em 5,91% e 2,11%, respectivamente. Portanto, do ponto de vista dessa análise exérgica, a temperatura poderia ser alterada para que o processo fosse um pouco mais eficiente.

Tabela 4.7: Exergia em função da temperatura e da taxa de lixiviação.

Metal	Temperatura °C	Taxa de lixiviação (%) <sup>16</sup>	*Exergia química (GJ/t)	**Exergia física em GJ/t	Irreversibilidade (Exergia física + exergia química) em GJ/t
Ouro	430	96,7	409083,2	213102,0	622185,2
Ouro	420	97,2	407103,1	206805,2	613908,3
<b>Ouro</b>	<b>410</b>	<b>98,5</b>	<b>401954,9</b>	<b>198991,5</b>	<b>600946,4</b>
Ouro	400	87,5	445516,5	214795,5	660312,1
Ouro	390	93	423735,7	198814,9	622550,7
Paládio	430	96	535411,9	278909,8	814321,7
<b>Paládio</b>	<b>420</b>	<b>98,5</b>	<b>537986,0</b>	<b>273292,6</b>	<b>811278,6</b>
Paládio	410	90	566301,0	280352,5	846653,5
Paládio	400	87	581745,6	280475,2	862220,8
Paládio	390	82,5	604912,5	283822,3	888734,7
Prata	430	99	24526,8	12776,6	37303,4
Prata	420	98,5	24648,2	12521,1	37169,3
Prata	410	97,2	26226,6	12142,2	39210,4
<b>Prata</b>	<b>400</b>	<b>97,5</b>	<b>24891,0</b>	<b>12000,6</b>	<b>36891,6</b>
Prata	390	85	27926,5	13103,0	41029,5

\*A exergia química foi mensurada com a Equação 3.15.

\*\* A exergia física foi mensurada com a Equação 3.16.

Tabela 4.8: Água e reagentes utilizados no processo de lixiviação

Reagente/água	Quantidade (g)
PCI	5
Água destilada	50
HCL	3,646
Iodo	247,000
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	58,400

Fonte: Xiu, Qi e Zhang (2015).

<sup>16</sup> Os valores da taxa de lixiviação são aproximados.

## 4.5 RESULTADOS DA DEPLEÇÃO ABIÓTICA, ENERGIA PRIMÁRIA UTILIZADA E EMISSÃO DE CO<sub>2</sub>

A Tabela 4.9 apresenta os valores comparáveis dos indicadores em relação à reciclagem *versus* a produção primária. Nos recursos de energia renovável utilizada (energia primária) a reciclagem de paládio, ouro, prata e cobre em placa de circuito impresso usa aproximadamente 4% do processo de produção primária; o potencial de aquecimento global, aproximadamente 7%, a depleção abiótica de elementos, aproximadamente 104%, e a depleção abiótica fóssil, aproximadamente 10%. Mais detalhes desses indicadores para a produção ou a reciclagem de cada metal podem ser consultados no Apêndice C. A Equação 3.19 foi utilizada para mensurar a massa utilizada com a tecnologia no processo de reciclagem atribuída para cada metal. Os valores são vantajosos para os quatro metais em conjunto (conforme a Tabela 4.9), mas observe, no Apêndice C, que os resultados individuais para o cobre não são vantajosos.

Tabela 4.9: Indicadores da reciclagem em relação à produção primária

Indicador	Reciclagem	Produção primária	Percentual da reciclagem (%)
Recursos de energia renovável [MJ]	5595,15	136062,45	4,11
Potencial de aquecimento global [kg CO <sub>2</sub> -Equivalente]	3013,22	40585,22	7,42
ADP elements [kg antimônio (Sb) equivalente]	74,78	71,84	104,08
ADP fóssil [MJ]	55926,80	558615,10	10,01

## 4.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.6.1 Diferenças na produção primária e na reciclagem

Quando um metal contido em um resíduo não é reciclado, normalmente o destino final do material nele contido é o aterro, assim o metal é disperso ou oxidado. Se o metal é recuperado ocorre a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica”, uma vez que, na medida em que um montante de metal é recuperado, evita que esse mesmo montante do metal tenha de ser extraído a partir da rocha (produção primária do metal).

Por ocorrer a extração do minério há a diminuição da concentração do minério em mina e, desse modo, aumenta a energia necessária para extrair o metal. A concentração dos minerais ou metais não é o único fator que implica na intensidade de energia necessária para produzir o metal, pois a tecnologia utilizada no processo de produção do metal também é

importante. Entretanto, utilizando uma tecnologia que prevalece (normalmente a melhor tecnologia disponível) é verdade afirmar que quando a concentração do minério diminui em um depósito a energia necessária para produzir o metal aumenta muito.

No processo de reciclagem de um metal precioso geralmente a energia utilizada com a tecnologia ( $ETR_i$ ) é menor que a necessária no processo de mineração e concentração/fundição e refinaria ( $EPPP_i$ ). Isso ocorre principalmente porque a concentração do metal no resíduo geralmente é maior que a concentração do metal na mina. No processo de reciclagem do metal há a mitigação de destruição de custo de substituição de exergia (MERC), pois se evita a necessidade de extração da mesma proporção do metal na rocha.

Sugerimos que a energia ( $ETR_i$ ) utilizada com a tecnologia no processo de reciclagem de um metal de interesse seja inversamente proporcional à concentração do metal de interesse no resíduo em relação aos outros metais de interesse, isso considerando-se que no processo da reciclagem a mesma tecnologia seja utilizada. Pode ser que haja uma correlação também quando se utilizam diferentes tecnologias, mas isso é menos lógico.

A Raridade Termodinâmica do processo de reciclagem poderá ser útil como um índice de sustentabilidade ambiental (indicador ecológico) se a reciclagem do resíduo se tornar óbvia ou obrigatória, sendo utilizada para distinguir a exergia de depósitos (resíduos) distintos. Neste trabalho de tese o foco principal é a “Mitigação da Destruição de Raridade Termodinâmica” para mostrar que a reciclagem pode diminuir o custo (destruição) de exergia na produção de metais e também a destruição de minerais.

A utilização da exergia química mais exergia física (utilizada neste estudo) possibilita avaliar a destruição de exergia em processo de reciclagem. Nesse caso, sugere-se que se a temperatura (para o ouro e a prata) for um pouco reduzida o valor da exergia destruída também se reduz um pouco.

Os resultados da análise comparativa entre a produção primária e a reciclagem, relativa aos indicadores chamados potencial de aquecimento global, energia primária usada e depleção abiótica fóssil, mostram que no processo de reciclagem o impacto é de cerca de 7%, 4% e 10%, respectivamente, da produção primária. Já a depleção de elementos na reciclagem tem um pouco mais de impacto (104%) em relação à produção primária.

#### **4.6.2 Vantagens energética dos resultados com a reciclagem**

A Tabela 4.10 apresenta a diferença da concentração de metais preciosos com a produção primária relativa à reciclagem de metais preciosos em PCI de computador e celular.

Além disso, mostra a energia ( $ETR_i$ ) considerada necessária no processo de reciclagem desses metais preciosos em relação a energia ( $EPPP_i$ ) necessária em fundição e concentração/refinaria para produzir esses metais.

Os resultados da Tabela 4.10 mostram que o valor da concentração desses metais preciosos em PCI de computador e celular é muito maior que em mina. Além disso, o valor de  $ETR_i$  é muito menor que o valor de  $EPPP_i$ , exceto para a prata, que é um pouco menor.

A Tabela 4.11 mostra que a concentração desses metais preciosos em PCI é muito maior que a concentração desses metais em mina, exceto para o metal nobre cobre. O valor do  $ETR_i$  é muito menor que  $EPPP_i$  para o ouro e o paládio, mas para a prata e o cobre o valor da  $ETR_i$  é maior que o valor de  $EPPP_i$ .

Tabela 4.10: Concentração de metal e energia utilizada na reciclagem de PCI de computador e celular em relação à produção primária

Metal	$x_m$ em relação a $x_d$ [%]	$ETR_i$ em relação a $EPPP_i$ [%]
Ouro	5,74	4,47
Paládio	8,91	4,79
Prata [Argentite]	2,74	99,45
Cobre [Chalcopyrite]	90,52	26,49

A Tabela 4.11 mostra quase o mesmo comparativo da Tabela 4.10, a diferença é que na Tabela 4.11 os dados da composição da PCI são de equipamentos eletrônicos em geral. O valor de  $x_d$  foi obtido em Johnson et al. (2007) e Lu e Xu (2017).

Tabela 4.11: Concentração de metal e energia utilizada na reciclagem de PCI em geral *versus* a produção primária.

Metal	$x_m$ em relação a $x_d$ [%]	$ETR_i$ em relação a $EPPP_i$ [%]
Ouro	10,18	7,97
Paládio	5,08	2,67
Prata [Argentite]	5,03	185,67
Cobre [Chalcopyrite]	386,57	112,75

Segundo Heacock, Kelly e Asante (2015) e Kumar, Holuszko e Espinosa (2017), menos de 15% do *e-waste* é reciclado em âmbito global. Além disso, na PCI onde estão os metais preciosos do eletrônico deve haver um percentual de reciclagem muito menor, pois para recuperar metais preciosos em PCI em grande escala, com uma qualidade adequada, é necessário utilizar tecnologia rara.

A tecnologia para reciclar metais preciosos em PCI com qualidade em grande escala ainda é rara em âmbito global. Segundo Cançado et al. (2012), há relatos de que placas de circuito impresso são enviadas do Brasil (empresa no estado de São Paulo) para a Bélgica para que os metais preciosos possam ser reciclados.

Do ponto de vista da sustentabilidade ambiental e considerando que a Raridade Termodinâmica é um método que considera a exergia necessária para levar o metal disperso na crosta terrestre até transformá-lo em uma *commodity*. Levando em conta, também, que a escassez dos metais tem aumentado com previsão de aumento de demanda nas próximas décadas e que há a possibilidade de um limite de extração para as próximas décadas, até 2050 a demanda de ouro, prata e cobre deverá ser maior que suas reservas atuais. A reciclagem de metais preciosos é uma atividade importante para mitigar a destruição de Raridade Termodinâmica.

#### 4.6.3 Limite de viabilidade para a utilização da reciclagem considerando a “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica”

No que se refere ao valor da  $ETR_i$  em relação ao valor da Raridade Termodinâmica e do ERC (respectivamente), no caso do processo de reciclagem de ouro, paládio, prata e cobre em PCI de equipamentos eletrônicos (processo geral utilizado neste trabalho), a Tabela 4.12 mostra os valores em percentual (%). Portanto, do ponto de vista da Segunda Lei da Termodinâmica e da sustentabilidade ambiental a reciclagem desses metais com o processo utilizado têm viabilidade.

Tabela 4.12: Valor da  $ETR_i$  em relação ao valor da Raridade Termodinâmica e  $ERC_i$  da substância.

Valor da $ETR_i$ do paládio em relação ao valor da Raridade Termodinâmica	0,13 %
Valor da $ETR_i$ do paládio em relação ao valor da $ERC_i$	0,13 %
Valor da $ETR_i$ do ouro em relação ao valor da Raridade Termodinâmica	2,03 %
Valor da $ETR_i$ do ouro em relação ao valor da $ERC_i$	2,72 %
Valor da $ETR_i$ da prata em relação ao valor da Raridade Termodinâmica	31,03 %
Valor da $ETR_i$ da prata em relação ao valor da $ERC_i$	37,25 %
Valor da $ETR_i$ do cobre em relação ao valor da Raridade Termodinâmica	30,91 %
Valor do $ETR_i$ da cobre em relação ao valor da $ERC_i$	42,59 %

Acreditamos que novas reservas de metais raros podem ser descobertas, entretanto, novas reservas provavelmente terão menor concentração de minério e menos acessibilidade,

assim, a energia necessária para obter esses minerais poderá ser muito maior. Ademais, ainda que considerássemos que as novas reservas de minerais pudessem aumentar a expectativa de exploração dos minerais raros em 10 vezes mais, ainda assim seria um tempo próximo considerando a necessidade que as próximas gerações podem ter em consumir minerais raros.

## 5. CONCLUSÕES

Atualmente, o “custo de exergia” incorporado na Raridade Termodinâmica é estudado por um grupo de pesquisa usando a abordagem da *exergoecology*, especialmente na avaliação da utilização de recursos minerais. Em essência, a parte de exergia nova mais importante para a realização dos cálculos nessa abordagem é a exergia de concentração. Os conceitos da Raridade Termodinâmica evoluíram no período de 1986 (com a proposição da teoria do custo exergético) a 2014 (com a publicação do conceito de Raridade Termodinâmica). O conceito de custo de substituição de exergia e da hipótese *Thanatia* foram desenvolvidos mais intensamente de 2008 a 2013 por Antonio Valero e Alicia Valero. Em um componente tecnológico como a placa de circuito impresso-PCI existem materiais com pequena proporção em massa e com elevado valor de Raridade Termodinâmica; o paládio e o ouro, juntos, representam 0,04% em massa e 90% em Raridade Termodinâmica. Esses materiais preciosos em PCI em fim de vida não são amplamente reciclados em âmbito global, pois falta-lhes tecnologia de boa qualidade. Utilizamos a Raridade Termodinâmica como um indicador ecológico para mostrar que na reciclagem (especificamente na indústria) de paládio, ouro, prata e cobre pode-se mitigar a destruição de Raridade Termodinâmica em 99,87%, 97,97%, 68,97%; e 69,09%, respectivamente. Para esses quatro metais em conjunto o valor da “Mitigação de Destruição de Raridade Termodinâmica” é de aproximadamente 99%. Comparamos a energia necessária para produzir os metais com a reciclagem de PCI de telefone móvel e celular em relação à produção primária: o paládio utiliza 4,79% na reciclagem, o ouro, 4,47%, a prata, 99,45%, e o cobre, 26,49%. Utilizamos também a “exergia química” mais a “exergia física” para avaliar a possibilidade de diminuir a destruição de exergia na reciclagem de paládio, ouro e prata em um processo do nível de laboratório e os resultados mostram ser possível alterar um pouco a temperatura e diminuir um pouco a destruição de exergia. Os indicadores de ACV utilizados para fazer uma comparação da produção primária em relação à reciclagem mostram que na reciclagem a energia primária utilizada é aproximadamente 4,11%, potencial de aquecimento global, 7,42%, ADP fóssil, 10,01%, e ADP de elementos, 104,08%.



## APÊNDICE A. RARIDADE TERMODINÂMICA DA PCI

A Tabela A.1 apresenta a Raridade Termodinâmica de uma tonelada de placa de circuito impresso (PCI) de equipamentos eletrônicos, cujos valores da composição da PCI são de Lu e Xu (2016) e os valores da Raridade Termodinâmica por tonelada de metal são de (ANTONIO VALERO et al., 2017). Os cálculos de  $ERC_i$  na PCI e da Raridade Termodinâmica na PCI foram feitos pelo autor deste trabalho.

Tabela A.1: Raridade Termodinâmica e ERC de uma tonelada de PCI de equipamentos eletrônicos

*Descrição do metal	Metal	Composição do metal na PCI (%)	ERC [GJ/t de metal]	Raridade termodinâmica [GJ/t de metal]	$ERC_i$ [GJ/t de PCI]	Raridade termodinâmica [GJ/t de PCI]
Metais normais						
Lítio (Spodumene)	Li	0,00403	546	978,3	0,0220038	0,03942549
Berílio (Beryl)	Be	0,00011	253	709,9	0,0002783	0,00078089
Sódio (Halite)	Na	0,212	44	86,9	0,09328	0,184228
Magnésio (Magnesite)	Mg	0,218	26	35,1	0,05668	0,076518
Potássio (Sylvite)	K	0,0737	665	666,6	0,490105	0,4912842
Cálcio	Ca	7,54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Selênio	Se	0,0055	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Titânio (Rutile)	Ti	0,4168	9	266,4	0,037512	1,1103552
Vanádio	V	0,003	1055	1572,3	0,03165	0,047169
Manganês (Pyrolusite)	Mn	0,123	16	73,2	0,01968	0,090036
Ferro (Hematite)	Fe	3,363	18	31,9	0,60534	1,072797
Cobalto (Linnaeite)	Co	0,00922	10872	11010,1	1,0023984	1,01513122
Níquel (laterites) Garnierite	Ni	0,2512	167	581,2	0,419504	1,4599744
Cobre (Chalcopyrite)	Cu	4,32	110	160,6	4,752	6,93792
Zinco (Sphalerite)	Zn	0,6212	1627	1682,8	10,106924	10,4535536
Gallium (in Bauxite)	Ga	0,0035	144828	754828,1	5,06898	26,4189835
Alumínio –Bauxite (Gibbsite)	Al	3,2922	627	681,7	20,642094	22,4429274
Estanho	Sr	0,0785	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ítrio	Y	0,000965	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zircônio (Zircon)	Zr	0,0297	654,431	2025,9	0,194366007	0,6016923
Molibdênio (Molybdenite)	Mo	0,0138	908	1055,9	0,125304	0,1457142
Índio	In	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Estanho - Tin (Cassiterite)	Sn	2,98	426	453	12,6948	13,4994
Antimônio (Stibnite)	Sb	0,318	474	487,9	1,50732	1,551522

*Descrição do metal	Metal	Composição do metal na PCI (%)	ERC [GJ/t de metal]	Raridade termodinâmica [GJ/t de metal]	ERC <sub>i</sub> [GJ/t de PCI]	Raridade termodinâmica [GJ/t de PCI]
Telúrio -Tetradymite	Te	1E-04	2235699	2825104,2	2,235699	2,8251042
Bário (Barite)	Ba	0,812	38	39,3	0,30856	0,319116
Háfnio	Hf	0,00104	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bismuto (Bismuthinite)	Bi	0,0319	489	545,6	0,155991	0,1740464
Latânio (Monazite)	La	0,00915	39	336,1	0,0035685	0,03075315
Cério (Monazite)	Ce	0,0072	97	620,2	0,006984	0,0446544
Tório	Th	0,0006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Urânio (Uraninite)	U	0,00019	901	1090,2	0,0017119	0,00207138
<b>Metais pesados</b>						
Crômio (Chromite)	Cr	0,0416	5	40,9	0,00208	0,0170144
Arsênico (Arsenopyrite)	As	0,00325	400	427,8	0,013	0,0139035
Cádmio (Greenockite)	Cd	0,0017	5898	6440,8	0,100266	0,1094936
Mércurio (Cinnabar)	Hg	1E-04	28298	28707	0,028298	0,028707
Chumbo (Galena)	Pb	2,353	37	40,8	0,87061	0,960024
<b>Metais preciosos</b>						
Paládio	Pd	0,0158	8983377	9566710,3	1419,373566	1511,5402274
Prata (Argentite)	Ag	0,0849	7371	8937,6	6,257979	7,5880224
Platina	Pt	0,00053	4491688	4783355,2	23,8059464	25,35178256
Ouro	Au	0,022	583668	663306,6	128,40696	145,927452
<b>Não metais</b>						
Boro	B	1,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Carbono	C	9,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluor	F	0,094	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Silício	Si	13,93	1	77,4	0,1393	10,78182
Enxofre	S	0,275	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cloro	Cl	1,74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromo	Br	0,54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Iodo	I	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Soma</b>		<b>54,7</b>	<b>16861529,4</b>	<b>19027085,0</b>	<b>1657,3</b>	<b>1811,2</b>

\* A descrição dos tipos de minerais considerados são de (VALERO et al., 2017).

\*\* n.d. = Não há dados.

## APÊNDICE B. EXERGIA QUÍMICA

A Tabela B.1 apresenta a exergia química e a composição dos elementos contidos na placa de circuito impresso. A composição dos elementos são de (JOHNSON et al., 2007) e (LU; XU, 2017). Os valores da exergia química, quando não referenciado o contrário, são de (SZARGUT et al., 1988).

