

# Processos de reciclagem de metal duro: uma revisão

## *Carbide recycling processes: a review*

Vanderlei Ricardo Guerra<sup>1</sup>  
Lisiane Trevisan<sup>2</sup>

### Resumo

A recuperação do carboneto de tungstênio é muito importante para a produção mundial de ferramentas de usinagem. O baixo rendimento no processamento dos minerais, o impacto ambiental da mineração e os altos custos para a obtenção desses metais justificam os constantes esforços no sentido da recuperação dos mesmos. A maioria dessas ferramentas não oferece a possibilidade de recondicionamento. Este estudo aborda produções científicas voltadas ao reprocessamento do tungstênio e outros metais contidos na sucata de ferramentas de corte construídas de metal duro, objetivando a análise dos processos nas diversas vias de reciclagem. Foram analisados 40 artigos e 40 patentes publicados entre 1946 e 2019, referentes ao reprocessamento desses metais. Como resultado, apresentam-se características relevantes dos processos estudados, permitindo uma rápida análise comparativa entre os mesmos. Conclui-se que a reciclagem é viável por apresentar diversas vantagens, em relação à obtenção da matéria-prima por mineração, porém ainda são necessários aprimoramentos para o reprocessamento em larga escala, tendo em vista aspectos como: riscos ao meio ambiente e redução de custos.

**Palavras-chave:** Carboneto de tungstênio. Cobalto. Ferramentas de corte.

### Abstract

*The recovery of tungsten carbide is very important for the worldwide production of machining tools. The low yield in the processing of the minerals, the environmental impact of the mining and the high costs to obtain these metals justify the constant efforts towards their recovery. Most of these tools do not offer the possibility of reconditioning. This study deals with scientific productions aimed at the reprocessing of tungsten and other metals contained in the scrap of cutting tools, made of hard metal, aiming the analysis of the processes in the various recycling routes. There were analyzed 40 articles and 40 patents published between 1946 and 2019, concerning the reprocessing of these metals. As a result, relevant characteristics of the studied processes are presented, allowing a quick comparative analysis between them. It is concluded that recycling is feasible because it presents several advantages, in relation to the obtained raw material by mining, but improvements are still required for large-scale reprocessing, considering aspects such as risks to the environment and cost reduction.*

**Keywords:** Tungsten carbide. Cobalt. Cutting tools.

1 Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (PPGTEM – IFRS), Farroupilha, RS, Brasil, mestre em Educação pela Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS. E-mail: vrguerra@ucs.br

2 Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS. Professora no PPGTEM – IFRS. E-mail: lisiane.trevisan@farroupilha.ifrs.edu.br

## 1 Introdução

Grande parte das ferramentas de corte para usinagem em máquinas ferramentas é constituída por metais duros à base de carboneto de tungstênio e cobalto (WC-Co), devido às características de resistência ao desgaste e tenacidade, porém, eles são metais raros que possuem depósitos muito limitados na geografia mundial.

A possibilidade da continuidade do fornecimento de tungstênio e cobalto para as indústrias de ferramentas, nas próximas décadas é questionável, devido à pequena quantidade de depósitos distribuídos em poucos lugares do mundo (WONGSISA; SRICHANDR; POOLTHONG, 2015). A obtenção de produtos residuais, a partir das tecnologias de reprocessamento de sucatas, tornou-se uma alternativa de interesse mundial, tendo em vista o risco da escassez na oferta desses metais (XAVIER; LINS, 2018). Alguns cientistas já alertaram quanto aos riscos dos danos ambientais causados pela mineração. Pesquisadores já estudam a possibilidade de resgate de metais em aterros e depósitos de resíduos industriais, de onde surge o termo “mineração urbana” (KROOK; BAAS, 2013, p. 2), para a reciclagem de fluxos anuais de resíduos.

O quadro atual de obtenção de minérios demonstra que a sucata à base de tungstênio se tornará uma fonte cada vez mais importante de matéria-prima para a indústria mundial. Assim, as perspectivas futuras de reciclagem exigirão a otimização dos métodos atuais, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias, com ênfase nos aspectos de custo de conversão, consumo de energia, pureza dos metais, ambiente de trabalho e impacto ambiental.