Tabela B.1: Exergia química dos elementos contidos na placa de circuito impresso em geral

Elemento [Composição dos materiais em PCI de (JOHNSON et al., 2007) e (LU; XU, 2017).	ppm ou g/t	peso em %	Descrição [exergia dos materiais de (SZARGUT et al., 1988)	Massa molecular/ peso atômico (g)	exergia química padrão [MJ/kmol]	Estado	Exergia química [kJ/kg]	Exergia química [kJ/t de PCI]
Metais normais							Cálculo do autor	
Li	40,3	0,00403	Lítio	6,939	393	S	56636,4	2282,4
Be	1,1	0,00011	Berílio	-	-	-	-	-
Na	2120	0,212	Sódio	22,9898	336,6	S	14641,3	31039,5
Mg	2180	0,218	Magnésio	24,312	633,8	S	26069,4	56831,4
K	737	0,0737	Potássio	39,102	366,6	S	9375,5	6909,7
Ca	75400	7,54	Cálcio	40,08	712,4	S, II	17774,5	1340193,6
Se	55	0,0055	Selênio	78,96	346,5	S,black	4388,3	241,4
Ti	4168	0,4168	Titânio	47,9	906,9	S	18933,2	78913,6
V	30	0,003	Vanádio	50,942	721,1	S	14155,3	424,7
Mn	1230	0,123	Manganês	54,9381	482,3	S	8779,0	10798,1
Fe	33630	3,363	Ferro	55,847	376,4	S, $\alpha$	6739,8	226660,9
Co	92,2	0,00922	Cobalto	58,9332	265	S, $\alpha$ ,hex	4496,6	414,6
Ni	2512	0,2512	Níquel	58,71	232,7	S	3963,5	9956,4
Cu	43200	4,32	Cobre	63,54	134,2	S	2112,1	91240,8
Zn	6212	0,6212	Zinco	65,37	339,2	S	5188,9	32233,6
Ga	35	0,0035	Gálio	-	-	-	-	-
Al	32922	3,2922	Alumínio	26,9815	888,4	S	32926,3	1083998,5
Se	41	0,0041	Selênio	78,96	346,5	S,black	4388,3	179,9
Sr	785	0,0785	Strôncio	87,62	730,2	S	8333,7	6542,0
Y	9,65	0,000965	Ítrio	-	-	-	-	-
Zr	297	0,0297	Zircônio	-	-	-	-	-
Mo	138	0,0138	Molibdênio	95,94	730,3	S	7612,0	1050,5
In	-	-	Índio	-	-	-	-	-
Sn	29800	2,98	Estanho (Tin)	118,69	544,9	S	4591,0	136810,3
Sb	3180	0,318	Antimônio	121,75	435,8	S,III	3579,5	11382,7
Te	1	1E-04	Telúrio	-	-	-	-	-
Ba	8120	0,812	Bário	137,34	747,7	S,II	5444,2	44206,5
Hf	10,4	0,00104	Háfio	-	-	-	-	-
Bi	319	0,0319	Bismuto	208,98	274,5	S	1313,5	419,0
La	91,5	0,00915	Lantânio	-	-	-	-	-
Ce	72	0,0072	Cério	-	-	-	-	-
Th	6	0,0006	Tório	-	-	-	-	-
U	1,9	0,00019	Urânio	238,03	1190,7	S	5002,3	9,5
Metais pesados								
Cr	416	0,0416	Crômio	51,996	544,3	S	10468,1	4354,7
As	32,5	0,00325	Arsênio	74,9216	494,6	S	6601,6	214,6
Cd	17	0,0017	Cádmio	112,4	293,8	S,v	2613,9	44,4
Hg	1	1E-04	Mércurio	200,59	115,9	L	577,8	0,6
Pb	23530	2,353	Chumbo	207,19	232,8	S	1123,6	26438,5
Metais preciosos								
<sup>17</sup> Pd	158	0,0158	Paládio	106,42	146		1371,9	0,0
Ag	849	0,0849	Prata	107,87	70,2	S	650,8	552,5
Pt	5,3	0,00053	Platina	-	-		-	-
Au	220	0,022	Ouro	196,967	15,4	S	78,2	17,2
Não metais								
B	10800	1,08	Boro	10,811	628,5	S	58135,2	627860,5
C	96000	9,6	Carbono	12,01115	410,26	S, grafite	34156,6	3279033,2
F	940	0,094	Flúor	-	-	-	-	-
Si	139300	13,93	Silício	28,086	854,6	S	30428,0	4238616,4
P	1120	0,112	Fósforo	30,974	875,8	S, $\alpha$ ,branco	28275,3	31668,4
S	2750	0,275	Enxofre	32,064	609,6	S, rhombic	19012,0	52282,9
Cl	17400	1,74	Cloro	35,453	87,1	G	2456,8	42747,9
Br	5400	0,54	Bromo	-	-		-	-
I	200	0,02	Iodo	126,9	174,7		1376,7	275,3
Soma	546575,85	54,657585		3110,56935			-	11476846,7

A Tabela B.2 apresenta o valor da exergia química dos reagentes utilizados na reciclagem, quando não referenciado o contrário os valores são de (SZARGUT et al., 1988).

Tabela B.2: Exergia química dos reagentes utilizados na reciclagem

Elemento [(SZARGUT et al., 1988)]	Descrição	Massa molecular/ peso atômico (g)	exergia química padrão KJ/mol	Estado
H2S04	Ácido sulfúrico (Sulfuric acid)	98,08	163,64	L
NO	Óxido Nítrico	30,0061	88,9	g
NO2	dióxido de azoto ou dióxido de nitrogênio	46,0055	55,6	g
H2	Hidrogênio	2,01594	236,1	g
SO2	Dióxido de enxofre	64,0628	313,4	g
HNO3	Ácido nítrico	63,0129	43,5	L
HCL	Ácido clorídrico	36,461	84,5	-
H2O	Água	18,01534	0,9	L
I2	Iodo/Iodeto	253,8088	174,7	S
H2O2	<sup>18</sup> Peróxido de hidrogênio	34,01468	119,49	

## APÊNDICE C. DADOS UTILIZADOS PARA AVALIAR A DEPLEÇÃO ABIÓTICA, ENERGIA PRIMÁRIA UTILIZADA E POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL

A Tabela C.1 apresenta valores detalhados dos indicadores para a reciclagem de cobre, prata, ouro e paládio em placa de circuito impresso. Observe que o percentual dos indicadores para a reciclagem do paládio e do ouro é muito menor em relação ao cobre e a prata.

17 A exergia química do paládio foi obtida em < [http://www.exergoecology.com/excalc/new\\_calc\\_exergy](http://www.exergoecology.com/excalc/new_calc_exergy) em 146 KJ/mol >.

18 O valor do peróxido de hidrogênio foi obtido em < [http://www.exergoecology.com/excalc/new\\_calc\\_exergy](http://www.exergoecology.com/excalc/new_calc_exergy) >.

Tabela C.1: Indicadores para a reciclagem em relação a produção primária

Indicador	Valor	Reciclagem (%)
<b>Cobre</b>		
Primary energy from geothermics [MJ]	0,006971546432744	243,60
Primary energy from hydro power [MJ]	0,818966312015507	461,29
Primary energy from solar energy [MJ]	6,65E+00	509,19
Primary energy from waves [MJ]	6,70E-12	1544,88
Primary energy from wind power [MJ]	2,22014658913267	521,46
ADP elements [kg Sb-Equiv.]	0,0283	2,32
ADP fóssil [MJ]	96,8	641,06
Potencial de aquecimento global [CO <sub>2</sub> -Equivalente] [GWP 100 years]	5,22	427,87
<b>Prata</b>		
Primary energy from geothermics [MJ]	0,384277118232632	706,21
Primary energy from hydro power [MJ]	45,14206673469	880,84
Primary energy from solar energy [MJ]	366,572684677498	108,74
Primary energy from waves [MJ]	3,70E-10	2294,49
Primary energy from wind power [MJ]	122,376224781177	1570,16
ADP elements [kg Sb-Equiv.]	2,35	77,30
ADP fóssil [MJ]	5,43E+03	51,23
Potencial de aquecimento global [CO <sub>2</sub> -Equivalente] [GWP 100 years]	288	75,00
<b>Ouro</b>		
Primary energy from geothermics [MJ]	1,53490497575406	27,98
Primary energy from hydro power [MJ]	180,309416198317	22,87
Primary energy from solar energy [MJ]	1464,1887611596	13,20
Primary energy from waves [MJ]	1,48E-09	62,18
Primary energy from wind power [MJ]	488,803177234495	22,63
ADP elements [kg Sb-Equiv.]	64,7	105,72
ADP fóssil [MJ]	2,13E+04	15,00
Potencial de aquecimento global [CO <sub>2</sub> -Equivalente] [GWP 100 years]	1,15E+03	21,30
<b>Paládio</b>		
Primary energy from geothermics [MJ]	2,09664754675381	3,28
Primary energy from hydro power [MJ]	246,298827028747	2,53
Primary energy from solar energy [MJ]	2000,05070187593	2,38
Primary energy from waves [MJ]	2,02E-09	6,91
Primary energy from wind power [MJ]	667,694742399729	2,39
ADP elements [kg Sb-Equiv.]	7,7	-7700,00
ADP fóssil [MJ]	2,91E+04	7,17
Potencial de aquecimento global [CO <sub>2</sub> -Equivalente.] [GWP 100 years]	1,57E+03	4,51

A Tabela C.2 apresenta os valores dos indicadores de ACV que foram utilizados para a produção primária de cobre, prata, ouro e paládio. Observe que o paládio e o ouro têm valores muito maiores que os valores para o cobre e a prata.

Tabela C.2: Indicadores da produção primária de paládio, ouro, prata e cobre

Indicador	Valor
<b>Cobre</b>	
Primary energy from geothermics [MJ]	1,91
Primary energy from hydro power [MJ]	0,00
Primary energy from solar energy [MJ]	0,18
Primary energy from waves [MJ]	1,31
Primary energy from wind power [MJ]	0,00
ADP elements [kg Sb-Equiv.]	4,43E-03
ADP fóssil [MJ]	15,1
Potencial de aquecimento global [CO <sub>2</sub> -Equivante] [GWP 100 years]	1,22
<b>Prata</b>	
Primary energy from geothermics [MJ]	0,05
Primary energy from hydro power [MJ]	5,12
Primary energy from solar energy [MJ]	337,10
Primary energy from waves [MJ]	0,00
Primary energy from wind power [MJ]	7,79
ADP elements [kg Sb-Equiv.]	3,04
ADP fóssil [MJ]	10600,00
Potencial de aquecimento global [CO <sub>2</sub> -Equivante] [GWP 100 years]	384,00
<b>Ouro</b>	
Primary energy from geothermics [MJ]	5,49
Primary energy from hydro power [MJ]	788,31
Primary energy from solar energy [MJ]	11088,71
Primary energy from waves [MJ]	0,00
Primary energy from wind power [MJ]	2160,27
ADP elements [kg Sb-Equiv.]	61,20
ADP fóssil [MJ]	142000,00
Potencial de aquecimento global [CO <sub>2</sub> -Equivante] [GWP 100 years]	5400,00
<b>Paládio</b>	
Primary energy from geothermics [MJ]	64,02
Primary energy from hydro power [MJ]	9745,16
Primary energy from solar energy [MJ]	83951,55
Primary energy from waves [MJ]	0,00
Primary energy from wind power [MJ]	27906,96
ADP elements [kg Sb-Equiv.]	-0,10
ADP fóssil [MJ]	406000,00
Potencial de aquecimento global [CO <sub>2</sub> -Equivante] [GWP 100 years]	34800,00

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKCIL, A. et al. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants - A review. **Waste Management**, v. 45, p. 258–271, 2015.
- ASTRUP, T. F. et al. Life Cycle Assessment of Waste Management: Are We Addressing the Key Challenges Ahead of Us? **Journal of Industrial Ecology**, v. 22, n. 5, p. 1000–1004, 2018.
- AYRES, R. U. Life cycle analysis: A critique. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 14, n. 3–4, p. 199–223, 1995.
- AYRES, R. U. Metals recycling: Economic and environmental impact. v. 21, p. 145–173, 1997.
- AYRES, R. U. Eco-thermodynamics: economics and the second law. **Ecological Economics**, v. 26, n. 2, p. 189–209, ago. 1998.
- AYRES, R. U. The second law, the fourth law, recycling and limits to growth. **Ecological Economics**, v. 29, n. 3, p. 473–483, 1999.
- AYRES, R. U. On the practical limits to substitution. **Ecological Economics**, v. 61, n. 1, p. 115–128, fev. 2007.
- AYRES, R. U.; AYRES, E. H. **Crossing the Energy Divide**. [s.l.] Wharton School Publishing, 2010.
- AYRES, R. U.; AYRES, L. W.; MASINI, A. An Application of Exergy Accounting to Five Basic Metal Industries. In: [s.l.] CMER, INSEAD Fontainebleau, France, 2006a.
- AYRES, R. U.; AYRES, L. W.; MASINI, A. An Application of Exergy Accounting to Five Basic Metal Industries. In: [s.l.] CMER, INSEAD Fontainebleau, France, 2006b. p. 141–194.
- AYRES, R. U.; AYRES, L. W.; RÅDE, I. **Mining, Minerals and Sustainable Development The Life Cycle of Copper, its Co-Products and By-Products**. [s.l.: s.n.].
- AYRES, R. U.; PEIRÓ, L. T. Material efficiency : rare and critical metals Subject Areas : Author for correspondence : **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 371, n. 20110563, p. 21, 2013a.
- AYRES, R. U.; PEIRÓ, L. T. Material efficiency: Rare and critical metals. **Philosophical**

**Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 371, n. 1986, 2013b.

AYRES, R. U., & MARTINAS, K. (1994). Entropy, Physical Information and Economic Values\* Waste Potential Entropy: The Ultimate Ecotoxic.

BABU, B. R. et al. Electrical and electronic waste: A global environmental problem. **Waste Management and Research**, v. 25, n. 4, p. 307–318, 2007.

BAKSHI, B. R.; GUTOWSKI, T. G.; SEKULIĆ, D. P. **Thermodynamics and the destruction of resources**. University of Kentucky: Cambridge University Press, 2011. v. 9780521884

BALDÉ, WANG, KUEHR, H. **E-WASTE MONITOR**. United Nations University (UNU): Institute for the Advanced Study of Sustainability, 2014.

BEJAN, A., TSATSARONIS, G., MORAN, M., & MORAN, M. J. (1996). Thermal design and optimization. John Wiley & Sons.

BIGUM, M.; BROGAARD, L.; CHRISTENSEN, T. H. Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207–208, p. 8–14, 2012.

CALVO, G.; VALERO, A.; VALERO, A. Assessing maximum production peak and resource availability of non-fuel mineral resources: Analyzing the influence of extractable global resources. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 125, n. June, p. 208–217, out. 2017.

CALVO, G.; VALERO, A.; VALERO, A. Thermodynamic Approach to Evaluate the Criticality of Raw Materials and Its Application through a Material Flow Analysis in Europe. **Journal of Industrial Ecology**, v. 22, n. 4, p. 839–852, ago. 2018.

CALDEIRA-PIRES, Armando. Projeto Sul-Americano do Ciclo de Vida na Produção de Metais. Brasília: Edital CNPq nº. 40, 2005. (Chamada 1: Redes de Projetos Temáticos).

CANÇADO, C. J. et al. Solid Waste Management of Microcomputers in the City of Contagem/Mg: an Analysis of Parties Involved. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 1, n. 1, p. 1–18, 2012.

CHANCEREL, P. et al. Assessment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and Electronic Equipment. **Journal of Industrial Ecology**, v. 13, n. 5, p. 791–



810, out. 2009.

CHAPMAN, P. F.; ROBERTS, F. **Metal resources and energy**. UK: Butterworth & Co., 1983. v. Butterworth

CHEHADE, Y. et al. Recovery of gold, silver, palladium, and copper from waste printed circuit boards. **International Conference on Chemical, Civil and Environment engineering (ICCEE'2012)**, p. 226–234, 2012.

CHIEN, Y. C. et al. Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4279–4283, 2000.

CHRISTMANN, P. Towards a More Equitable Use of Mineral Resources. **Natural Resources Research**, v. 27, n. 2, p. 159–177, 2018.

CONNELLY, L.; KOSHLAND, C. P. Exergy and industrial ecology. Part 2: A non-dimensional analysis of means to reduce resource depletion. **Exergy, An International Journal**, v. 1, n. 4, p. 234–255, 2001a.

CONNELLY, L.; KOSHLAND, C. P. Exergy and industrial ecology—Part 1: An exergy-based definition of consumption and a thermodynamic interpretation of ecosystem evolution. **Exergy, An International Journal**, v. 1, n. 3, p. 146–165, jan. 2001b.

DOMÍNGUEZ, A.; VALERO, A.; STANEK, W. **Integrating the thermo-ecological and exergy replacement costs to assess mineral processing**. [s.l: s.n.].

DUAN, H. et al. Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 392–399, 2011.

FINNVEDEN, G.; ARUSHANYAN, Y.; BRANDÃO, M. Exergy as a measure of resource use in life cycle assessment and other sustainability assessment tools. **Resources**, v. 5, n. 3, 2016.

FINNVEDEN, G.; ÖSTLUND, P. Exergies of natural resources in life-cycle assessment and other applications. **Energy**, 1997.

FU, J. et al. E-waste Recycling in China: A Challenging Field. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 12, p. 6727–6728, 2018.

GLAISTER, B. J.; MUDD, G. M. The environmental costs of platinum-PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty? **Minerals Engineering**, v. 23, n. 5,

p. 438–450, 2010.

GMÜNDER, S.; STREICHER-PORTE, M. October 2007 RECYCLING - FROM WASTE TO RESOURCE Assessment of optimal manual dismantling depth of a desktop PC in China based on eco-efficiency calculations Diploma Thesis 2007MS14 Author : n. October, 2007.

Grigor'ev NA. The average mineralogical composition of the upper continental crust. Ural Geol J 2000;3:3e21.

HAGELÜKEN, C.; CORTI, C. W. Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through 'Design for Recycling'. **Gold Bulletin**, v. 43, n. 3, p. 209–220, set. 2010.

HAGELUKEN C. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling. **Proceedings of the 2006 IEEE conference**, n. May, p. 218–223, 2006.

HEACOCK, M.; KELLY, C. B.; ASANTE, K. A. E-waste and harm to vulnerable populations: a growing global problem. **Environ Health Perspect** **205** doi **101289ehp1509699**, v. 550, n. 5, p. 550–555, 2015.

HUANG, K.; GUO, J.; XU, Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 399–408, 30 maio 2009.

IKHLAYEL, M. An integrated approach to establish e-waste management systems for developing countries. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 119–130, 2018.

JING-YING, L.; XIU-LI, X.; WEN-QUAN, L. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. **Waste Management**, v. 32, n. 6, p. 1209–1212, 2012.

JOHNSON, J. et al. Dining at the periodic table: Metals concentrations as they relate to recycling. **Environmental Science and Technology**, 2007.

KUMAR, A. et al. Science of the Total Environment Modelling the correlations of e-waste quantity with economic increase. v. 614, p. 46–53, 2018.

KUMAR, A.; HOLUSZKO, M.; ESPINOSA, D. C. R. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 122, p. 32–42, 2017.

LIU, Y. et al. Science of the Total Environment Hearing loss in children with e-waste lead

- and cadmium exposure. v. 624, p. 621–627, 2018.
- LOZANO, M. A.; VALERO, A. Theory of the exergetic cost. **Energy**, v. 18, n. 9, p. 939–960, 1993.
- LU, Y.; XU, Z. **Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective** **Resources, Conservation and Recycling**, 2016.
- LU, Y.; XU, Z. Resources , Conservation and Recycling Precious metals recovery from waste printed circuit boards : A review for current status and perspective. “**Resources, Conservation & Recycling**”, v. 113, n. 2016, p. 28–39, 2017.
- 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**, v. 85, p. 817–827, set. 2014.
- MANHART, A. International Cooperation for Metal Recycling From Waste Electrical and Electronic Equipment: An Assessment of the “Best-of-Two-Worlds” Approach. **Journal of Industrial Ecology**, v. 15, n. 1, p. 13–30, 2011.
- MUDD, G. M. Global trends in gold mining: Towards quantifying environmental and resource sustainability. **Resources Policy**, v. 32, n. 1–2, p. 42–56, 2007a.
- MUDD, G. M. An analysis of historic production trends in Australian base metal mining. **Ore Geology Reviews**, v. 32, n. 1–2, p. 227–261, 2007b.
- MUDD, G. M. Gold mining in Australia: linking historical trends and environmental and resource sustainability. **Environmental Science & Policy**, v. 10, n. 7–8, p. 629–644, nov. 2007c.
- NORGATE, T.; HAQUE, N. Energy and greenhouse gas impacts of mining and mineral processing operations. **Journal of Cleaner Production**, 2010.
- NORGATE, T.; JAHANSHAH, S. Low grade ores - Smelt, leach or concentrate? **Minerals Engineering**, v. 23, n. 2, p. 65–73, 2010.
- NUSS, P.; ECKELMAN, M. J. Life cycle assessment of metals: A scientific synthesis. **PLoS ONE**, v. 9, n. 7, 2014.
- ORTEGO, A. et al. Vehicles and Critical Raw Materials: A Sustainability Assessment Using Thermodynamic Rarity. **Journal of Industrial Ecology**, v. 22, n. 5, p. 1005–1015, 2018a.

- ORTEGO, A. et al. Downcycling in automobile recycling process: A thermodynamic assessment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, n. April, p. 24–32, set. 2018b.
- PALACIOS, J.-L. et al. Exergoecology assessment of mineral exports from Latin America: Beyond a tonnage perspective. **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 3, 2018a.
- PALACIOS, J.-L. et al. The cost of mineral depletion in Latin America: An exergoecology view. **Resources Policy**, v. 59, n. May, p. 117–124, dez. 2018b.
- PALACIOS, J.-L. et al. Producing metals from common rocks: The case of gold. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 148, n. February, p. 23–35, 2019.
- PLATCHECK, E. R. et al. Methodology of ecodesign for the development of more sustainable electro-electronic equipments. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 1, p. 75–86, jan. 2008.
- RECK, B. K.; GRAEDEL, T. E. Challenges in metal recycling. **Science**, v. 337, n. 6095, p. 690–695, 2012.
- REUTER, M. A.; VAN SCHAIK, A.; GEDIGA, J. Simulation-based design for resource efficiency of metal production and recycling systems: Cases - copper production and recycling, e-waste (LED lamps) and nickel pig iron. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 20, n. 5, p. 671–693, 21 maio 2015.
- ROSA, R. N.; ROSA, D. R. N. Exergy cost of mineral resources. **International Journal of Exergy**, v. 5, n. 5–6, p. 532–555, 2008.
- SAAVEDRA, Y. M. B. et al. Theoretical contribution of industrial ecology to circular economy. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 1514–1522, jan. 2018.
- SCHLUEP, M. et al. RECYCLING – FROM WASTE TO RESOURCES. 2009.
- SEVILLANO, G. C.; VALERO, A.; VALERO, A. Unfortunately, the amount of gold on earth is not infinite, a response to Wellmer and Scholz (2017). **Resources, Conservation and Recycling**, v. 133, n. February, p. 155–156, jun. 2018.
- SEWALT, M. P. G.; TOXOPEUS, M. E.; HIRS, G. G. Thermodynamics based sustainability concept. **International Journal of Applied Thermodynamics**, v. 4, n. 1, p. 35–41, 2001.
- SHANNON, C. E. A Mathematical Theory of Communication. **Bell System Technical**

- Journal**, v. 27, n. 3, p. 379–423, 1948.
- SZARGUT, J. Chemical exergies of the elements. **Applied Energy**, v. 32, n. 4, p. 269–286, 1989.
- SZARGUT, J.; ZIBIK, A.; STANEK, W. Depletion of the non-renewable natural exergy resources as a measure of the ecological cost. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 9–12, p. 1149–1163, 2002.
- SZARGUT, J. Chemical exergies of the elements. *Applied Energy*, v. 32, n. 4, p. 269–286, 1989.
- SZARGUT J, MORRIS DR, STEWARD FR. Exergy analysis of thermal chemical and metallurgical processes. New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1988.
- USGS (ED.). **MINERAL COMMODITY SUMMARIES**. United States Government Printing Office, Washington: 2010: [s.n.].
- VALERO, A. Thermoeconomics as a conceptual basis for energy-ecological analysis. **Advances in Energy Studies. Energy Flows in Ecology and Economy**, n. January 1998, p. 415–444, 1998.
- VALERO, A. et al. Material bottlenecks in the future development of green technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 93, n. May, p. 178–200, out. 2018.
- VALERO, A. A. et al. The Thermodynamic Rarity Concept for the Evaluation of Mineral Resources. In: STANEK, W. (Ed.). . **Thermodynamics for Sustainable Management of Natural Resources, Green Energy and Technology**. Green Energy and Technology. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 203–232.
- VALERO, A. A.; AGUDELO, A.; VALERO, A. A. The crepuscular planet. A model for the exhausted atmosphere and hydrosphere. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3745–3753, jun. 2011.
- VALERO, A. A.; VALERO, A. A.; ARAUZO, I. Evolution of the decrease in mineral exergy throughout the 20th century. The case of copper in the US. **Energy**, v. 33, n. 2, p. 107–115, fev. 2008.
- VALERO, A. A.; VALERO, A. A.; GÓMEZ, J. B. The crepuscular planet. A model for the exhausted continental crust. **Energy**, v. 36, n. 1, p. 694–707, jan. 2011.
- VALERO, A.; SERRA, L.; LOZANO, M. A. **Structural theory of thermoeconomics**. (R. H.J., Ed.)Proceedings of the 1993 ASME Winter Annual Meeting. **Anais...**Univ of

Zaragoza, Zaragoza, Spain: Publ by ASME, 1993Disponível em:  
<<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0027885968&partnerID=40&md5=65dd845b6b05fb2c19381d58c76743e7>>

VALERO, A.; VALERO, A. **The Crepuscular Planet. Part II A Model for the Exhausted Continental Crust.** (S. A. Nebra, S. de Oliveira Jr., E. Bazzo, Eds.)ECOS 2009 - 22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. **Anais...**Paraná, Brazil: Curran Associates, Inc., 2009Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.09.034>>

VALERO, A.; VALERO, A. From Grave to Cradle. **Journal of Industrial Ecology**, v. 17, n. 1, p. 43–52, 2013.

VALERO, A.; VALERO, A. **Thanatia: the Destiny of the Earth's mineral resources. A Thermodynamic Cradle to Cradle Assessment.** Abingdon, UK: WORLD SCIENTIFIC Publishing Ltd., 2014.

VALERO, A.; VALERO, A. Thermodynamic Rarity and the Loss of Mineral Wealth. **Energies**, v. 8, n. 2, p. 821–836, 26 jan. 2015.

VALERO, A.; VALERO, A. Materials in the Energy Transition: The Need for an. n. September, 2019.

VALERO, A.; VALERO, A.; DOMÍNGUEZ, A. Exergy replacement cost of mineral resources. **Journal of Environmental Accounting and Management**, v. 1, n. 2, p. 147–158, 2013.

VAN EYGEN, E. et al. Resource savings by urban mining: The case of desktop and laptop computers in Belgium. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 107, p. 53–64, 2016.

WANG, J.; XU, Z. Disposing and recycling waste printed circuit boards: Disconnecting, resource recovery, and pollution control. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 721–733, 2015.

WHITING, K.; CARMONA, L. G.; SOUSA, T. A review of the use of exergy to evaluate the sustainability of fossil fuels and non-fuel mineral depletion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 202–211, 2017.

WHITING, K.; GABRIEL, L.; SOUSA, T. Bio-products : A new way to calculate fossil fuels in the grave to cradle exergy assessment. 2016.

- XIU, F.; QI, Y.; ZHANG, F. Leaching of Au , Ag , and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment. **Waste Management**, v. 41, p. 134–141, 2015.
- XIU, F. R.; QI, Y.; ZHANG, F. S. Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process. **Waste Management**, v. 33, n. 5, p. 1251–1257, 2013.
- XIU, F. R.; QI, Y.; ZHANG, F. S. Co-treatment of waste printed circuit boards and polyvinyl chloride by subcritical water oxidation: Removal of brominated flame retardants and recovery of Cu and Pb. **Chemical Engineering Journal**, 2014.
- XIU, F. R.; ZHANG, F. S. Size-controlled preparation of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles from waste printed circuit boards by supercritical water combined with electrokinetic process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 233–234, p. 200–206, 2012.
- XUE, M. et al. Waste Management of Printed Wiring Boards: A Life Cycle Assessment of the Metals Recycling Chain from Liberation through Refining. **REWAS 2016: Towards Materials Resource Sustainability**, n. Supporting Information, p. 1–6, 2016.
- YUAN, Y. et al. Toward a dynamic evaluation of mineral criticality: Introducing the framework of criticality systems. **Journal of Industrial Ecology**, n. 2015, p. jieci.12920, 2019.

**Anexos: Artigo apresentado em  
Congresso e Artigo publicado em  
revista científica**





## GERENCIAMENTO DO E-WASTE NO BRASIL: ARTIGOS CIENTÍFICOS

Daniel Seabra<sup>1</sup>, Armando Caldeira-Pires<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal Goiano Ciência e Tecnologia Campus Morrinhos GO, [daniel.seabra@ifgoiano.edu.br](mailto:daniel.seabra@ifgoiano.edu.br)

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia – Universidade de Brasília

### Resumo

Este trabalho faz uma revisão bibliográfica para caracterizar o gerenciamento do eletrônico em fim de vida no Brasil, foram analisados 29 artigos publicados no período de 2005 à 2016 com relevância para o gerenciamento do *e-waste* no Brasil. No país há poucos sistemas para tratamento de eletrônico em fim de vida e nenhum amplamente abrangente, além disso, os poucos sistemas existentes são predominantemente informais. No Brasil, normalmente o *e-waste* é despejado em aterros ou recuperado com técnicas de baixa qualidade. A Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei 12.305 / 2010) provoca um impacto positivo no gerenciamento de eletrônico em fim de vida no País, porém, falta clareza quanto a especificação de obrigatoriedade das partes envolvidas. O quantitativo de publicações internacionais e nacionais utilizadas nesse trabalho tiveram ascensão e descensão em um mesmo período; exceto em 2016, onde a quantidade de publicações em revistas não brasileiras alcançam um máximo.

**Palavras-chave:** Eletrônico em fim de vida (*e-waste*); gestão *e-waste* Brasil; estratégia *e-waste*; legislação *e-waste*; situação *e-waste*.

### Introdução

Junto com as melhorias nos padrões de vida, vieram os equipamentos eletrônicos em fim de vida (*e-waste*); um resíduo não biodegradável capaz de criar problemas que recentemente não eram reconhecidos (KHAN, LODHI e KHOKAR, 2014). Além disso, o *e-waste* contém materiais valiosos que devem ser recuperados de uma forma adequada (WANG e XU, 2014).

O objetivo principal desse trabalho é caracterizar o tratamento do eletrônico em fim de vida no Brasil, bem como a situação atual. Para atingir o objetivo considerou três contextos: a) Investigar as estratégias para o gerenciamento de eletrônico em fim de vida no Brasil; b) Investigar as políticas e legislações para o gerenciamento de eletrônico em fim de vida no Brasil; c) Revisar as publicações científicas que tratam de gerenciamento do eletrônico em fim de vida no Brasil.

Khan, Lodhi e Khokar (2014) analisaram a situação global resente do gerenciamento de eletroeletrônico em fim de vida e identificaram políticas e estratégias considerando a questão ambiental. Sendo que este estudo avalia especificamente os rumos políticos da gestão de eletroeletrônicos de regiões desenvolvidas e sugere orientações políticas estratégicas para os países em desenvolvimento; argumenta que, para obter a sustentabilidade na gestão de eletroeletrônicos em fim de vida é necessário uma política integrada e colaborativa para as comunidades globais.

Em relação às regiões do Brasil, no trabalho de Kruljac (2012) analisou-se a extensão em que os programas de gerenciamento de resíduos sólidos da cidade de Curitiba (estado do Paraná) se encaixa com o que prevalece a teoria do desenvolvimento sustentável.

No trabalho de Gonçalves, Tanaka e Amedomar (2013) analisaram o problema da destinação final dos RSU (resíduos sólidos urbanos) domiciliares da cidade de São Paulo e diagnosticou questões que restringem o reaproveitamento e sua destinação adequada. Já no trabalho de Franco e Lange (2011) buscou determinar o fluxo dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos em fim de vida no município de Belo Horizonte - Minas Gerais, Brasil. Jaccoud e Magrini (2014) analisaram a atual legislação/regulamento para a gestão de resíduos sólidos nos portos brasileiros e comparou essa estrutura com a prática na Europa. No trabalho de Rodrigues, Gunther e Boscov (2015) apresenta um método com objetivo de estimar os eletroeletrônicos (EEEs) em uso e também armazenados (fora de uso) em domicílios de um município. Assim, apresentou os resultados da aplicação do método para o caso do município de São Paulo (SP). Os autores afirmam que o conhecimento do perfil da geração de eletroeletrônico em fim de vida em uma região ou no país é de fundamental importância para o planejamento e implementação da Logística Reversa<sup>1</sup>.

No trabalho de Souza et al., (2016) avaliou a sustentabilidade e alternativas de sistemas para uma potencial implementação na região metropolitana do Rio de Janeiro. Este estudo de viabilidade destacou que o Brasil produz cerca de 1 milhão de toneladas de eletroeletrônico em fim de vida por ano; e que seria necessário cerca de 4000 pontos

1 Instrumento econômico e social que visa à coleta e restituição de resíduos sólidos ao setor industrial.



de coleta, em 2016 para atingir cerca de 70% da taxa de coleta; apontou que o Brasil teria 94 instalações de reciclagem de eletroeletrônico em fim de vida, a maioria delas no estado de São Paulo (Sudeste do Brasil, na mesma região do estado do Rio de Janeiro). A fim de otimizar o custo, o estudo de viabilidade recomenda que as cidades do país com mais de 150 mil habitantes deveria ter uma unidade de triagem.

A principal lei brasileira sobre a gestão de resíduos sólidos é relativamente recente - Lei 12.305 / 2010 (JACCOUD e MAGRINI, 2014). Esta lei tem como base o compartilhamento da responsabilidade de tratamento do produto em fim de vida entre produtor e governo (ARAÚJO et al., 2012). Segundo Souza et al., (2016), com a imposição da logística reversa pela Lei 12.305 / 2010 a responsabilidade seria compartilhada entre consumidores, empresas e governos. No entanto, ainda faltam legislações ou regulamentações específicas.

Uma resolução do estado de São Paulo apela para que a indústria introduza propostas de logística reversa para eletroeletrônico em fim de vida. Esta teria prazo para ser assinada até o final de 2015. Mas até meados de 2016 não foi encontrado relatos de que esta lei tenha entrado em vigor.

O Brasil tem uma taxa crescente em geração de eletrônico em fim de vida e atualmente existem poucos sistemas de gestão de qualidade em operação, com a maior quota de eletroeletrônicos em fim de vida indo para aterros ou cadeias informais (SOUZA et al., 2016). Estima-se que de 5,3 a 7,0 Kg per capita de <sup>2</sup>REEE foi gerado em 2014, isso representa cerca de 1,1 a 1,4 m t (milhões de toneladas) por ano (Ghosh et al., 2016). A taxa de reciclagem de *e-waste* estimada para o Brasil (em 2009) era de apenas 2% (BANDINI, 2009; ARAÚJO, 2012). No país ou mesmo em cidades deste há uma necessidade de seleção de um modelo e modelagem de gestão do *e-waste* com avaliação da sustentabilidade e priorização de alternativas. Contudo, no Brasil existe um interesse crescente no desenvolvimento de estudos sobre gestão de eletrônico em fim de vida, mas existem atualmente poucos estudos publicados neste assunto (SOUZA et al., 2016).

## Metodologia

Este trabalho faz uma revisão bibliográfica para identificar o contexto histórico, as legislações e as estratégias que tenham uma relação com o gerenciamento do eletrônico em fim de vida no Brasil, bem como a situação do país nesse contexto. Foram colocadas as seguintes perguntas, para que possam ser respondidas com esta pesquisa: a) Quais legislações têm associação com o gerenciamento do eletrônico em fim de vida no Brasil? b) O gerenciamento do eletrônico em fim de vida no Brasil recebe influência de outros países? c) Como tem evoluído as publicações de artigos científico em relação ao gerenciamento de eletrônico em fim de vida no Brasil? d) Quais estratégias são utilizadas para melhorar o gerenciamento do eletrônico em fim de vida no Brasil? e) Como está a situação geral do eletrônico em fim de vida no Brasil?

Na busca, não foi encontrada nenhuma publicação relevante para esta revisão bibliográfica com a data de publicação menor que 2005. Assim, as publicações encontradas que poderiam contribuir para a construção desta pesquisa no período de 2005 até o final de 2016 foram utilizadas; uma vez que estas publicações localizadas e selecionadas são relativamente poucas, ou seja, 29 artigos com avaliação <sup>3</sup>WebQualis. Quanto aos critérios de seleção dos artigos, considerou os seguintes principais parâmetros: artigos que relatam a gestão de resíduos sólidos no Brasil; artigos com relatos do gerenciamento de eletrônicos em fim de vida no Brasil; artigos que analisam as diferenças do gerenciamento de eletrônico em países em desenvolvimento *versus* países desenvolvidos.

No trabalho de (KIDDEE, NAIDU e WONG, 2013) os autores chamam a atenção para várias abordagens, incluindo a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), Análise de Fluxo Material (MFA), Análise de Múltiplos Critério (MCA) e responsabilidade estendida ao produtor (EPR). Estas foram desenvolvidas para gerenciar eletrônicos em fim de vida, em especial, nos países de economias desenvolvidas.

Na escrita deste artigo optou por utilizar o sistema WebQualis de qualificação de periódicos, mantido pela Capes, mesmo ciente da limitação de que as classificações se modificam a cada período determinado; foram selecionados 29 artigos, sendo 11 com a classificação A1, 3 com classificação A2, 5 com classificação B1, 3 com classificação B2, 3 com

---

2 Resíduo eletro eletrônico.

3 Aplicativo que permite a classificação e consulta ao Qualis (Classificação dos veículos de divulgação da produção científica, por área do conhecimento pela CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).



classificação B3, 2 com classificação B4 e 2 com classificação B5. Foram utilizadas 7 publicações de revistas do Brasil que tratam da gestão de eletrônico em fim de vida; foram utilizados artigos de revistas internacionais que tratam do assunto e que têm alguma relação com a situação do Brasil ou que pudesse contribuir como um embasamento teórico na situação do gerenciamento do eletrônico no país. Sendo que as publicações internacionais possibilitaram um maior entendimento da influência que a gestão do eletrônico em fim de vida no Brasil tem em relação a outras regiões.

Na construção deste artigo, percebeu-se que, geralmente a situação da Gestão de eletrônico em fim de vida está fortemente associada às estratégias e legislações.

## Resultados e discussão

No Brasil há uma falta de tratamento sistemático para o gerenciamento de *e-waste* e o pouco tratamento que há é predominantemente informal. Além disso há considerável descarte de eletrônico em fim de vida, especialmente em regiões mais industrializadas e com maior renda per capita. O trabalho de (RODRIGUES, GUNTHER e BOSCOV, 2015) concluiu que a média anual per capita estimada de descarte de eletroeletrônicos no município de São Paulo é cerca de 4,8 kg/hab, nessa conta ainda não descontou a parcela que efetivamente foi reutilizada ou vendidos a terceiros.

Uma questão essencial para que se possa ter um sistema de recuperação de eletrônicos em fim de vida é como agrupar esses equipamentos para que possam ser reciclados. O trabalho de Souza et al., (2016) recomenda um sistema de coleta de eletroeletrônico com pontos de entrega em lojas, estações de metrô e centros de bairro; uma fase de pré-tratamento com o envolvimento de empresas privadas, cooperativas e empresas sociais; e reciclagem completa de todos os componentes no Brasil. Guarnieri, Silva e Levino (2016) afirmam que a venda de *e-waste* pelas organizações pode aumentar o quantitativo coletado; gerar empregos e aumentar o lucro de uma organização. Além disso, o descarte adequado permite a sustentabilidade social, econômica e ambiental.

Uma outra questão é se o país deve importar estratégias de recuperação de *e-waste* de países que já tem um gerenciamento mais organizado. Jaccoud e Magrini (2014) afirmam que apesar das diferenças regionais entre o Brasil e a Europa, o país pode implementar parte do gerenciamento e experiência empregada na Europa para melhorar o gerenciamento de resíduo sólido nos portos brasileiros.

Ademais, Jofre e Morioka (2005) afirmaram que o sistema de reciclagem na União Europeia, Japão e Estados Unidos não têm diferenças significativas no que se refere a implementação de estratégias; em termos de método de reciclagem e tratamento de substâncias perigosas. Todas estas estratégias segue o princípio da responsabilidade estendida ao produtor, no entanto, na prática há várias diferenças em relação a logística e devido as interpretações particulares do conceito. Contudo, a União Europeia prevê uma taxa maior de reciclagem.

Uma outra questão relevante é o que possibilita a eficiência da recuperação de *e-waste*. Araújo et al., (2012) afirmam que a eficiência da recuperação material em eletrônico em fim de vida depende de legislação específica com os regulamentos apropriados para as diferentes condições de mercado regional; o estabelecimento de controle eficaz; estruturação de um fluxo de logística reversa, com canais de logística reversa para cada tipo de produto que são competitivos e ambientalmente e tecnologicamente bem estruturado; ademais, é necessário fomentar os mercados de reutilização, renovação e reciclagem secundária; incentivos para a criação de associações de catadores e instalações de reciclagem como incentivos fiscais e empréstimos a juros baixos para pequenas e médias empresas. Bueno, Haumann e Pizarro (2013) afirmam que a logística reversa evita uma nova busca por recursos na natureza e permite um descarte ambiental correto.

Em relação a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, ainda há desafios a serem superados no médio e longo prazo para que possa ser colocado em prática o que estabelece esta lei. Presume-se que sua implantação demandará articulações diversas nas quais os municípios deverão ter um papel importante.

No Brasil, não há legislação nacional específica que rege o tratamento do eletrônico em fim de vida; apenas o estado de São Paulo tem essa legislação. No entanto, a Política Nacional dos Resíduos Sólidos provoca impacto na gestão do eletrônico em fim de vida; esta lei estabeleceu que os fabricantes, importadores, distribuidores e varejistas de produtos eletrônicos tem que organizar e implementar sistemas de logística reversa, incluindo a devolução dos produtos após o uso do consumidor, independente da limpeza da via pública e de gestão de resíduos sólidos. No entanto, a lei não especifica a obrigatoriedade de coleta e não especifica quais as responsabilidades são atribuídas aos *stakeholders* (OLIVEIRA, BERNARDES e GERBASE, 2012).

Existem diferenças significativas na gestão de eletrônicos em fim de vida entre os países desenvolvidos e as economias emergentes. Os países em desenvolvimento têm pouca/fraca ou nenhuma legislação que regula o *e-waste*, enquanto



os países desenvolvidos, geralmente têm leis específicas que regem a eliminação e gestão de eletrônico em fim de vida (OLIVEIRA, BERNARDES e GERBASE, 2012). Atualmente, na China e UE há uma legislação para a logística reversa e gerenciamento de eletrônico em fim de vida. Mas devido as diferenças em situação e estrutura nesses países, resulta em diferenças na legislação desses países nesse setor, há mais *stakeholders* envolvidas na China do que na UE. A legislação para *e-waste* da China apresenta uma estrutura mais complexa do que na UE; as diferenças podem ser ilustradas pelas diferenças cultural e social (ZENG et al., 2013). Nos EUA, onde não existe legislação federal para lidar com eletroeletrônico em fim de vida e os estados têm diferentes graus de organização, uma alta porcentagem de *e-waste* ainda acaba em aterros sanitários (OLIVEIRA, BERNARDES e GERBASE, 2012).

O gerenciamento de eletrônico em fim de vida no Brasil é um desafio. Entretanto, a principal dificuldade associada com a implementação de processos de reciclagem de *e-waste* no Brasil é o sistema de coleta. Contudo, a eficiência da coleta não depende só da educação e cooperação das pessoas, mas também da cooperação entre os geradores de resíduos industriais, distribuidores e governo (OLIVEIRA, BERNARDES e GERBASE, 2012). Guarnieri, Silva e Levino (2016) afirmam que para aumentar a eficiência da logística reversa de *e-waste* é necessário desenvolver ações estratégicas, ambiental, econômica e social.