De acordo com Vanderpool (1983), a recuperação dos componentes da sucata tem sido um problema para a indústria de metal duro desde 1926, quando se usou pela primeira vez os elementos ferro, níquel e cobalto como ligantes do carboneto de tungstênio. Os membros desse grupo molham os grãos do carboneto de tungstênio, tornando muito difícil removê-los, após o processo de sinterização.

A remoção da ligação é possível, através de processos físicos, químicos, eletroquímicos, térmicos, ácidos, alcalinos e eletrolíticos ou uma combinação deles. Nos diversos processos de reciclagem estudados, observou-se que o efeito da oxidação tem grande importância na determinação da taxa de recuperação dos metais, podendo ocorrer de diferentes maneiras como: térmica, química, eletroquímica, entre outras (KAMIMOTO *et al.*, 2015). A maioria dos estudos sobre a oxidação do metal duro de WC-Co realizou-se à luz do fato de que as ferramentas de

usinagem podem perder desempenho por oxidação, quando expostas a temperaturas acima de 1000 °C (GU *et al.*, 2012).

Os registros de patentes e artigos publicados apresentaram diversas vertentes de estudos. Foram encontrados vários processos, na tentativa de recuperação dos metais nobres contidos no metal duro. A diversidade de métodos propostos para a reciclagem, através desses registros e estudos, reforça a importância do reprocessamento dos metais que compõem a maioria das ferramentas de corte utilizadas atualmente, pois delas depende a usinagem de componentes mecânicos manufaturados, a partir de materiais também metálicos, como: aço, ferro fundido, alumínio, latão e bronze, que compõem a base da produção metal mecânica industrial em âmbito mundial.

Este estudo objetiva contribuir com a análise de métodos empregados na reciclagem, abordando produções científicas, voltadas ao reprocessamento do tungstênio e outros metais contidos na sucata de ferramentas de corte, construídas de metal duro.

## 2 O tungstênio nas ferramentas de corte para usinagem

O metal duro é um material muito usado nas ferramentas de corte destinadas à usinagem, por manter elevada dureza, mesmo em temperaturas próximas a 1000 °C (SECO, 1990). Ele é obtido, através da metalurgia do pó por processo de sinterização e contém principalmente carboneto de tungstênio e cobalto, além de outros componentes nobres como tântalo, titânio e nióbio (TORRES; SCHAEFFER, 2009).

A variação de quantidades e tipos de componentes proporciona a mudança de propriedades como tenacidade, dureza, resistência ao atrito e ao calor. Para melhorar a vida útil dessas ferramentas foram adicionados revestimentos externos formados por uma ou mais camadas de fina espessura, por meio de deposição física de vapor (PVD) ou deposição química de vapor (CVD). São compostos metálicos ou cerâmicos, como carbonitreto de titânio, óxido de alumínio e nitreto de titânio (DINIZ; MARCONDES; COPPINI, 2001). Tais fatores oneram esses produtos, exigindo grande energia de transformação e causando prejuízos à natureza, tanto na obtenção, quanto na produção de ferramentas.

O tungstênio é um material duro, que confere essa característica aos materiais, onde é utilizado como elemento de liga (MARCONDES, 1990). Os países que mais extraem tungstênio são a China, Rússia, Estados Unidos e Canadá, mas suas fontes estão diminuindo e o material tornou-se mais caro nos últimos anos. Ele é utilizado para a fabricação do metal duro,

na maioria dos países do mundo. Nos países europeus, 72% das ferramentas de corte possuem tungstênio em sua composição, na Rússia 70%, Japão 67%, países americanos 66% e China 54% (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, 2015).

Para extrair o tungstênio do mineral, torna-se necessário um processo de refinamento, onde aproximadamente, apenas 1% do mineral é obtido como tungstênio

puro (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, 2013). Ao observar a quantidade de tungstênio que compõe uma ferramenta de corte (aproximadamente 85%), percebemos que existe uma relação desproporcional entre o volume de extração e a necessidade de consumo (INTERNATIONAL TUNGSTEN INDUSTRY ASSOCIATION, 2011), fator que resulta em enormes regiões de mineração (figura 1).