Há relatos de que têm mais de meio milhão de catadores no Brasil. O país também tem perto de 2400 empresas e cooperativas envolvidas em negócio de reciclagem e sucata. Por outro lado, a coleta e reciclagem de *e-waste* ainda é incipiente, porque os eletrônicos em fim de vida não são considerados valiosos no setor informal. Portanto, no Brasil há um desafio em organizar um sistema de gestão de lixo eletrônico que inclui o setor informal, sem negligenciar os princípios de gestão ambientalmente correto (OLIVEIRA, BERNARDES e GERBASE, 2012). Enquanto o mercado de eletroeletrônicos está em constante desenvolvimento e atualização; na região metropolitana de Belo Horizonte não existe ainda uma cadeia de reciclagem que consiga incorporar o eletrônico em fim de vida de maneira eficiente, acusando a presença de apenas uma empresa na Região, sendo que a maioria dos resíduos triados são enviados para fora do Estado de Minas Gerais e para o exterior (CANÇADO et al., 2012).

O trabalho de (BUENO, HAUMANN e PIZARRO, 2013) mostra que poucas pessoas do município de Medianeira (PR) tem conhecimento sobre o tratamento de eletrônico em fim de vida. Portanto, é necessário ações de educação ambiental para mais conscientização da população em relação ao problema e maior participação na coleta destes materiais.

Há países latino-americanos que têm um sistema abrangente de gerenciamento de eletrônico em fim de vida, Costa Rica e Colômbia estabeleceram seus regulamentos para *e-waste* em 2010. Entretanto, a infraestrutura de coleta e reciclagem de resíduos na América Latina é caracterizada por um elevado grau de informalidade. A queima de cabo parece ser uma prática muito comum em cidades latino-americanas, mas outros processos de refino, tais como lixiviação de ouro de placa de circuito impresso não são realizados em países da América Latina tão frequentemente como em outros países em desenvolvimento, como a Índia ou a China. Em países da América Latina, nem o mercado informal nem o mercado formal ainda não perceberam o potencial econômico e social da reciclagem de *e-waste*. Os regulamentos ainda estão a ser estabelecidos e é urgente organizar a gestão do lixo eletrônico antes de práticas insustentáveis se generalizar. O uso do eletrônico em países africanos ainda é pouco em comparação com outros países, mas aqueles não têm legislação específica para *e-waste*. A ausência de uma infraestrutura para a coleta e reciclagem de eletrônico e da legislação que trata especificamente deste assunto é um dos desafios da África (OLIVEIRA, BERNARDES e GERBASE, 2012).

Em geral há uma necessidade de mais estudos para aumentar a sustentabilidade em técnicas de reciclagem de placa de circuito impresso. Além disso, mais investigação no que se refere a processos, materiais, tecnologias, etc. (MARQUES, CABRERA e Malfatti, 2013). O tempo médio de vida é um parâmetro importante para estimar os fluxos de resíduos de televisores, geladeiras, freezers, máquinas de lavar e aparelhos de som, mas é menos consistente para telefones celulares e computadores, por causa da maior variabilidade do tempo de vida desses produtos (ARAÚJO et al., 2012).

O processo de combustão de eletrônico em fim de vida, bem como colocá-lo em aterros pode causar graves problemas ambientais. O principal problema da reciclagem de plásticos em eletrônico em fim de vida é que contém retardadores de chama bromados (BFRs) que podem trazer riscos ambientais, e os componentes complexos que fazem com que o processo de reciclagem seja difícil (WANG, XU, 2014). A fração metálica de placa de circuito impresso presente em telefones móveis é composta por metais de considerável valor econômico, tais como o cobre e metais preciosos (ouro, prata e platina). Além desses, há metais nocivos para o ambiente, tais como o chumbo, o que torna o processo de reciclagem necessário para proteger o meio ambiente (Araújo et al., 2012). No trabalho de Marques, Cabrera e Malfatti (2013) apresenta uma tabela com uma série de publicações que tratam da reciclagem de placa de circuito impresso. Os principais processos utilizados na reciclagem de placa de circuito impresso é processamento mecânico, fundição, hidrometalurgia e eletrometalurgia.



No que se refere a evolução do quantitativo de publicações científicas encontradas e utilizadas para fazer esta revisão bibliográfica, publicações do período de 2005 a outubro de 2016 teve uma ascensão significativa no período de 2011 até 2013. No que se refere as publicações de revistas não brasileiras, em 2011 teve duas publicações; em 2012 três e em 2013 cinco. Porém, no período de 2014 à 2015 houve uma descensão, sendo que em 2014 três publicações e em 2015 uma publicação; já em 2016 teve um quantitativo de 5 publicações (conforme apresentado na Figura 1).

Em relação às publicações em revistas do Brasil. Em 2011 teve uma (1) publicação, em 2012 duas e em 2013 também duas. Além disso, teve uma diminuição do número de publicações no período de 2014 à 2016. Sendo que em 2014 não houve publicação e em 2015 e 2016 apenas duas publicações (uma em cada ano), conforme apresentado na Figura 2. Assim, é razoável afirmar que a primeira publicação nacional surgiu após 6 anos da primeira publicação em todo o mundo e que há um período de ascensão e diminuição das publicações de revistas nacionais e fora do Brasil que se coincide; uma exceção é no ano de 2016 onde houve apenas uma publicação de revista brasileira e cinco publicações em revistas fora do Brasil.

Figura 1: Publicações em revistas não do Brasil no período de 2005 até o final de 2016.

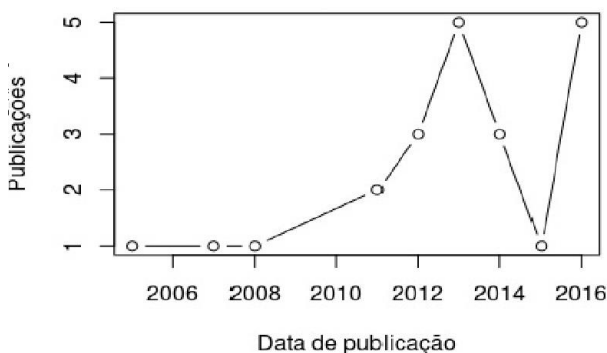


Figura 2: Publicações em revistas do Brasil no período de 2011 até o final de 2016.



## Conclusão

O problema do gerenciamento de eletrônico em fim de vida é motivo de uma preocupação global. Entretanto, países de economias em desenvolvimento tem pouca ou nenhuma legislação para regular o gerenciamento do eletrônico em fim de vida. Em especial no Brasil, o gerenciamento de eletrônico em fim de vida ainda é incipiente, pois não há um amplo sistema de gestão organizado e eficiente. Além disso, no país não há uma prática corrente na recuperação de metais preciosos em placa de circuito impresso. Para que possa ter uma evolução no tratamento adequado de eletrônico em fim de vida no país seria necessário uma participação estratégica por parte do governo e uma normativa específica. Embora a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (LEI 12.305/2010) já tenha evoluído consideravelmente, não está claro qual é a obrigatoriedade de cada parte envolvida no processo. O quantitativo de publicações utilizadas para revisão bibliográfica deste trabalho apresentaram uma ascensão considerável no período de 2011 à 2013, tanto em publicações de revistas de fora do país como também publicações em revistas nacionais. Depois, no período de 2014 à 2015 houve uma diminuição em publicações de revistas do Brasil e revistas de fora do Brasil. Já em 2016 teve um crescimento em número de publicações em revistas não brasileiras. Porém, não é possível afirmar qual foi o motivo dessa ascensão e depois descensão do número de publicações, portanto, recomendamos que trabalhos futuros busque investigar o que influenciou o quantitativo dessas publicações aumentar e depois diminuir em períodos relativamente próximos.

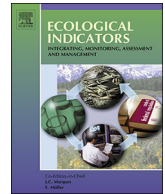
## Referências bibliográficas

Abreu Bueno, P., Haumann, F. C., & Pizarro, C. A. (2013). LEVANTAMENTO DE DADOS SOBRE A RECICLAGEM DO LIXO ELETRÔNICO NO MUNICÍPIO DE MEDIANEIRA-PR. *Tecno-Lógica*, 17(1), 52-59.

Araújo, M. G., Magrini, A., Mahler, C. F., & Bilitewski, B. (2012). A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. *Waste Management*, 32(2), 335-342.

BAN – Basel Action Network, SVTC – Silicon Valley Toxicity 2002. Exporting Harms. Available at <www.svtc.org>.

- Bandini, M., 2009. Seminário Internacional de Resíduos Eletroeletrônicos (International Seminar on Electrical and Electronic Waste). Minas Gerais, Brasil. Available at < <http://www.seminarioree.com.br/> > (accessed on 12.12.09).
- Cançado, C. J., dos Santos, O. M., de Carvalho, A. I. S. F., & Zacarias, R. F. (2012). Gestão de Resíduos Sólidos de Microcomputadores no Município de Contagem/MG: Uma Análise dos Atores Envolvidos. *Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade: GeAS*, 1(1), 1-18.
- Franco, R. G. F., & Lange, L. C. (2011). Flow of e-waste at the city of Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 16(1), 73-82.
- Gonçalves, M. A., Tanaka, A. K., & de Azevedo Amedomar, A. (2013). A destinação final dos resíduos sólidos urbanos: alternativas para a cidade de São Paulo através de casos de sucesso. *Future Studies Research Journal: Trends and Strategy*, 5(1), 96-131.
- Guarnieri, P., e Silva, L. C., & Levino, N. A. (2016). Analysis of electronic waste reverse logistics decisions using Strategic Options Development Analysis methodology: A Brazilian case. *Journal of Cleaner Production*.
- Hair, J. F., Jr., Babin, B., Money, A. H., & Samouel, P. (2003). *Fundamentos de métodos de pesquisa em administração*. Porto Alegre: Bookman.
- Jaccoud, C., & Magrini, A. (2014). Regulation of solid waste management at Brazilian ports: Analysis and proposals for Brazil in light of the European experience. *Marine pollution bulletin*, 79(1), 245-253.
- Jofre, S., & Morioka, T. (2005). Waste management of electric and electronic equipment: comparative analysis of end-of-life strategies. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 7(1), 24-32.
- Kanga Hai-Yong, Schoenung JM. *Resour Conserv Recycl* 2005;45: 368.
- Khan, S. S., Lodhi, S. A., Akhtar, F., & Khokar, I. (2014). Challenges of waste of electric and electronic equipment (WEEE): Toward a better management in a global scenario. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 25(2), 166-185.
- Kiddee, P., Naidu, R., & Wong, M. H. (2013). Electronic waste management approaches: An overview. *Waste Management*, 33(5), 1237-1250.
- Kruljac, S. (2012). Public-private partnerships in solid waste management: sustainable development strategies for Brazil. *Bulletin of Latin American Research*, 31(2), 222-236.
- Marques, A. C., Cabrera, J. M., & de Fraga Malfatti, C. (2013). Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. *Journal of environmental management*, 131, 298-306.
- Oliveira, C. R., Bernardes, A. M., & Gerbase, A. E. (2012). Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. *Waste Management*, 32(8), 1592-1610.
- Rodrigues, A. C., Gunther, W. M. R., & Boscov, M. E. G. (2015). Estimativa da geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos de origem domiciliar: proposição de método e aplicação ao município de São Paulo, São Paulo, Brasil. *Eng. sanit. Ambient*, 20(3), 437-447.
- Souza, R. G., Clímaco, J. C. N., Sant'Anna, A. P., Rocha, T. B., do Valle, R. D. A. B., & Quelhas, O. L. G. (2016). Sustainability assessment and prioritisation of e-waste management options in Brazil. *Waste Management*.
- Wang R and Xu Z (2014) Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management* 34: 1455–1469.
- Zeng, X., Li, J., Stevels, A. L. N., & Liu, L. (2013). Perspective of electronic waste management in China based on a legislation comparison between China and the EU. *Journal of Cleaner Production*, 51, 80-87.
- Ghosh, S. K., Debnath, B., Baidya, R., De, D., Li, J., Ghosh, S. K., ... & Tavares, A. N. (2016). Waste electrical and electronic equipment management and Basel Convention compliance in Brazil, Russia, India, China and South Africa (BRICS) nations. *Waste Management & Research*, 34(8), 693-707.



## Review

## The thermodynamic rarity concept: A systematic review

Daniel Seabra<sup>a</sup>, Armando Caldeira-pires<sup>b</sup><sup>a</sup> Goiano Federal Institute (Instituto Federal Goiano – IFGoiano), Ceres Campus, Rod, GO 154, km 03, Zona Rural, 763000-000 Ceres, GO, Brazil<sup>b</sup> Laboratory of Energy and Environment, Dept. of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering – University of Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900 Brasília, DF, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Exergy  
Exergy cost  
Concentration exergy  
Exergy replacement cost  
Thermodynamic rarity  
Systematic review

## ABSTRACT

The concept of thermodynamic rarity allows the assessment of the exergy needed to extract metals from common ores considering that mineral reserves have a significant exergy value. Estimates show that the reserves of some rare minerals may be exhausted in the next decades; this will cause a severe abiotic depletion that will make the production of certain commodities unfeasible and result in supply risks. This work presents the main scientific contributions to the evolution of the thermodynamic rarity concept, which began with the application of exergy analysis to the environmental-economic characterization of the minerals industry. The methodology used in this work is a longitudinal systematic review, considering the “research thematic area” and its subdomains. The search was performed in two large databases of scientific documents, Scopus and Web of Science. The results present the quantitative evolution of the main publications as well as a bibliometric analysis and a qualitative characterization of the contents of the main articles. The main period of this review was from 1983 to 2018, and it included 630 publications. The three main sets of keywords detected were a) “theory-of-exergetic-cost”; b) “exergy-replacement-cost”; and c) “thermodynamic-rarity”. The concepts that evolved to the idea of thermodynamic rarity during the period analyzed in the study are a) the theory of the Exergy Cost, suggested in 1986; b) the Concentration Exergy of minerals, elaborated in 2008; c) the Concentration Exergy Cost, of 2008; d) Thanatia, developed between 2008 and 2013; and lastly, e) the Exergy Replacement Cost (ERC), developed between 2008 and 2013, which represents the exergy needed to concentrate a mineral from the Thanatia state to the average concentration in a mine (mine state). The concept of Thermodynamic Rarity was published in a book in 2014 and in an article in 2015. It consists of the ERC plus the exergy needed to convert ore from the mine into a commodity. The thermodynamic rarity concept was used in 2017 in the proposition of the “Thermodynamic Criticality” and in 2018 as a method to assess the monetary losses caused by the inability to recover metals used in small amounts in vehicle recycling. In addition, in 2018 thermodynamic rarity was used to suggest specific recommendations in ecodesign.

## 1. Introduction

Human development requires the use of mineral resources extracted from mineral deposits that will be later converted through technological processes into flows of metals that will supply different industries.

These mineral deposits are finite, and some rare mineral reserves are expected to be exhausted in the next decades (Tilton, 2003; Valero and Valero, 2014), mainly due to their increased consumption by the electronics, renewable energy and automotive industries (Valero and Valero, 2014). In this context, it must be highlighted that the production of metals from low-concentration ores is highly energy intensive (Ayres, 2007; Chapman and Roberts, 1983; Glaister and Mudd, 2010; Mudd, 2007a, 2007b, 2007c; Norgate and Jahanshahi, 2010; Valero and Valero, 2015a, 2014).

As described by Ayres et al. (1996) in their historical analysis, the conceptual notion that would later be called exergy evolved from the “available work” concept introduced by Josiah Willard Gibbs in 1878

and subsequently developed by other authors starting in 1889. The notion of exergy efficiency as a project optimization tool was attributed to Kenneth George Denbigh in 1956. Exergy, also referred to by other names such as “available work”, “availability”, “potential entropy” and “physical information”, was discussed in several books starting in 1935 in different regions and by different authors. Zoran Rant interpreted exergy in 1956 as the ability to do work, and the same author used exergy as a component of energy in 1964. The exergy concept was applied in engineering, specifically in internal combustion, by Aurel Stodola in 1898, in turbine flow processes by George Darrieus in 1930 and Joseph Henry Keenan in 1932, and in sodium carbide synthesis by Zoran Rant in 1951.

Other authors also contributed to the evolution of the exergy concept. In 1977, Jan Szargut proposed the idea of the cumulative exergy calculation, a methodology that inspired the development of the exergy cost calculation proposed by Valero et al. (1986a) and the concepts of extended exergy accounting of Enrico Sciubba or thermal-ecological

<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105689>

Received 9 May 2019; Received in revised form 1 August 2019; Accepted 30 August 2019  
1470-160X/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Table 1**  
Database search scheme according to thematic area and subareas.

Research thematic area	Search code in Scopus	Search code in Web of Science
Scientific publications on exergy associated with minerals/metals or concentration exergy.	TITLE-ABS-KEY (exerg*) AND (mineral* OR metal* OR "concentration exergy")	TI = ((exerg*) AND (mineral* OR metal* OR "concentration exergy")) OR TS = ((exerg*) AND (mineral* OR metal* OR "concentration exergy"))
Research thematic subarea	Search code in Scopus database	Search code in Web of Science database
1) Publications on exergy or thermodynamic rarity, associated with non-fuel minerals or metals or concentration exergy.	TITLE-ABS-KEY (exerg* OR "thermodynamic rarity") AND ((mineral* AND "non-fuel") OR (metal*)) OR ("concentration exergy")	TI = ((exerg* OR "thermodynamic rarity") AND (mineral* AND "non-fuel") OR (metal*)) OR ("concentration exergy") OR TS = ((exerg* OR "thermodynamic rarity") AND (mineral* AND "non-fuel") OR (metal*)) AND ((mineral* AND "non-fuel") OR (metal*)) OR ("concentration exergy")
2) Publications on "exergy cost" or "concentration exergy" or "exergy replacement cost" or "thermodynamic rarity".	TITLE-ABS-KEY ("exerg* cost*") OR ("concentration exergy") OR ("exergy replacement cost") OR ("thermodynamic rarity")	TI = ("exerg* cost*") OR ("concentration exergy") OR ("exergy replacement cost") OR ("thermodynamic rarity") OR TS = (("exerg* cost*") OR ("concentration exergy") OR ("exergy replacement cost") OR ("thermodynamic rarity"))

cost analysis (Szargut et al., 2002; Valero et al., 2008). The idea that exergy can be utilized to assess the thermodynamic performance of a system is currently well-established in the scientific community. Several environmental researchers such as Jan Szargut, Robert Underwood Ayres, Antonio Valero, and Alicia Valero have used the concept of exergy in environmental studies. In turn, the discussions on the industrial use of exergy resources, in Robert U. Ayres's works were important as an inspiration to the creation of the concept of the exergy cost, especially the concepts of thermodynamics associated with economic (Ayres, 1984). Moreover, according to (Ayres, 1998; Ayres et al., 1996), exergy has been used to assess the efficiency of energy systems since 1956, considering the utilization of mineral fuel resources and electricity, whose exergy is practically equal to the chemical exergy, as argued by Valero and Valero (2014). The theory of exergy cost was proposed by Valero et al. (1986a) and later used in several studies to assess energy systems, mainly based on (Lozano and Valero, 1993). Later, (Valero et al., 2008) used the Theory of Exergetic Cost (or Exergy Cost) to evaluate non-fuel minerals considering the chemical exergy and the concentration exergy. (Wall, 1977) describes an equation to calculate the concentration exergy of a component, and later (Valero et al., 2008) used the concentration exergy in a mine and in the Earth's crust to evaluate a deposit of a non-fuel mineral. The latter evaluated the Exergy Replacement Cost (ERC) of US copper consumed in the 20th century, although in 2008 the available geological and exergy cost information used were more limited than currently, as the ERC concept was still being developed.

Between 2008 and 2013, Alicia Valero and Antonio Valero developed the Thanatia hypothesis and the ERC concept. Thanatia considers that, as a consequence of human activity, all non-fuel minerals in the Earth's crust will become dispersed and all mineral fuels will be burned (Valero and Valero, 2014). Valero et al. (2013b) defined ERC as the exergy needed to concentrate the ore from the Thanatia state to the state in a mine using the prevailing technology. Valero and Valero (2015a) published developed the concept of Thermodynamic Rarity, which is the ERC plus the exergy (of fuel and electricity) needed to convert a mineral into a commodity starting from the mine. The main novelty incorporated in the ERC and thermodynamic rarity concepts is essentially the "concentration exergy" (Valero et al., 2017). The thermodynamic rarity enables the assessment of the degradation of mineral resources and can be used as an indicator of the environmental sustainability of metal production processes.

The objective of this work is to present the evolution of the Thermodynamic Rarity concept developed from the concept of mineral exergy.

The methodology employed was a systematic review through a word and co-citation analysis, which can be used to investigate the longitudinal evolution of knowledge in a certain research field or sub-field. This type of review identifies the evolution of knowledge on a certain research theme in a deep and well-structured way that portrays the history of a scientific concept (Callon et al., 1991, 1983; Cobo et al., 2012, 2011; Pagani et al., 2015).

The work is divided into four stages: 1) the description of the systematic review method, using bibliometrics and research themes to identify a set of scientific publications that demonstrate the longitudinal evolution of the main concepts related to exergy that evolved into the thermodynamic rarity concept; 2) the presentation of the quantitative results of the identified publications; 3) the presentation of a more specific systematic analysis considering the concepts of "exergetic cost", "concentration exergy", "exergy replacement cost" and "thermodynamic rarity"; and 4) the presentation of a qualitative discussion of the history of these concepts, their evolution and their main contributions to the development of the thermodynamic rarity concept.

## 2. Stage 1 – Systematic review methodology

One of the main techniques used in this systematic review is the co-



word, proposed by Callon et al. (1983) as a content analysis technique. According to Cobo et al. (2012, 2011), the co-word approach is used in the association of keywords in a network of possible words. Sanyal et al. (2007) developed a fundamental approach of a Network Science mathematic representation as a theory of graphs, set of nodes, edges, probability distribution, etc. These techniques will be combined with a bibliometric analysis, as defined by Callon et al. (1991), Cobo et al. (2012, 2011), Coulter et al. (1998), Henderson et al. (2009), Ramos-Rodríguez and Ruiz-Navarro (2004), van Raan (2005).

When co-words are used in a scientific mapping, clusters (groups of keywords) and their interconnections are identified, and they can be considered as themes that have a semantic representation. In turn, the use of co-citations allows characterizing clusters (groups of citations) that represent groups of references, which allow assessing the longitudinal continuity of an intellectual base (Braam et al., 1991; Cobo et al., 2012; van Raan, 2005).

A thematic area and two thematic subareas were defined in this study to perform a search using specific search codes, as shown in Table 1. The strategy for detecting themes applied in this work is mainly based on the protocol of Callon et al. (1991, 1983), Pagani et al. (2015) and the approach of Cobo et al. (2012).

The search protocol used consists of the following stages:

- 1) Research thematic area and thematic subarea 1: identification of the quantitative evolution of publications in the area of exergy and number of publications returned by the search.
- 2) Thematic subarea 2: identification of the publications needed to demonstrate the evolution of the thermodynamic rarity concept. For this purpose, the sets of keywords more closely associated with the evolution of the thermodynamic rarity concept will be identified and analyzed. Then, a smaller set of articles will be identified through the application of the search scheme for thematic subarea 2 only to the title, abstract and keywords of those publications.

The search protocol was applied on the Scopus and Web of Science databases, the largest and most in-depth databases of scientific documents from different fields of science (Cobo et al., 2012, 2011; Pagani et al., 2015). The search was applied on publications from between 1962 and 2018. One advantage of utilizing the Scopus database is that it gathers data on all the authors cited in the references of an article, which allows a more accurate analysis of co-citations among authors (Zupic and Čater, 2015).

Different from the Scopus database, there is no option to search words in abstracts or keywords in the Web of Science database; therefore, it was chosen to search by word in the title or topic. This allows finding publications in the field of interest as well as in other fields that only mention the search subject.

The results of stage 3 are presented after the pre-processing of the data with the program SciMAT-v1.1.04.

Stage 4 presents a critical history based on 40 articles returned in thematic subarea 2, associated with the 10 authors with the highest h-index values among the articles returned in thematic subarea 2.

### 3. Stage 2 – quantitative results

Fig. 1 shows the quantitative evolution of the publications on exergy in the Scopus database using the search code “TITLE-ABS-KEY (exerg\*)”, approximately 18,610 publications from between 1870 and 2018. The first publication is from 1870, and the second was only published in 1891. After that, the word exergy appeared only in 1934, and then it appeared continuously and gradually until 1970, with an average of 1.38 publications/year in that period. From 1971 to 2000, the number of publications increased considerably, with an annual mean of 78.38. Starting in 2002, there was a significant increase, with a mean of 918.28 publications per year.

Table 2 shows the total number of publications returned from the

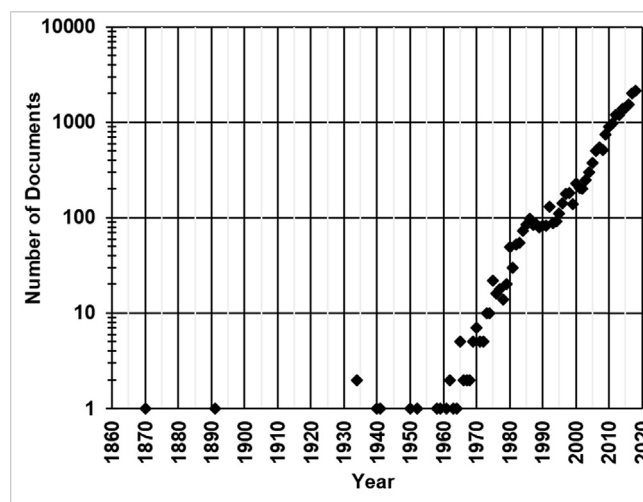


Fig. 1. Number of publications on exergy – Scopus.

Table 2

Number of publications returned from the search.

Returned documents		
Period	Scopus	Web of Science
<i>Research thematic area: Publications on “exergy” associated with “mineral/metals” or “concentration exergy”</i>		
1962–1973	3	–
1974–1982	16	–
1983–1991	50	–
1992–2000	240	30
2001–2009	849	125
2010–2018	2594	426
<i>Research thematic subarea 1: Publications on “exergy” or “thermodynamic rarity”, associated with “non-fuel minerals” or “metals” or to “concentration exergy”.</i>		
1962–1973	3	–
1974–1982	14	–
1983–1991	40	–
1992–2000	215	27
2001–2009	809	105
2010–2018	2274	355
<i>Research thematic subarea 2: Publications on “exergetic cost” or “concentration exergy” or “exergy replacement cost” or “thermodynamic rarity”.</i>		
1981–1982	1	–
1983–1991	21	–
1992–2000	40	20
2001–2009	129	97
2010–2018	391	293

searches in the thematic area and the two thematic subareas between 1962 and 2018. The results of the main thematic area and thematic subarea 1 are similar, as the numbers of documents returned in the thematic area and the thematic subarea were 4,333 and 3,842, respectively. The difference of 491 fewer documents in thematic subarea 1 is due to the specification of “non-fuel” minerals instead of “minerals”.

The subsequent figures and tables subsequent to Table 2 consider only the publications in thematic subarea 2. Fig. 2 shows the evolution of the total number of returned documents from 1983 to 2018 in the Scopus database and from 1994 to 2018 in the Web of Science database.

Fig. 3 shows the number of publications returned from the main authors. The author (or co-author) with the largest number of publications is Antonio Valero (69 documents in Scopus and 36 in Web of Science), followed by Alicia Valero (40 in Scopus and 36 in Web of Science). Scopus attributes a certain number of publications to Antonio Valero and another to Alicia Valero, but Web of Science attributes only one number to these two researchers.

As already mentioned, Antonio Valero proposed the Theory of

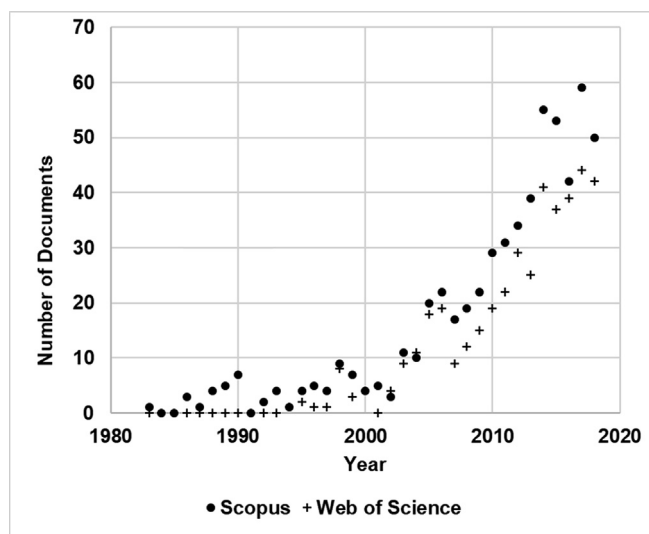


Fig. 2. Number of publications per year between 1983 and 2018 for thematic subarea 2.

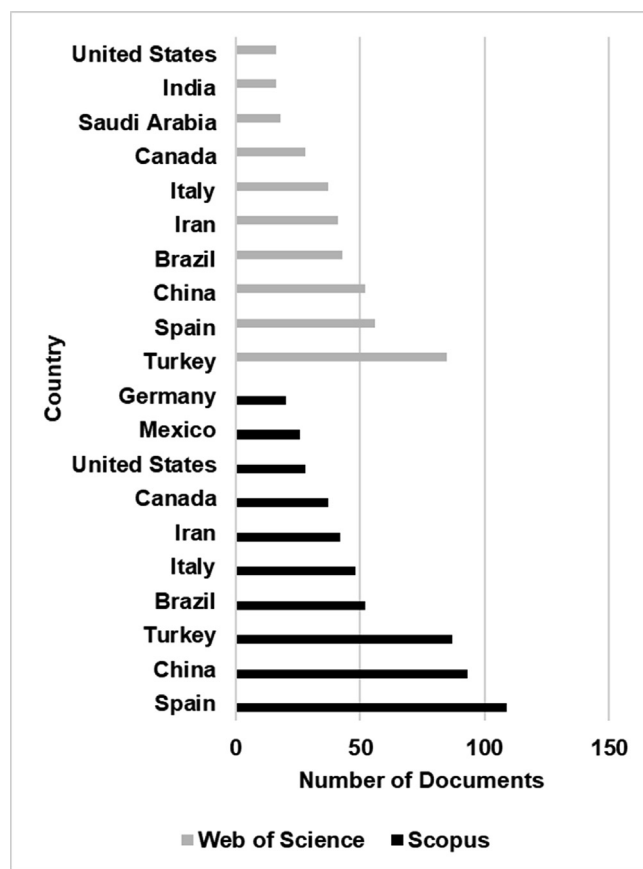


Fig. 4. Number of publications per country between 1983 and 2018 for thematic subarea 2.

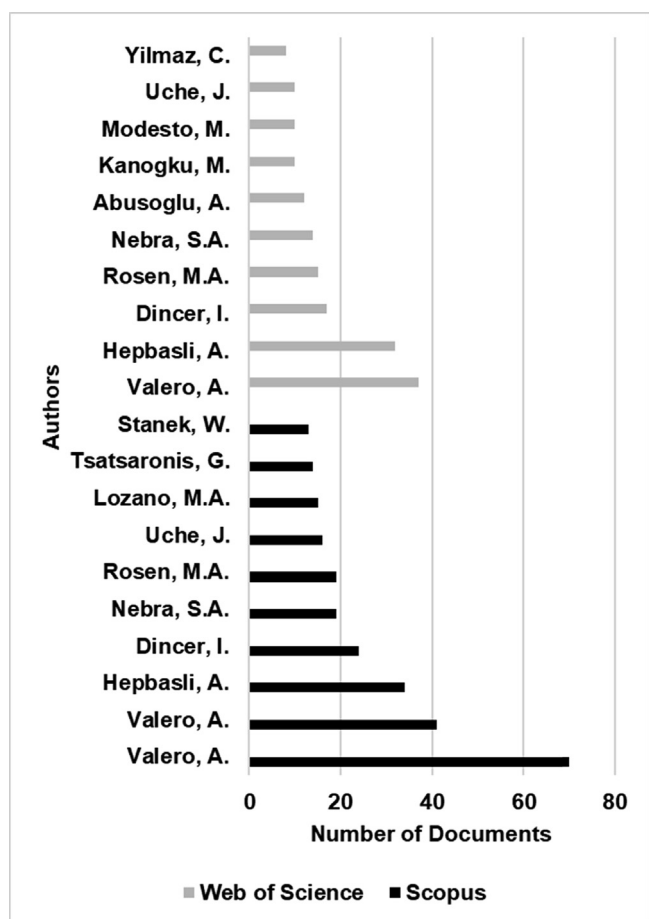


Fig. 3. Number of publications by the main authors between 1983 and 2018 for thematic subarea 2.

Exergetic Cost and applied it to different thermodynamic systems, such as energy systems. Alicia Valero had a significant participation as the author of publications that measured the mineral concentration of the Earth's crust and developed the Thanatia and Exergy Replacement Cost concepts in Valero and Valero (2014) and Valero and Valero (2015a).

Fig. 4 shows the 10 countries with the highest numbers of

publications. The four main countries in Scopus are Spain, China, Turkey and Brazil. Spain is likely in first place because the two main authors work in a university in that country. China was the first country to discuss Industrial Ecology and has an important participation in Engineering publications, in addition to being the most populous country in the world, with a large number of scientists. Brazil is ranked fourth, although there is no researcher in that country with a series of publications important to the development of the thermodynamic rarity concept.

Fig. 5 shows the publications by field of knowledge. The fields with the largest numbers of publications in Scopus are Energy, Engineering and Environmental Sciences.

Regarding the main fields of knowledge, there are relevant differences between the two databases. Many publications returned in Web of Science are from the energy and fuels area and have topics that refer to “exergetic cost theory” or “exergy cost”, which allows them to be returned by the search of thematic subarea 2. At this point, it is important to note that the theory of exergetic cost considers the energy of fuels (chemical exergy) and thermodynamic exergy as fundamental parts of the theory. However, the notion that the chemical exergy of fuels is practically equal to the energy of the fuels was already a well-defined concept in 1983.

For each of the searches used in this work, many publications were returned in the thematic area search that are not strongly associated with the evolution of the thermodynamic rarity concept. Even considering that the search of thematic subarea 1 returned 491 fewer publications than the search of the thematic area, many returned publications had a strong association with the evolution of the concept.

The thematic subarea 2 search utilizes keywords that may identify the main publications important to the evolution of the thermodynamic rarity concept. It was necessary to read the 630 publications returned to

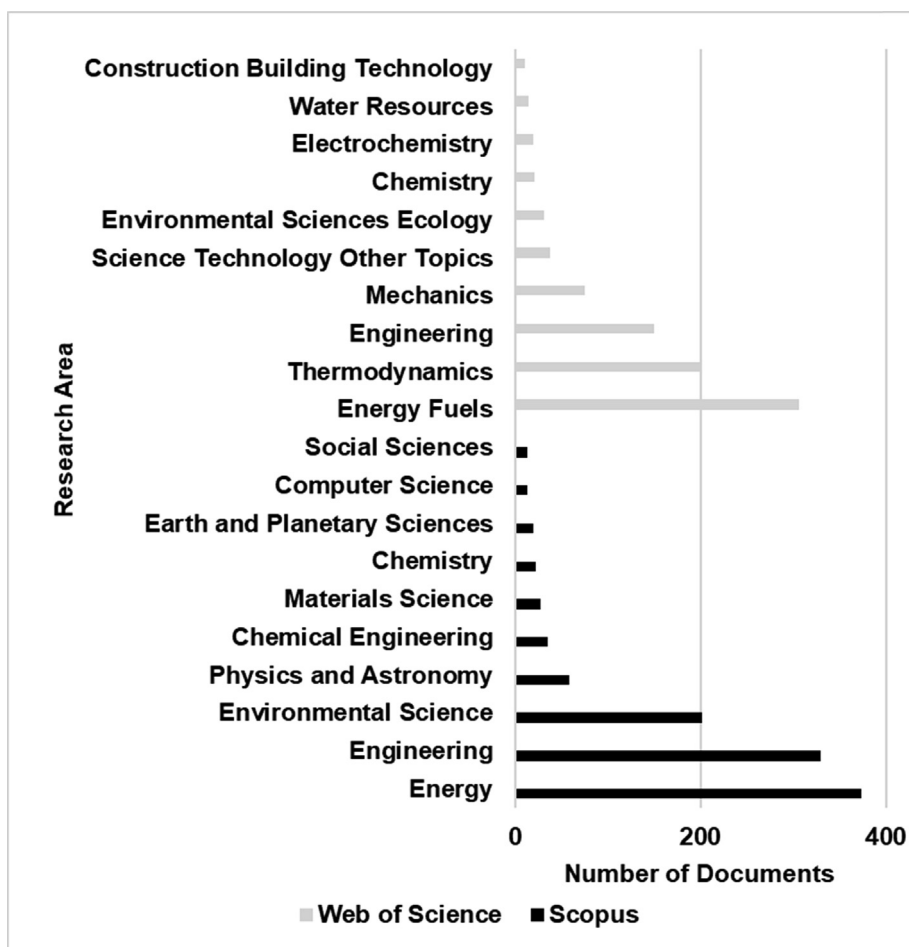


Fig. 5. Number of publications per knowledge area between 1983 and 2018 for thematic subarea 2.

select the 45 to be cited, which are sufficient to demonstrate the main evolution of the thermodynamic rarity concept. Approximately 80 publications were cited at the end of the systematic review, consisting of close to 70 articles, some books and a few chapters of separate books.

The search of thematic subarea 2 in Scopus returned publications for a longer period and slightly more publications per year than the search in Web of Science. There was an increase in the number of publications in the period between 2007 and 2014 in both databases.

#### 4. Stage 3 – specific systematic analysis

Stage 3 presents a more specific systematic analysis considering the concepts of “exergetic cost”, “concentration exergy”, “exergy replacement cost” and “thermodynamic rarity”. The data were pre-processed in the SciMAT program as well as manually (duplicate publications were removed), and several groups of similar keywords were clustered. The groups of keywords were input into the SciMAT program considering the combinations of the keywords in the analyzed publications. Fig. 6 presents the number of publications per period, which shows a constant and expressive increase over the periods, with averages of 2.63, 5.75, 18.25 and 52.5 publications/year in the first, second, third and last periods, respectively.

The data described in Figs. 7, 8 and 10 were generated by the SciMAT program, utilizing the publications in thematic subarea 2. The following SciMAT configuration was utilized in the analyses:

- 1) Unit of Analysis: Words (authorRole = true, sourceRole = true, addedRole = true).
- 2) Type of network: Co-occurrence.

- 3) Normalization measure: Equivalence index.
- 4) Cluster algorithm: Centers simples
  - Max cluster size: 13
  - Min cluster size: 1
- 5) Evolution measure: Inclusion index.
- 6) Overlapping measure: Inclusion index.

Fig. 7 shows an overlay map of the main keywords within the set of analyzed publications, portraying the quantitative longitudinal evolution of the keywords between each period of the study. These keywords are automatically used by the SciMAT program to generate the clusters. There are 10 keywords in the period between 1983 and 1991, and 3 of them are no longer used. There are 7 keywords from the previous period between 1992 and 2000, and 10 more keywords enter the picture during this period for a total of 17. There are 16 keywords preserved from the previous period between 2001 and 2009, with 34 new ones added in this period, totaling 50 keywords. Of these, 42 keywords are preserved in the period between 2010 and 2018, and 46 more are added, totaling 88 keywords. The largest number of keywords is found in the period between 2010 and 2018, which coincides with the appearance of more publications related to the concepts involved in the evolution of the thermodynamic rarity concept.

Fig. 8 shows the evolution map (considering the clusters and their associations, segmented by period, showing the longitudinal evolution of the concept under analysis) of the publications by the h-index (an indicator of the number of the most cited articles, with each of these articles receiving a number of citations that is equal to or larger than the number of these articles), where each cluster represents a research theme that evolved over the periods. In the first two periods, the

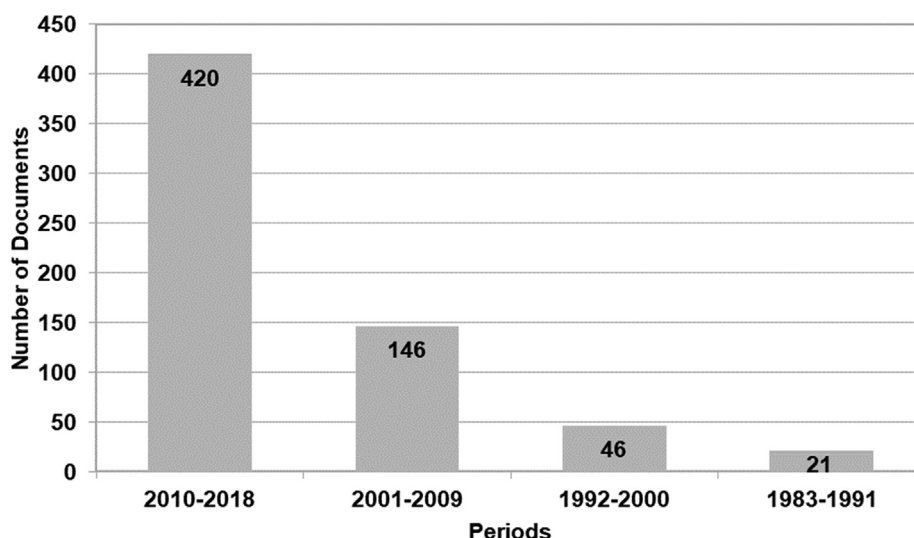


Fig. 6. Number of publications per period.

concept evolved mainly from thermodynamic concepts into concepts associated with the economic cost. The third period shows the exergy concept, which emphasizes the environmental cost (in addition to the economic cost) from a thermodynamic point of view, defined by the cluster “EXERGY”. This relationship is broadened in the fourth and last period, with the identification of a new main “EXERGY” cluster, with a strong association with the “MINERALS” cluster of the third period. In addition, the “EXERGY-REPLACEMENT-COST” cluster, with which the concept of thermodynamic rarity will be associated, appears as a new concept in the last period.

The clusters selected for the analysis are shown in Table 3, specifically the four main clusters and the two first secondary clusters of the last two periods. All of them have high centrality and density ranges, except for the “MINERALS” cluster. The “EXERGY-REPLACEMENT-COST” cluster does not have many citations, but considering that it represents a new concept, it is possible that this value may increase significantly in the coming years.

Centrality and density are indicators defined by Callon et al. (1991). Callon’s centrality is a measure of the intensity of interaction of a certain cluster with other clusters. Callon’s density measures the intensity of occurrence of a certain keyword in a certain cluster, considering the full set of publications. Fig. 9 shows how these indicators are associated in a two-dimensional graph called a Strategic Diagram that describes the development of the themes, where highly developed or isolated themes can be found in the (−1−0, 0−1) quadrant, motor themes in the (0−1, 0−1) quadrant, emerging or declining themes in the (−1−0, −1−0) quadrant, and basic or transversal themes in the (0−1, −1−0) quadrant. These indicators were utilized to describe the development of the themes mentioned in Table 3, using the protocol described by Cobo et al. (2012) to characterize the clusters through the relationship between Callon’s centrality and Callon’s density.

The first two periods are characterized by a single cluster, with centrality and density equal to 1, which indicates that both Thermodynamic and Cost are motor themes.

The strategic diagram of the third period (Fig. 10a) shows mainly an association between the main cluster, Exergy and the first secondary cluster, Minerals is in the quadrant of the motor themes. Therefore the publications with these keywords are more important for this research in the indicated period. The Exergy-Flow cluster appears in the quadrant of highly developed themes, the Production-Cost cluster appears as a declining theme and the Mathematical-Models and Desalination-Plants clusters appear as transversal themes. The former has a slightly greater relevance than the latter as a consequence of being closer to the range of motor themes. Lastly, the strategic diagram of the fourth period describes the relationship between the main cluster; Exergy is still an motor cluster, and the Exergy-Replacement-Cost cluster is motor (Fig. 10b). The “THERMAL-COMPLEX-SYSTEMS” cluster is a topic to be considered, but since it does not have volume in publications, in this research it is not one of the most relevant.

The End-Use and the Algorithms clusters appear as highly developed or isolated themes, the Renewable-Energy cluster appears as a transversal theme and the Production-Cost cluster as a declining theme, with a very low density and zero centrality.

After the analysis of the strategic diagrams, these two main clusters and the secondary clusters were analyzed through their particular networks, specifically through their Cluster Networks (Fig. 11a and d). The lines between two clusters represent the strength of association between them, bold lines have a strong association and thin lines have weak association (Callon et al., 1983; Cobo et al., 2012). That is, the line shows the intensity of association between two concepts.

The main cluster Exergy is primarily related to the subclusters Exergy-Cost and Costs between 2001 and 2009 (Fig. 11a). However, it

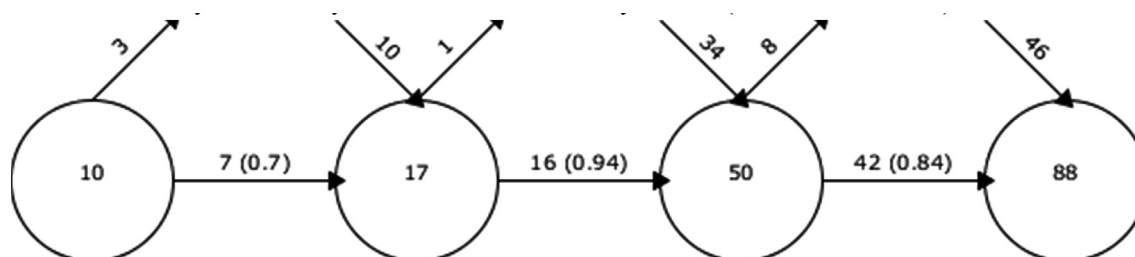


Fig. 7. Overlay map of the main keywords in the analyzed publications, where each circle represents, from left to right, the periods 1983–1991, 1992–2000, 2001–2009 and 2010–2018.

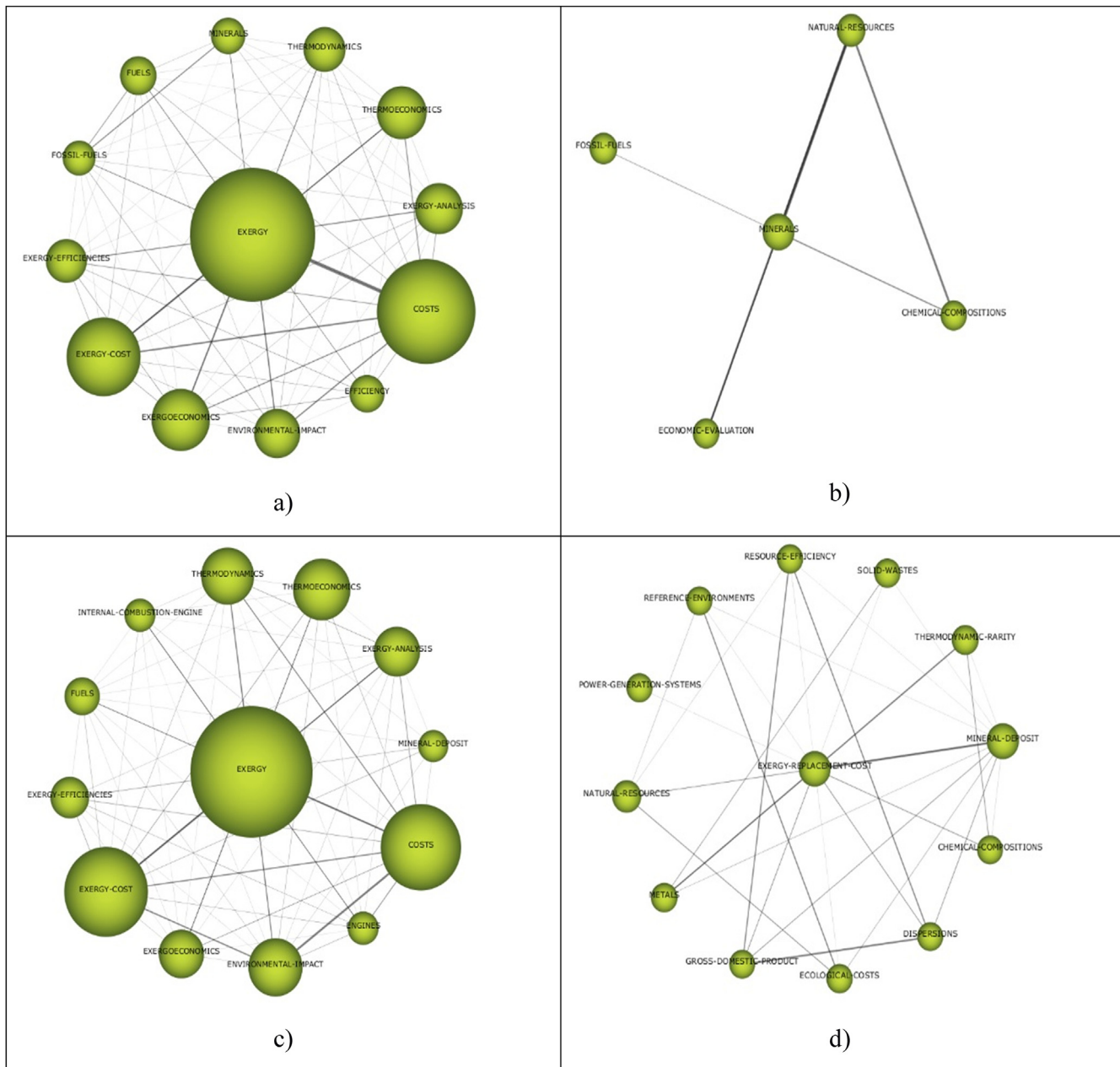


Fig. 8. Evolution map by h-index of the analyzed publications, where each column represents the main cluster in the first row and the secondary clusters in the other rows, associated from left to right with the periods 1983–1991, 1992–2000, 2001–2009 and 2010–2018.

is also related to Minerals, an motor subcluster that is very important for its future development (Fig. 11b). The analysis of the network of the Minerals subcluster shows a strong relationship with the Natural Resources and Economic-Evaluation keywords, which identifies articles that relate the economic performance to the environmental performance. At the same time, although in a weaker way, the Minerals cluster extended its association to Chemical-Composition. In the third period, the concept of “exergy cost” appears even more intensively in works associated with economic issues, although some of the works published in this period are associated with economic issues linked to non-fuel minerals.

In the fourth period, from 2010 to 2018, the main cluster Exergy still shows a strong link between Exergy-Cost and Costs, although it is interesting to note that these two have a strong link with the Environmental-Impact subcluster (Fig. 11c). The analysis of the first secondary cluster of this period, EXERGY-REPLACEMENT-COST, shows

a cluster network of this new concept. This subcluster has a strong relationship with “MINERAL-DEPOSIT”, “METALS” and “THERMODYNAMIC-RARITY”. This subcluster of “EXERGY-REPLACEMENT-COST” represents a keyword that has a very strong conceptual association with issues of the use efficiency of mineral and metal deposits and with the concept of thermodynamic rarity itself. Many publications that relate the exergy to the environmental cost appeared in this period. The exergy associated with economic and mainly environmental issues is well represented by the ERC concept, and it finally evolved to the concept of thermodynamic rarity, defined as the ERC plus the exergy needed to convert a mineral into a commodity. At this point, it is important to highlight that the concept of thermodynamic rarity is relatively new, as it was defined in 2014, so new associations and uses of this concept may arise in the coming years.

All the clusters related to the EXERGY-REPLACEMENT-COST cluster are incorporated in the concept of thermodynamic rarity

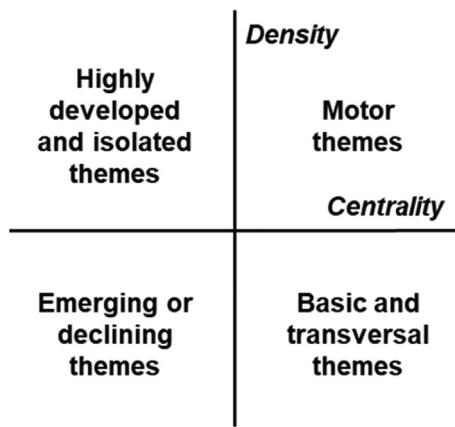


Fig. 9. Strategic diagram that describes the development of the themes in a certain cluster based on the relationship between Callon’s centrality and Callon’s density.

because the two concepts are very similar. The cluster THERMODYNAMIC-RARITY appears for the first time as a theme associated with EXERGY-REPLACEMENT-COST and CHEMICAL-COMPOSITION.

Table 4 shows the 10 articles with the most citations among those analyzed. The most cited article is Lozano and Valero (1993), with 460 citations, which proposed the theory of exergetic cost in energy systems. However, the extended use of this theory to any defined system had already been proposed in Valero et al. (1986a). This shows that the theory of exergetic cost was widely utilized in energy systems. Among the ten main works that have the most citations, Antonio Valero is the author of five of these and the co-author of five others; Alicia Valero is the author of five of these works and the co-author of two others. This demonstrates that the development and application of the theory of exergetic cost and the theories that follow it have been the main object of analysis of a single research group.

### 5. Stage 4 – qualitative discussion

Table 5 shows the 40 articles that were selected to portray the history of the evolution of the main concepts involved in the development of the thermodynamic rarity concept. In addition to these articles, others are mentioned in the history.

The evolution of the exergetic cost and thermodynamic rarity concepts proposed by Antonio Valero and his research colleagues started in 1986 with the proposition of the theory of exergetic cost by Valero et al. (1986a,b,c).

Initially, from 1983 to 1991, the theory of the exergetic cost was defined in Valero et al. (1986a) by applying it to a thermal power plant, and the concept was defined as the actual amount of exergy needed to produce any physical flow in any system, with defined levels of aggregation and efficiency of the subsystems. In this proposition, the exergy flow refers to the fuel and the product. In Valero et al. (1986c), the exergy cost proposal was deepened by describing the use of the monetary value of the fuel associated with the exergetic cost. Finally, in Valero et al. (1986b), the destruction of exergy in the investment in a product was investigated. However, the thermodynamic rarity concept incorporated the monetary value only in Abel Ortego rtego et al. (2018b), when the losses associated with a monetary value were assessed.

Still in the first phase, Valero et al. (1987) presented the analysis of the exergetic cost of a coal-fired steam boiler and demonstrate that the cause of the exergy cost increase could be internal or external to the system. Finally, Rosen (1990) assessed the relationship between the thermodynamic loss (energy and exergy) and the cost of capital of certain pieces of equipment in a coal-fired power plant. The results suggested an important systematic correlation between the cost of capital and exergy loss, but not between the cost of capital and energy loss.

In the beginning of the second period, between 1992 and 2000, Lozano and Valero (1993) proposed the theory of exergetic cost associated with the efficiency of energy systems, and Valero et al. (1993) proposed the structural theory of thermoeconomics that enables obtaining primary system equations and that has similarities with the

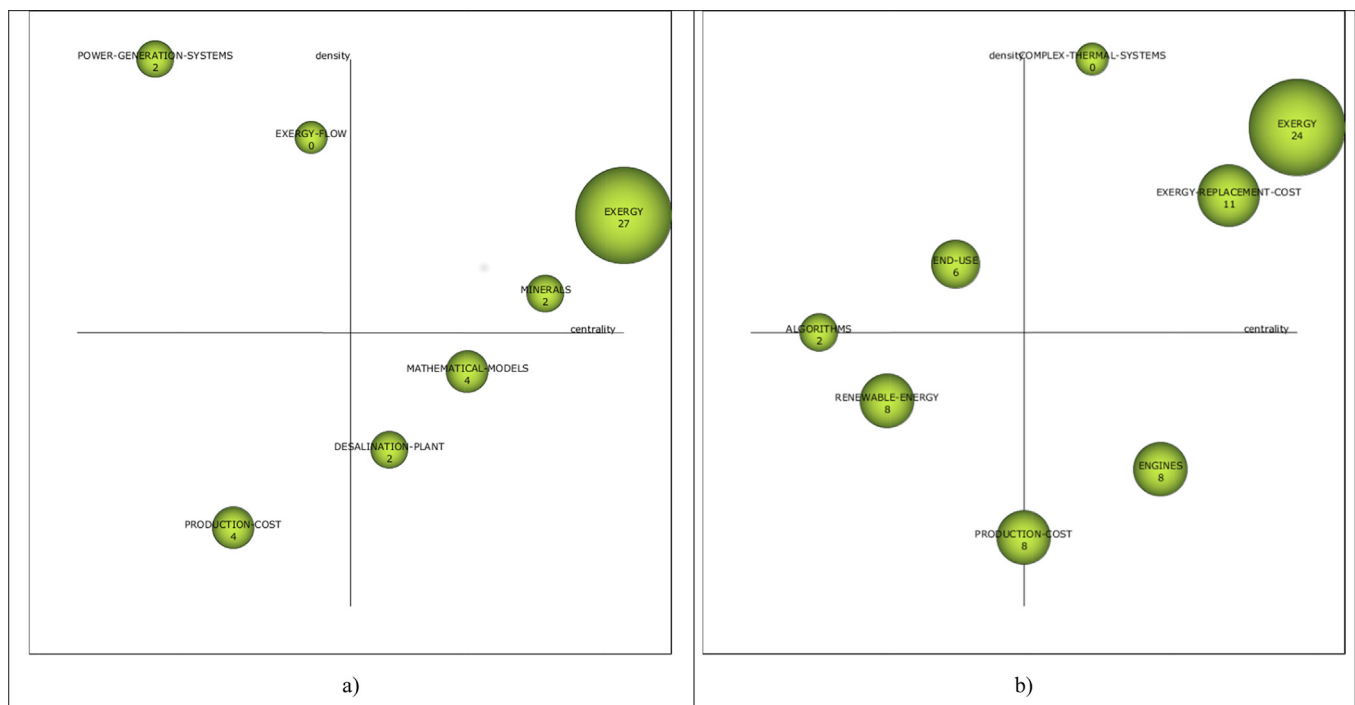


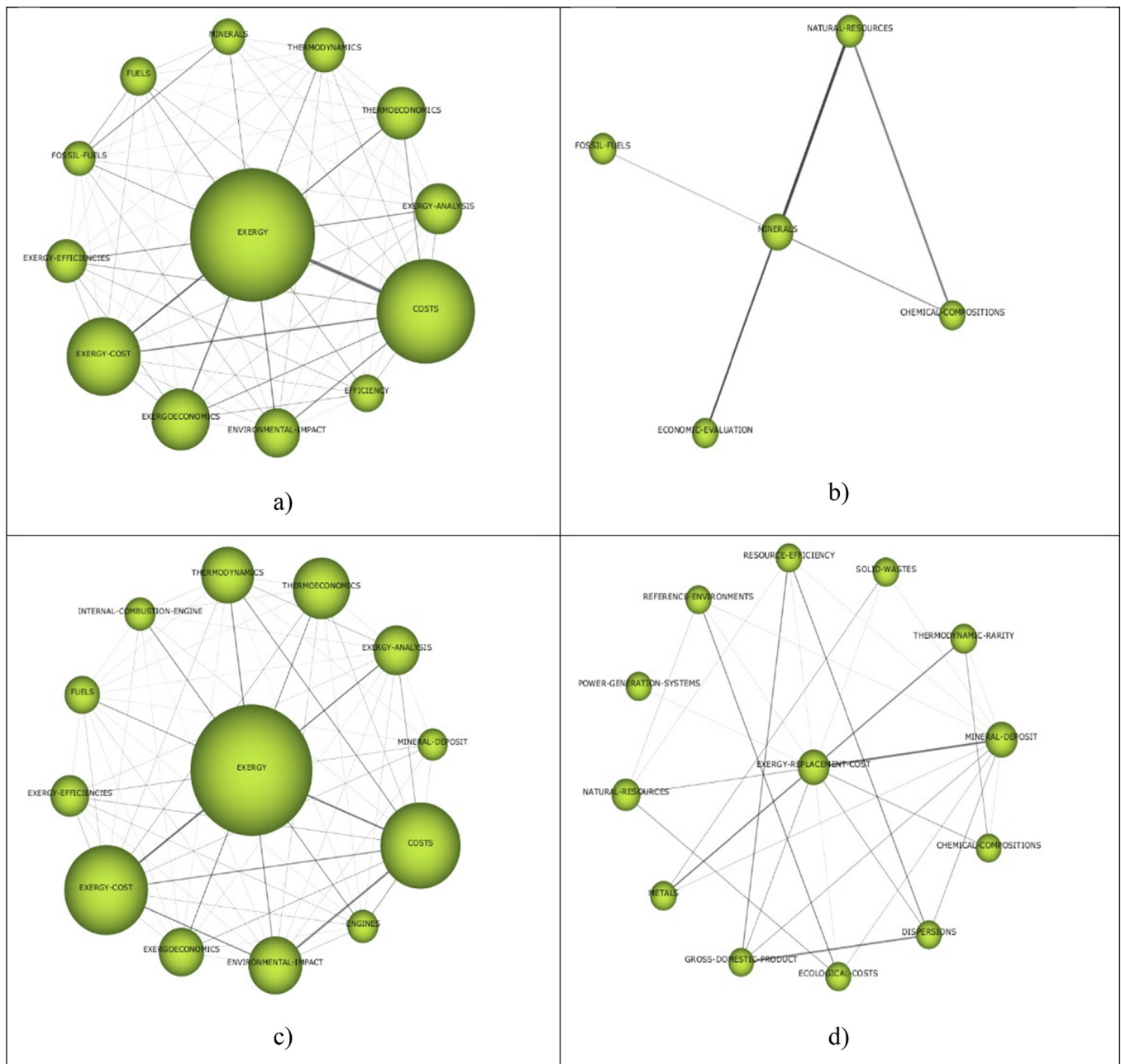
Fig. 10. Strategic diagram; a) EXERGY and MINERALS – 2001 to 2009; b) EXERGY and EXERGY-REPLACEMENT-COST – 2010 to 2018.

**Table 3**  
Selected clusters.

Period	Cluster	Centrality range	Density range	Total number of documents per cluster	h-index	Number of citations
1983–1991	THERMODYNAMICS	1	1	13	7	175
1992–2000	COSTS	1	1	39	18	1491
2001–2009	EXERGY	1	0.71	133	32	4102
2001–2009	MINERALS	0.86	0.57	7	3	58
2010–2018	EXERGY	1	0.88	387	30	3470
2010–2018	EXERGY-REPLACEMENT-COST	0.88	0.75	48	12	368

theory of exergetic cost. Then, Valero et al. (1994) presented an optimization strategy of a complex thermal system based on the exergetic cost theory, which resulted in a way to obtain valuable information on the interaction of components. At the same time, Tsatsaronis (1990) applied the concepts of thermoeconomics and exergoeconomics

associated with energy systems and presented an approach to assign a monetary value to the exergetic cost of a thermal and mechanical process to improve the analysis of energy systems. Specifically, Tsatsaronis et al. (1993) applied a methodology to analyze the optimization of energy systems using the marginal cost per unit of exergy in



**Fig. 11.** Cluster networks of the last two periods; a) EXERGY – 2001 to 2009; b) MINERALS – 2001 to 2009; c) EXERGY – 2010 to 2018; d) EXERGY-REPLACEMENT-COST – 2010 to 2018.

**Table 4**  
The 10 articles with the largest numbers of citations.

Title	Article	Number of Citations
<i>Period: 1983 to 1991</i>		
General theory of exergy saving. I. On the exergetic cost	(Valero et al., 1986a)	38
<i>Period: 1992 to 2000</i>		
Theory of the exergetic cost	(Lozano and Valero, 1993)	460
Application of the exergetic cost theory to the CGAM problem	(Valero et al., 1994)	142
<i>Period: 2001 to 2009</i>		
Exergy accounting: Capabilities and drawbacks	(Valero, 2006)	78
Evolution of the decrease in mineral exergy throughout the 20th century	(A. Valero et al., 2008))	21
Exergoecology: A thermodynamic approach for accounting the Earth's mineral capital; The case of bauxite-aluminium and limestone-lime chains	(Valero and Valero, 2010a,b)	29
<i>Period: 2010 to 2018</i>		
Inventory of the exergy resources on earth including its mineral capital	(Valero et al., 2010a,b)	33
A prediction of the exergy loss of the world's mineral reserves in the 21st century	(Valero and Valero, 2011a,b)	29
From Grave to Cradle: A Thermodynamic Approach for Accounting for Abiotic Resource Depletion	(Valero and Valero, 2013)	23
Thermoeconomic tools for the analysis of eco-industrial parks	(Valero et al., 2013a)	19

the flow of materials, and Tsatsaronis and Yanzi (1995) discussed the application of exergonomics to assess a cogeneration system and presented a waste and cost analysis. This period ends with the works by Lozano et al. (1996), who discuss the possibility of obtaining the marginal cost of local resources consumed by a component using the theory of exergetic cost, and by da Gama Cerqueira and Nebra (1999), who utilized the exergetic cost theory in energy systems through the evaluation of a cogeneration turbine and discussed the external irreversibility associated with the allocation cost, which included the thermoeconomic analysis of the power plant optimization.

The third period, from 2000 to 2009, begins with Rosen and Dincer (2003) presenting a method of the combined analysis of exergy, cost, energy and mass, which investigated the relationship between the exergy loss, cost of capital and environmental impact, a method that would be deepened in further works. Still regarding the use of exergoeconomics and thermoeconomics in different systems, Ozgener and Hepbasli (2005) investigated the cost of capital and the thermodynamic loss of a heat pump and observed a correlation between the cost of capital and the exergy losses but not between the cost of capital and energy losses; Ozgener et al. (2005a,b) apply a thermoeconomic analysis considering the exergy, cost, energy and mass and define a relationship between thermodynamics and economics through an exergy analysis; and Ozgener et al. (2005a,b), in their study of a heat pump system that utilizes exergy, cost, energy and mass, argue that their exergoeconomic analysis may contribute to improving the processes. The thermoeconomic analysis continued to be explored by Hepbasli (2007), who presented a relationship between the exergy loss and cost of capital, and then by Balli et al. (2008b) and Balli et al. (2008a), who analyzed cogeneration power plants and aircraft jet engines through exergoeconomics and investigated the exergy destruction to determine the thermodynamic inefficiency of those systems. In turn, Tsatsaronis (2007) presented a review of the nomenclatures used in exergy analysis and exergoeconomics, which gathered those terms into a single scientific article and stimulated the use of the exergy concept.

Still in this period, Valero (2006) initiated the discussion of the possibility of measuring the exergy of the Earth's natural resources through the exergetic cost theory, putting it into practice in A. A. Valero et al. (2008). In actuality, Ayres et al. (2006) was the first to assess the exergy cost of the mineral industry, particularly steel, aluminum, zinc, copper and lead production. However, they only used the chemical exergy in their analyses, considering that the concentration exergy was not measured in Robert U. Ayres's works. Between 2003 and 2008, Alicia Valero, under the guidance of Professor Antonio Valero, investigated the evolution of the Earth's mineral depletion resulting from human activity. In A. A. Valero et al. (2008) they used the concept of

exergoecology (representing the exergy assessment of Earth's natural resources by considering a "dead state" as the environmental reference called Thanatia) for analysis in their study. They evaluated the decrease in exergy of US copper reserves in the twentieth century, and using the term exergoecology, measured the Exergy Replacement Cost (ERC - for the first time used) of US copper. From this work the elaboration of the concept of "thermodynamic rarity" from the concept of "exergy cost" or "cost of exergy" has accelerated. Then, based on the theory of the exergetic cost of Valero et al. (1986a) and Valero and Valero (2009) proposes the exhaustion of the upper continental crust. At the end of this period, Valero and Valero (2010a,b) and Valero and Valero (2009) argued that mines are a natural bonus (the ERC can be understood as the value of the natural bonus in terms of exergy) that is being extracted (destroyed) with irreversible losses; the natural bonus refers to the amount of exergy needed to remake the ore from a totally dispersed state into its extraction state, considering the exergy used by the prevailing technology. Through this approach, the authors elaborated on a hypothesis later called Thanatia.

During the fourth and last period, between 2010 and 2018, the combined use of exergy and economic analyses continued to expand. Orhan et al. (2010) performed an exergoeconomic analysis (utilizing energy, economic and environmental concepts) of hybrid copper-chlorine considering the exergy, cost, energy and mass. Caliskan and Hepbasli (2011) analyzed the exergy cost and sustainability of diesel and biodiesel engines and demonstrated the higher exergy efficiency of biodiesel. Gungor et al. (2011) conducted an exergoeconomic analysis of a food drying process. Kalinci et al. (2011) utilized a method called the "specific exergy cost" in a plasma process to determine the exergy destruction in the process. Coskun et al. (2011) proposed a modified exergoeconomic model in a geothermal energy plant. Palacios-Bereche et al. (2013) applied the exergy analysis on an integrated first- and second-generation ethanol production process. Sciubba (2013) argued that the exergy cost can be used as an indicator to assess the absolute primary consumption of exergy in processes and that the exergy cost can be used to measure the unsustainability degree of processes.

However, from the point of view of the thermodynamic rarity concept, the most recent period begins with the creation by Valero et al. (2010a,b) of an inventory of the Earth's natural capital in terms of exergy. This was performed for both renewable and non-renewable resources and especially for non-fuel minerals. The authors argue that scarcity on Earth is strongly associated with minerals, and the non-fuel minerals are very relevant because, in addition to being finite, they cannot be replaced with renewable resources.

Valero and Valero (2011a,b) assessed the world's exergy losses from mineral production (coal, oil, natural gas, steel, aluminum and copper)



**Table 5**

The 40 main articles selected among the 10 authors with the highest h-index values in the set of publications for thematic subarea 2.

Title	Reference	Author's <i>h-index</i>	Citations
<i>Period between 1983 and 1991</i>			
General theory of exergy saving 1. on the exergetic cost	(Valero et al., 1986a)	21	38
General theory of exergy saving: ii. on the thermoeconomic cost	(Valero et al., 1986c)	21	14
Application of the exergetic costs theory to a steam boiler in a thermal generating station	(Valero et al., 1987)	11	11
On exergy costing in exergoeconomics	(Tsatsaronis and Lin, 1990)	9	33
Relation between thermodynamic losses and capital costs for a modern coal-fired electrical generating station	(Rosen, 1990)	10	19
<i>Period between 1992 and 2000</i>			
Theory of the exergetic cost	(Lozano and Valero, 1993)	11	460
Exergy costing in exergoeconomics	(Tsatsaronis et al., 1993)	9	72
Structural theory of thermoeconomics	(Valero et al., 1993)	11	64
Application of the exergetic cost theory to the CGAM problem	(Valero et al., 1994)	21	142
Exergoeconomic evaluation and optimization of cogeneration systems	(Tsatsaronis and Yanzi, 1995)	9	3
Local optimization of energy systems	(Lozano et al., 1996)	11	29
Cost attribution methodologies in cogeneration systems	(da Gama Cerqueira and Nebra, 1999)	7	41
<i>Period between 2001 and 2009</i>			
Exergy-cost-energy-mass analysis of thermal systems and processes	(Rosen and Dincer, 2003)	14	179
Exergoeconomic analysis of a solar assisted ground-source heat pump greenhouse heating system	(Ozgener and Hepbasli, 2005)	16	81
Thermodynamic analysis of a geothermal district heating system	(L. Ozgener et al., 2005)	14	22
Modelling and assessment of ground-source heat pump systems using exergoeconomic analysis for building applications	(O. Ozgener et al., 2005)	14	6
Exergy accounting: Capabilities and drawbacks	(Valero, 2006)	21	78
Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics	(Tsatsaronis, 2007)	9	137
Thermoeconomic analysis of household refrigerators	(Hepbasli, 2007)	16	21
Exergoeconomic analysis of a combined heat and power (CHP) system	(Balli et al., 2008b)	16	85
Exergetic and exergoeconomic analysis of an aircraft jet engine (AJE)	(Balli et al., 2008a)	16	38
Evolution of the decrease in mineral exergy throughout the 20th century. The case of copper in the US	(A. Valero et al., 2008))	11	21
Exergoecology: A thermodynamic approach for accounting the Earth's mineral capital. The case of bauxite-aluminium and limestone-lime chains	(Valero and Valero, 2010a,b)	21	29
<i>Period between 2010 and 2018</i>			
Inventory of the exergy resources on earth including its mineral capital	(Valero et al., 2010a,b)	11	33
An exergy-cost-energy-mass analysis of a hybrid copper-chlorine thermochemical cycle for hydrogen production	(Orhan et al., 2010)	10	33
Exergoeconomic analyses of a gas engine driven heat pump drier and food drying process	(Gungor et al., 2011)	16	31
Exergoeconomic analysis of hydrogen production from plasma gasification of sewage sludge using specific exergy cost method	(Kalinci et al., 2011)	14	30
A prediction of the exergy loss of the world's mineral reserves in the 21st century	(Valero and Valero, 2011a,b)	11	29
Modified exergoeconomic modeling of geothermal power plants	(Coskun et al., 2011)	14	29
Exergetic cost analysis and sustainability assessment of an Internal Combustion Engine	(Caliskan and Hepbasli, 2011)	16	18
Exergy of comminution and the Thanatia Earth's model	(Valero and Valero, 2012a)	21	13
What is the cost of losing irreversibly the mineral capital on Earth?	(Valero and Valero, 2012b)	11	266
Thermoeconomic tools for the analysis of eco-industrial parks	(Valero et al., 2013a)	21	325
Extended exergy as a locally significant environmental indicator	(Sciubba, 2013)	6	298
Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane	(Palacios-Bereche et al., 2013)	7	39
Exergy replacement cost of mineral resources	(Valero et al., 2013b)	11	17
How to account for mineral depletion. the exergy and economic mineral balance of Spain as a case study	(Valero et al., 2014)	21	8
Exergy cost allocation of by-products in the mining and metallurgical industry	(Valero et al., 2015a,b,c)	11	341
An exergoecological analysis of the mineral economy in Spain	(Calvo et al., 2015)	4	2
Thermodynamic rarity and the loss of mineral wealth	(Valero and Valero, 2015b)	21	7

in the 21st century considering the minerals' concentrations, compositions and amounts. The authors argue that losses related to non-fuel minerals are very serious because rare minerals are difficult to replace by less rare ones in technological applications. In addition, they argue that the ERC quantifies the "technological ignorance" created by perfect (reversible) processes. In Valero and Valero (2012b), the exergy replacement cost (natural bonus) is presented as a tool to assess the depletion of abiotic resources, considering a life-cycle approach (from Thanatia to the mine). In this same article, the concentration exergy cost associated with the chemical exergy cost is explored. The authors deepened this relationship in Valero and Valero (2012a), where they analyzed natural scarcity processes with Thanatia as a reference and observed that the comminution exergy and the concentration exergy may have their relative scales altered in the calculation of the exergy replacement cost depending on the required comminution level. The evolution of these ideas along a series of articles, A. A. Valero et al. (2008), Valero and Valero (2009), Valero and Valero (2011a,b), Valero and Valero (2012b), Valero et al. (2011b), Valero and Valero (2011a,b),

Valero and Valero (2010a,b), Valero et al. (2012), Valero and Valero (2012a), Valero et al. (2010a,b), Valero and Valero (2011a,b), enabled the measurement of the natural bonus, the elaboration of the concept of Thanatia and the formulation of the concept of the ERC. The concept of the Natural Bonus was already established in Valero et al. (2013b), which made possible the assessment of the ERC of minerals in the Earth's crust.

The maturing of the concepts allowed (Valero et al., 2013a) to suggest that the thermoeconomic methods, developed to assess thermal systems, should be extrapolated to demonstrate the influence of the irreversibility of waste production as well as the origin of consumed resources. In this context, Valero et al. (2015a,b,c) argued that the ERC value does not fluctuate with external factors related to market mechanisms and it is more stable than the price. Then, Valero et al. (2015a,b,c) proposed that the ERC be used to analyze the use efficiency of mineral resources as an alternative to the gross domestic product divided by domestic material consumption (GDP/DMC) indicator. Still, according to Valero et al. (2015a,b,c), the exergy cost can be used as an

**Table 6**  
Additional publications relevant for the concept of thermodynamic rarity.

1991 a 2000	2001 a 2005	2006 a 2010	2011 a 2015	2016 a 2019
(Valero and Arauzo, 1991)	(García, 2001)	(Valero et al., 2006a,b)	(Delgado et al., 2011)	(Calvo et al., 2016)
(Valero and Lozano, 1994)	(Valero et al., 2002)	(Valero et al., 2006a,b)	(Valero et al., 2011a)	(Sevillano, 2016)
(Valero, 1998)	(Zaleta-Aguilar et al., 2002)	(Valero et al., 2007)	(Valero et al., 2011)	(Calvo et al., 2017b)
(Naredo and Valero, 1999)	(Valero and Botero, 2003)	(A. Valero et al., 2008)	(Valero and Valero, 2012c)	(Valero et al., 2018a,b)
(Villarino, 1999)	(Valero and Botero, 2005)	(Valero, 2008)	(Capilla, 2012)	(Abel Ortego et al., 2018a)
	(Valero et al., 2005)	(Alicia Valero Delgado, 2008)	(Domínguez et al., 2013)	(Bielsa, 2019)
		(Valero and Cuadra, 2009)	(Domínguez, 2014)	
		(Valero et al., 2010a,b)	(Domínguez and Valero, 2015)	
		(Valero et al., 2010a,b)	(Gabriel Carmona et al., 2015)	

indicator to assess waste, and Whiting et al. (2017) presented in 2017 a method that would make it easier to measure the ERC. Calvo et al. (2015) explored this combination of exergy as an indicator of the regional depletion caused by mineral extraction in Spain.

Valero and Valero (2015a) deepened the hypothesis of Thanatia as a state in which the non-fuel minerals of the Earth's crust are dispersed or oxidized as a result of human activity. Although this hypothesis is extreme, Thanatia allowed the measurement of a planet's abiotic degradation caused by human activity. In this article, the authors proposed the concept of "Thermodynamic Rarity", as the exergy needed to convert the mineral from the Thanatia state into a commodity using the best technology available. In fact, the ERC and thermodynamic rarity values may vary with the metal concentration in the ore and with the use of new technologies; therefore, these values change over time. The thermodynamic rarity is more sensitive to these factors than the ERC because the former is the ERC plus the energy – fuel and electricity – spent to produce the metal from the mine. The energy value is used in two stages to measure the thermodynamic rarity, whereas it is only used once to calculate the ERC. As in the case of the ERC, the thermodynamic rarity incorporates the costs of chemical exergy and concentration exergy. Valero et al. (2017) suggested that the concentration exergy is the most relevant parameter to analyze the environmental impact of abiotic mineral depletion and presented values of the energy needed to convert ore into a commodity as well as values of the thermodynamic rarity of different metals.

### 5.1. Publications that used the thermodynamic rarity

After its introduction, the concept of thermodynamic rarity started to be used to characterize the environmental impact associated with the exploitation of mineral deposits. The thermodynamic rarity concept enabled the proposition of the idea of the Thermodynamic Criticality of minerals by Calvo et al. (2017a). Moreover, Calvo et al. (2018)) used the concept of the Thermodynamic Criticality of minerals based on the notion of thermodynamic rarity and their studies in Spain. Palacios et al. (2018a) analyzed the importance of the quality of minerals and analyzed the environmental impact in Latin America associated with the high loss of metal stocks, such as gold, silver and aluminum, intensively exported to China and the United States. More recently, A. Ortego et al. (2018b)) applied the thermodynamic rarity to analyze in the automotive recycling chain the case of metals used in small amounts but with high thermodynamic rarity value to show how the technological inability to recover those metals increases their thermodynamic rarity. According to Abel Ortego et al. (2018b), the thermodynamic rarity allows demonstrating the importance of the recycling of metals used in small amounts relative to the weight of the main product. A. Ortego et al. (2018a) uses thermodynamic rarity as a tool to identify the most critical materials in a vehicle and make it possible to make specific recommendations for ecodesign. Palacios et al. (2018b) uses the ERC to evaluate the depletion of minerals in Latin America, stating that fairer measures are required for the production of non-combustible minerals in the region. Palacios et al. (2019a,b) investigates the concentration of

iron in common rocks by means of a computational model, confirming that the specific energy for metal concentration is greater than the energy required by modern processes. Palacios et al. (2019a,b) evaluates the energy that may be required to produce gold from the common rock through the same computational model, showing that the natural bonus (ERC) avoids a huge energy intensity for obtain the metal.

### 5.2. Other relevant publications

Table 6 presents 35 additional publications including articles, books, thesis and one course syllabus, published between 1991 and 2019 relevant for the development of the concept of thermodynamic rarity.

## 6. Conclusion

The exergy efficiency has been used to evaluate production processes since 1956, considering the conversion of the chemical energy of fuels into work or heat. The idea of the cumulative exergy cost proposed by Jan Szargut in 1977 inspired Antonio Valero's theory of exergy cost published in 1986, considers the physical flow of a given System with its definite limits. In turn, this theory was used to evaluate different thermodynamic systems, especially from a 1993 publication. In 2006 Antonio Valero elaborates a discussion of the possibility of using the exergy to evaluate the mineral resources of the earth. After Alicia Valero's thesis, guided by Antonio Valero, on the evolution of mineral depletion on Earth was finalized in 2008, different publications introduced the concepts of the Exergy Concentration Cost, Thanatia hypothesis, Exergy Replacement Cost and, finally, the Thermodynamic Rarity, published in 2014/2015. The "Exergy Concentration Cost" component was incorporated later into Exergy Replacement Cost and into Thermodynamic Rarity as a new component of exergetic analysis. To date (2017 to mid-2019), Thermodynamic Rarity has only been used to assess non-fuel minerals and metals, although it is possible that this concept can be extended to other types of materials, especially to evaluate the performance of the recycling industry.

## References

- Alicia Valero, Delgado, 2008. Exergy evolution of the mineral capital on earth. University of Zaragoza, María de Luna 50018 Zaragoza.
- Ayres, R.U., 1984. Thermodynamics and Economics. Phys. Today 37, 62–71. <https://doi.org/10.1063/1.2915973>.
- Ayres, R.U., 1998. Eco-thermodynamics: economics and the second law. Ecol. Econ. 26, 189–209. [https://doi.org/10.1016/S0921-8009\(97\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0921-8009(97)00101-8).
- Ayres, R.U., 2007. On the practical limits to substitution. Ecol. Econ. 61, 115–128. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2006.02.011>.
- Ayres, R.U., Ayres, L.W., Masini, A., 2006. An Application of Exergy Accounting to Five Basic Metal Industries. Sustainable Met. Manage. 141–194. [https://doi.org/10.1007/1-4020-4539-5\\_6](https://doi.org/10.1007/1-4020-4539-5_6).
- Ayres, R.U., Ayres, L.W.W., Martínás, K., 1996. Eco-thermodynamics: exergy and life cycle analysis (No. 96/04/EPS), Working Paper Series.
- Balli, O., Aras, H., Aras, N., Hepbasli, A., 2008a. Exergetic and exergoeconomic analysis of an Aircraft Jet Engine (AJE). Int. J. Exergy 5, 567. <https://doi.org/10.1504/ijex.2008.020826>.
- Balli, O., Aras, H., Hepbasli, A., 2008b. Exergoeconomic analysis of a combined heat and

- power (CHP) system. *Int. J. Energy Res.* 32, 273–289. <https://doi.org/10.1002/er.1353>.
- Bielsa, A.O., 2019. Thermodynamic assessment of raw material use in passenger vehicles/Abel Ortego Bielsa.
- Braam, R.R., Moed, H.F., Van Raan, A.F., 1991. Mapping of science by combined co-citation and word analysis. I. Structural aspects. *J. Am. Soc. Inf. Sci.* 42, 233–251.
- Caliskan, H., Hepbasli, A., 2011. Exergetic cost analysis and sustainability assessment of an Internal Combustion Engine. *Int. J. Exergy* 8, 310. <https://doi.org/10.1504/IJEX.2011.039793>.
- Callon, M., Courtial, J.P., Turner, W.A., Bauin, S., 1983. From translations to problematic networks: an introduction to co-word analysis. *Information (Int. Soc. Sci. Council.)* 22, 191–235.
- Callon, M., Courtial, J.P., Laville, F., 1991. Co-Word analysis as a tool for describing a network of interactions between basic and technological research. *Scientometrics* 22, 155–205.
- Calvo, G., Valero, A.A., Valero, A.A., Carpintero, Ó., 2015. An exergoecological analysis of the mineral economy in Spain. *Energy* 88, 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.083>.
- Calvo, G., Mudd, G., Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2016. Decreasing ore grades in global metallic mining: a theoretical issue or a global reality? *Resources* 5, 36. <https://doi.org/10.3390/resources5040036>.
- Calvo, G., Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2017a. Thermodynamic approach to evaluate the criticality of raw materials and its application through a material flow analysis in Europe. *J. Ind. Ecol.* 00. <https://doi.org/10.1111/jiec.12624>.
- Calvo, G., Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2017b. Assessing maximum production peak and resource availability of non-fuel mineral resources: analyzing the influence of extractable global resources. *Resour. Conserv. Recycl.* 125, 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.06.009>.
- Calvo, G., Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2018. Sankey and Grassmann diagrams for mineral trade in the EU-28. In: *Green Energy and Technology*, pp. 103–113. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62575-1\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62575-1_7).
- Capilla, A.V., 2012. Evaluación del agotamiento del capital mineral de la tierra :más allá del cambio climático : [Lección inaugural del curso 2012–2013], 1a. ed. *Prensas Universitarias de Zaragoza, Zaragoza*.
- Chapman, P.F., Roberts, F., 1983. *Metal resources and energy*. Butterworths Monographs in Materials. Butterworth & Co., UK.
- Cobo, M.J., López-Herrera, A.G., Herrera-Viedma, E., Herrera, F., 2011. An approach for detecting, quantifying, and visualizing the evolution of a research field: a practical application to the Fuzzy Sets Theory field. *J. Inf.* 5, 146–166. <https://doi.org/10.1016/j.joi.2010.10.002>.
- Cobo, M.J., López-Herrera, A.G., Herrera-Viedma, E., Herrera, F., 2012. SciMAT: A new science mapping analysis software tool. *J. Am. Soc. Inform. Sci. Technol.* 63, 1609–1630. <https://doi.org/10.1002/asi.22688>.
- Coskun, C., Oktay, Z., Dincer, I., 2011. Modified exergoeconomic modeling of geothermal power plants. *Energy* 36, 6358–6366. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.038>.
- Coulter, N., Monarch, I., Konda, S., 1998. Software engineering as seen through its research literature: a study in co-word analysis. *J. Am. Soc. Inf. Sci.* 49, 1206–1223.
- da Gama Cerqueira, S.A.A., Nebra, S.A., 1999. Cost attribution methodologies in cogeneration systems. *Energy Convers. Manage.* 40, 1587–1597. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00054-0).
- Delgado, A.V., Capilla, A.V., Vega, R.A.D., 2011. Influence of technical development and declining ore grades on the availability of gold resources. *Proceedings of SDEWES 2011: 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Dubrovnik, Croatia*.
- Domínguez, A., 2014. Exergy Cost Assessment in Global Mining.
- Domínguez, A., Valero, A., 2015. GLOBAL GOLD MINING: is technological learning overcoming the declining in ore grades? *J. Environ. Acc. Manage.* 1, 85–101. <https://doi.org/10.5890/jeam.2012.01.007>.
- Domínguez, A., Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2013. Exergy accounting applied to metallurgical systems: the case of nickel processing. *Energy* 62, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.03.089>.
- Gabriel Carmona, L., Whiting, K., Valero, A., Valero, A., 2015. Colombian mineral resources: an analysis from a Thermodynamic Second Law perspective. *Resour. Policy* 45, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2015.03.005>.
- García, E.A.B., 2001. Valoración exergética de recursos naturales, minerales, agua y combustibles fósiles. *Universidad de Zaragoza. Dpto. de Ingeniería Mecánica, Zaragoza, Spain*.
- Glaister, B.J., Mudd, G.M., 2010. The environmental costs of platinum-PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty? *Miner. Eng.* 23, 438–450. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.007>.
- Gungor, A., Erbay, Z., Hepbasli, A., 2011. Exergoeconomic analyses of a gas engine driven heat pump drier and food drying process. *Appl. Energy* 88, 2677–2684. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.02.001>.
- Henderson, M., Shurville, S., Fernstrom, K., 2009. The quantitative crunch: the impact of bibliometric research quality assessment exercises on academic development at small conferences. *Campus-Wide Inf. Syst.* 26, 149–167.
- Hepbasli, A., 2007. Thermo-economic analysis of household refrigerators. *Int. J. Energy Res.* 31, 947–959. <https://doi.org/10.1002/er.1290>.
- Kalinci, Y., Hepbasli, A., Dincer, I., 2011. Exergoeconomic analysis of hydrogen production from plasma gasification of sewage sludge using specific exergy cost method. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 11408–11417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.124>.
- Lozano, M.A., Valero, A., 1993. Theory of the exergetic cost. *Energy* 18, 939–960. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(93\)90006-Y](https://doi.org/10.1016/0360-5442(93)90006-Y).
- Lozano, M.A., Valero, A., Serra, L., 1996. Local optimization of energy systems. *American Society of Mechanical Engineers. Adv. Energy Syst. Div. (Publication) AES* 36, 241–250. <https://doi.org/10.1126/science.1072152>.
- Mudd, G.M., 2007b. An analysis of historic production trends in Australian base metal mining. *Ore Geol. Rev.* 32, 227–261. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.05.005>.
- Mudd, G.M., 2007c. Gold mining in Australia: linking historical trends and environmental and resource sustainability. *Environ. Sci. Policy* 10, 629–644. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2007.04.006>.
- Mudd, G.M., 2007a. Global trends in gold mining: Towards quantifying environmental and resource sustainability. *Resour. Policy* 32, 42–56. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2007.05.002>.
- Naredo, J.M., Valero, A., 1999. *Desarrollo económico y deterioro ecológico*. Fundación Argentina.
- Norgate, T., Jahanshahi, S., 2010. Low grade ores - Smelt, leach or concentrate? *Miner. Eng.* 23, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.002>.
- Orhan, M.F., Dincer, I., Rosen, M.A., 2010. An exergy-cost-energy-mass analysis of a hybrid copper-chlorine thermochemical cycle for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 4831–4838. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.095>.
- Ortego, Abel, Valero, Alicia, Valero, Antonio, Calvo, G., Villacampa, M., Iglesias, M., 2018a. Strategic metals ranking in the automobile sector 0–23.
- Ortego, Abel, Valero, Alicia, Valero, Antonio, Iglesias, M., 2018b. Downcycling in automobile recycling process: a thermodynamic assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* 136, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.006>.
- Ortego, A., Valero, A., Valero, A., Restrepo, E., 2018a. Vehicles and critical raw materials: a sustainability assessment using thermodynamic rarity. *J. Ind. Ecol.* 22, 1005–1015. <https://doi.org/10.1111/jiec.12737>.
- Ortego, A., Valero, A., Valero, A., Iglesias, M., 2018b. Toward material efficient vehicles: ecodesign recommendations based on metal sustainability assessments. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 11, 213–228. <https://doi.org/10.4271/2017-01-03-0021>.
- Ozgener, O., Hepbasli, A., Dincer, I., Rosen, M.A., 2005b. Modelling and assessment of ground-source heat pump systems using exergoeconomic analysis for building applications. *Sol. Energy* 915–920.
- Ozgener, O., Hepbasli, A., 2005. Exergoeconomic analysis of a solar assisted ground-source heat pump greenhouse heating system. *Appl. Therm. Eng.* 25, 1459–1471. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2004.09.015>.
- Ozgener, L., Hepbasli, A., Dincer, I., 2005a. Thermodynamic analysis of a geothermal district heating system. *Int. J. Exergy* 2, 231. <https://doi.org/10.1504/IJEX.2005.007246>.
- Pagani, R.N., Kovaleski, J.L., Resende, L.M., 2015. Methodi Ordinatio: a proposed methodology to select and rank relevant scientific papers encompassing the impact factor, number of citation, and year of publication. *Scientometrics* 105, 2109–2135. <https://doi.org/10.1007/s11192-015-1744-x>.
- Palacios, J.-L., Calvo, G., Valero, A., Valero, A., 2018a. Exergoecology assessment of mineral exports from Latin America: Beyond a tonnage perspective. *Sustainability (Switzerland)* 10. <https://doi.org/10.3390/su10030723>.
- Palacios, J.-L., Calvo, G., Valero, A., Valero, A., 2018b. The cost of mineral depletion in Latin America: an exergoecology view. *Resour. Policy*. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.06.007>.
- Palacios, J.-L., Abadías, A., Valero, Alicia, Valero, Antonio, Reuter, M.A., 2019a. Producing metals from common rocks: the case of gold. *Resour. Conserv. Recycl.* 148, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.04.026>.
- Palacios, J.L., Fernandes, I., Abadías, A., Valero, Alicia, Valero, Antonio, Reuter, M.A., 2019b. Avoided energy cost of producing minerals: the case of iron ore. *Energy Rep.* 5, 364–374. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.03.004>.
- Palacios-Bereche, R., Mosqueira-Salazar, K.J., Modesto, M., Ensinas, A.V., Nebra, S.A., Serra, L.M., Lozano, M.A., 2013. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy* 62, 46–61. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.010>.
- Ramos-Rodríguez, A.-R., Ruiz-Navarro, J., 2004. Changes in the intellectual structure of strategic management research: a bibliometric study of the *Strategic Management Journal*, 1980–2000. *Strateg. Manage. J.* 25, 981–1004. <https://doi.org/10.1002/smj.397>.
- Rosen, M.A., Dincer, I., 2003. Exergy–cost–energy–mass analysis of thermal systems and processes. *Energy Convers. Manage.* 44, 1633–1651. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00179-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00179-6).
- Rosen, M.A., 1990. Relation between thermodynamic losses and capital costs for a modern coal-fired electrical generating station, in: George, T., A., B.R., F., K.W., M., R.G. (Eds.), *Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers*. Publ by ASME, Ryerson Polytechnical Inst, Toronto, Canada, pp. 69–78.
- Sanyal, S., Börner, K., Vespignani, A., 2007. *Network science*. In: Cronin, B. (Ed.), *Annual Review of Information Science & Technology*. Medford, NJ, pp. 537–607. [accessed Mar 01 2019]. [https://www.researchgate.net/publication/220141972\\_Network\\_science](https://www.researchgate.net/publication/220141972_Network_science).
- Sciubba, E., 2013. Extended exergy as a locally significant environmental indicator, in: *ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE 2013*. American Society of Mechanical Engineers (ASME), Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Roma 1 - La Sapienza, Via Eudossiana 18, 00184 Rome, Italy. <https://doi.org/10.1115/IMECE2013-63649>.
- Sevillano, G.C., 2016. *Exergy Assessment of Mineral Extraction, Trade and Depletion*.
- Szargut, J., Ziębik, A., Stanek, W., 2002. Depletion of the non-renewable natural exergy resources as a measure of the ecological cost. *Energy Convers. Manage.* 43, 1149–1163. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00005-5](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00005-5).
- Tilton, J.E., 2003. *Economic History Association Review Reviewed Work(s): On Borrowed Time? Assessing the Threat of Mineral Depletion*.
- Tsatsaronis, G., 1990. *Course in thermoconomics*. In: George, T., Michael, M., Adrian, B. (Eds.), *Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers*.

- ASME, Tennessee Technological Univ, Cookeville, United States, pp. 7–13.
- Tsatsaronis, G., 2007. Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. *Energy* 32, 249–253. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.002>.
- Tsatsaronis, G., Lin, L., 1990. On Exergy Costing in Exergoeconomics, in: Proc. ASMEWAM, Dallas, Texas, November 25–30, Computer-Aided Energy Systems Analysis, AES-Vol. 21. Dallas, Texas.
- Tsatsaronis, G., Lin, L., Pisa, J., 1993. Exergy costing in exergoeconomics. *J. Energy Res. Technol.* 115, 9. <https://doi.org/10.1115/1.2905974>.
- Tsatsaronis, G., Yanzi, C., 1995. Exergoeconomic evaluation and optimization of cogeneration systems. *Int. J. Global Energy Issues* 7, 148–161. <https://doi.org/10.1504/IJGEI.1995.063479>.
- Valero, A., 1998. Thermoconomics as a conceptual basis for energy-ecological analysis. In: *Advances in Energy Studies. Energy Flows in Ecology and Economy*, pp. 415–444.
- Valero, A., 2006. Exergy accounting: Capabilities and drawbacks. *Energy* 31, 164–180. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.04.054>.
- Valero, A., 2008. Assessing world mineral deposits through the second law of thermodynamics. In: *Proceedings of the Mineral Deposit Studies Group (MDSG) Conference. Nottingham (UK)*.
- Valero, A., Alicia Valero, D., Torres, C., 2008. Exergy and the Hubbert peak. An extended analysis for the assessment of the scarcity of minerals on earth. *Proceedings of IMECE 2008. Boston, USA*.
- Valero, A., Botero, E., 2003. La sostenibilidad ambiental a escala 77–93.
- Valero, A., Cuadra, C.T., 2009. Exergy, Energy System Analysis and Optimization, EOLSS. Eolss II.
- Valero, A., Arauzo, I., 1991. Exergy outcomes associated with the greenhouse effects. In: *AES, Second Analysis-Industrial and Environmental Applications*, pp. 63–70.
- Valero, A., Botero, E., 2005. An assessment of the earth's clean fossil exergy capital based on exergy abatement costs. *Energy System Analysis, and Optimization*, from *Encyclopedia of Life Support. Systems (EOLSS)*, Developed under the Auspices of the UNESCO.
- Valero, A., Carpintero, Ó., Valero, A., Calvo, G., 2014. How to account for mineral depletion. The exergy and economic mineral balance of Spain as a case study. *Ecol. Ind.* 46, 548–559. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.07.021>.
- Valero, Alicia, Domínguez, A., Valero, Antonio, 2015c. Exergy cost allocation of by-products in the mining and metallurgical industry. *Resour. Conserv. Recycl.* <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.04.012>.
- Valero, A., Muñoz, M., Lozano, M.A., 1986a. General theory of exergy saving I. On the exergetic cost., in: *Computer-Aided Engineering and Systems 3. Book No. H0341C*.
- Valero, A., Muñoz, M., Lozano, M.A., 1986b. General theory of exergy saving III. ENERGY saving and Thermoconomics, in: *Computer-Aided Engineering and Systems 3. Book No. H0341C*, pp. 17–21.
- Valero, A., Muñoz, M., Lozano, M.A., 1986c. General theory of exergy saving II. On the thermo-economic Cost., in: *Computer-Aided Engineering and Systems 3. Book No. H0341C*, pp. 10–16.
- Valero, A., Serra, L., Lozano, M.A., 1993. Structural theory of thermoconomics, in: H.J., R. (Ed.), *Proceedings of the 1993 ASME Winter Annual Meeting. Publ by ASME, Univ of Zaragoza, Zaragoza, Spain*, pp. 189–198.
- Valero, A., Uche, J., Valero, A., Martínez, A., Escriu, J., 2007. Physical hydromonics: Application of the exergy analysis to the assessment of environmental costs of water bodies. The case of the Inland Basins of Catalonia, in: O., A., A., M., A., L. (Eds.), *20th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS Universita degli Studi di Padova 2007 University of Zaragoza, Zaragoza, Spain CIRCE Foundation 683 692*.
- Valero, A., Lozano, M., 1994. *Curso de Termoconomía. Universidad de Zaragoza*.
- Valero, A., Lozano, M.A.M.A., Valero, A., Lozano, M.A.M.A., Valero, A., 1987. Application of the exergetic cost theory to a steam boiler in a thermal generating station. In: *ASME AES: Computer-Aided Engineering and Energy Systems*, pp. 41–51.
- Valero, A., Lozano, M.A., Serra, L., Torres, C., 1994. Application of the exergetic cost theory to the CGAM problem. *Energy* 19, 365–381. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(94\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0360-5442(94)90116-3).
- Valero, A., Ranz, L., Botero, E., 2002. Exergetic evaluation of natural mineral capital (1) reference environment methodology. In: Tsatsaronis, G., Moran, M., Czesla, F., Bruckner, T. (Eds.), *ECOS 2002. Berlin*, pp. 54–61.
- Valero, A., Valero, A., Arauzo, I., 2006a. Exergy as an indicator for resources scarcity. The exergy loss of Australian mineral capital, a case study. In: *American Society of Mechanical Engineers. Advanced Energy Systems Division (Publication) AES*. <https://doi.org/10.1115/IMECE2006-13654>.
- Valero, A., Usón, S., Torres, C., Valero, Alicia, 2010b. Application of thermoconomics to industrial ecology. *Entropy* 12, 591–612. <https://doi.org/10.3390/e12030591>.
- Valero, A., Valdés, M., Calvo, G., 2015a. Exergy as a resource efficiency indicator for industries. *28th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS 2015. International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. Research Centre for Energy Resources and Consumption (CIRCE), Zaragoza, Spain*.
- Valero, D.A., Valero, A., Martínez, A., 2005. Exergy evaluation of the mineral capital on Earth. Influence of the reference environment. *Proceedings of IMECE 2005. Orlando, USA*.
- Valero, Alicia, Valero, Antonio, Martínez, A., Mudd, G.M., 2006b. A physical way to assess the decrease of mineral capital through exergy. *The Australian case. Proceedings of ISEE 2006*.
- Valero, A.A., Valero, A.A., Arauzo, I., 2008. Evolution of the decrease in mineral exergy throughout the 20th century. The case of copper in the US. *Energy* 33, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.11.007>.
- Valero, A.A., Valero, A.A., 2012b. What is the cost of losing irreversibly the mineral capital on Earth? In: *Proceedings of Ecos 2012 - the 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems 220–232*. <https://doi.org/10.1016/j.pupt.2017.03.008>.
- Valero, A.A., Valero, A.A., Martínez, A., 2010a. Inventory of the exergy resources on earth including its mineral capital. *Energy* 35, 989–995. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.06.036>.
- Valero, A.A., Agudelo, A., Valero, A.A., 2011a. The crepuscular planet. A model for the exhausted atmosphere and hydrosphere. *Energy* 36, 3745–3753. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.07.017>.
- Valero, A.A., Usón, S., Torres, C., Valero, A.A., Agudelo, A., Costa, J., 2013a. Thermo-economic tools for the analysis of eco-industrial parks. *Energy* 62, 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.07.014>.
- Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2009. The crepuscular planet. Part II a model for the exhausted continental crust. In: Nebra, S.A., de Oliveira, Bazzo, S.E. (Eds.), *ECOS 2009 - 22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. Curran Associates, Inc., Paraná, Brazil*, pp. 905–910.
- Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2010a. Physical geonomics: Combining the exergy and Hubbert peak analysis for predicting mineral resources depletion. *Resour. Conserv. Recycl.* 54, 1074–1083. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.02.010>.
- Valero, Antonio, Valero, Alicia, 2010b. Exergoeology: a thermodynamic approach for accounting the Earth's mineral capital. The case of bauxite–aluminium and limestone–lime chains. *Energy* 35, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.09.013>.
- Valero, A., Valero, A., Domínguez, A., 2011b. Trends of Exergy Costs and Ore Grade in Global Mining.
- Valero, A., Valero, A., 2011. The actual exergy of fossil fuel reserves. In: *24th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS 2011. Nis University, CIRCE. Centro de Investigación de Recursos y Consumos Energéticos, University of Zaragoza, Spain*, pp. 931–938.
- Valero, A.A., Valero, A.A., 2012a. Exergy of comminution and the Thanatia Earth's model. *Energy* 44, 1085–1093. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.021>.
- Valero, Al, Valero, A., 2011a. A prediction of the exergy loss of the world's mineral reserves in the 21st century. *Energy* 36, 1848–1854. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.041>.
- Valero, A.A., Valero, A.A., Gómez, J.B., 2011b. The crepuscular planet. A model for the exhausted continental crust. *Energy* 36, 694–707. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.09.034>.
- Valero, Alicia, Valero, Antonio, Vieillard, P., 2012. The thermodynamic properties of the upper continental crust: Exergy, Gibbs free energy and enthalpy. *Energy* 41, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.06.012>.
- Valero, A., Valero, Antonio, 2012c. What are the clean reserves of fossil fuels? *Resour. Conserv. Recycl.* 68, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.08.004>.
- Valero, A.A., Valero, A.A., Domínguez, A., 2013b. Exergy replacement cost of mineral resources. *J. Environ. Acc. Manage.* 1, 147–158. <https://doi.org/10.5890/JEAM.2013.05.004>.
- Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2013. From Grave to Cradle. *J. Ind. Ecol.* 17, 43–52. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2012.00529.x>.
- Valero, Antonio, Valero, Alicia, 2014. *Thanatia: the Destiny of the Earth's mineral resources. A Thermodynamic Cradle to Cradle Assessment. WORLD SCIENTIFIC Publishing Ltd., Abingdon, UK*.
- Valero, Antonio, Valero, Alicia, 2015a. Thermodynamic rarity and the loss of mineral wealth. *Energies* 8, 821–836. <https://doi.org/10.3390/en8020821>.
- Valero, A., Valero, A., Calvo, G., 2015b. Using thermodynamics to improve the resource efficiency indicator GDP/DMC. *Resour. Conserv. Recycl.* 94, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.12.001>.
- Valero, A.A., Valero, A.A., Domínguez, A., Dom, A., 2017. The Thermodynamic Rarity Concept for the Evaluation of Mineral Resources. In: Stanek, W. (Ed.), *Thermodynamics for Sustainable Management of Natural Resources, Green Energy and Technology, Green Energy and Technology. Springer International Publishing, Cham*, pp. 203–232. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48649-9>.
- Valero, A.A., Valero, A.A., Stanek, W., 2018a. Assessing the exergy degradation of the natural capital: From Szargut's updated reference environment to the new thermo-ecological-cost methodology. *Energy* 163, 1140–1149. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.091>.
- Valero, A., Valero, Antonio, Calvo, G., Ortego, A., 2018b. Material bottlenecks in the future development of green technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 93, 178–200. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.041>.
- van Raan, A.F.J., 2005. *Measuring Science. In: Moed, H.F., Glänzel, W., Schmoch, U. (Eds.), Handbook of Quantitative Science and Technology Research. Springer*, pp. 19–50.
- Villarino, L.R., 1999. *Análisis de los costes exergéticos de la Riqueza Mineral Terrestre. Su aplicación para la gestión de la sostenibilidad. Universidad de Zaragoza. Dpto. Ingeniería Mecánica, Zaragoza*.
- Wall, G., 1977. *Exergy-a Useful Concept within Resource Accounting. Göteborgs universitet*.
- Whiting, K., Carmona, L.G., Carrasco, A., Sousa, T., 2017. Exergy replacement cost of fossil fuels: closing the carbon cycle. *Energies* 10. <https://doi.org/10.3390/en10070979>.
- Zaleta-Aguilar, A., Ranz, L., Valero, A., 2002. Towards a unified measure of renewable resources availability: the exergy method applied to the water of a river. *Energy Convers. Manage.* 39, 1911–1917. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(98\)00091-0](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(98)00091-0).
- Zupic, I., Čater, T., 2015. Bibliometric methods in management and organization. *Organ. Res. Methods* 18, 429–472. <https://doi.org/10.1177/1094428114562629>.