Figura 1 - Minas na região da Panasqueira, Portugal



Fonte: Pinto (2012, p. 1).

A terra minerada contém somente entre 0,3% e 0,5% de tungstênio, antes do processamento. Há necessidade de 15 toneladas da terra minerada para produzir a mesma quantidade de tungstênio gerada ao reciclar apenas 70 kg de sucata de metal duro (HYPERION MATERIALS & TECHNOLOGIES, 2016). Produzir novas ferramentas, a partir de materiais recicláveis, utiliza 70% menos energia do que produzi-las com matéria-prima virgem, além de reduzir a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em 40%, sendo possível reciclar aproximadamente 95% do volume de material sucateado (SANDVIK COROMANT, 2018).

Considerando a necessidade de um grande volume de minério a ser refinado para fazer uma ferramenta de corte, além dos trabalhos de mineração, logística e processamento, evidencia-se a economia que a reciclagem pode proporcionar na fabricação de ferramentas de corte para usinagem, produzidas a partir do tungstênio reprocessado.

### 3 O desenvolvimento da pesquisa

Este estudo foi realizado, através de revisão bibliográfica, onde foram analisados 40 artigos relacionados

à área da Engenharia de Materiais e Metalúrgica, publicados entre os anos de 1993 a 2019, em periódicos de grande impacto na comunidade científica internacional, além de 40 patentes registradas entre 1946 e 2018. As publicações analisadas encontram-se disponíveis em meio eletrônico, indexadas por plataformas como Instituto Nacional da Propriedade da Indústria - INPI, Espacenet, Science Direct, Web of Science, entre outros.

Foram abordados os experimentos realizados com o objetivo de evidenciar a capacidade de reprocessamento dos materiais que compõem o metal duro, principalmente o tungstênio. Inicialmente, foram localizadas produções científicas relacionadas às palavras de busca, referentes à questão da reciclagem do metal duro ou reprocessamento de seus compostos, principalmente o carboneto de tungstênio e seus aglomerantes, como: cobalto, níquel e ferro.

Após a leitura das publicações, foram selecionadas as produções de maior relevância para o reprocessamento dos metais tungstênio e cobalto, onde a quantidade foi, então, reduzida para 30 patentes e 20 artigos, sendo esses agrupados por semelhança de processos. As produções foram então tabuladas, colocando-se os

elementos essenciais em evidência. O passo seguinte foi a análise dos processos com maior incidência de publicação, dentro do grupo selecionado.

Os processos de imersão em fusão de zinco, oxidação térmica, lixiviação e eletrólise, destacaram-se por sua relevância e foram apresentados por breve descrição, buscando elucidar suas características de forma simples e objetiva, oferecendo a base para a abordagem dos resultados.

#### 4 Histórico de artigos e patentes

Os artigos foram classificados por método de reciclagem e década de registro, conforme a tabela 1. O artigo mais antigo analisado foi publicado em 1993 e o mais recente em março 2019, compondo, assim, uma amostragem pertinente às três últimas décadas de estudos.

Tabela 1 – Classificação de artigos por década, de acordo com o processo de reciclagem

Processos de reciclagem	Décadas			Total
	1990	2000	2010	
Imersão em fusão de ferro	1			1
Imersão em fusão de zinco			1	1
Oxidação térmica			4	4
Lixiviação		6	4	10
Eletrólise		1	3	4
<b>Subtotal por década</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>20</b>

Fonte: Os autores (2019).

A imersão em fusão de ferro (VENKATESWARAN *et al.*, 1996) foi o artigo mais antigo pesquisado. O antigo processo de imersão em fusão de zinco foi novamente estudado nesta última década (PEE *et al.*, 2015). Eles foram os processos de menor incidência na amostragem das publicações, indicando a tendência de mudança dos métodos de reciclagem.

O primeiro registro de patente encontrado foi de 1946, alguns anos após o início da produção industrial de metal duro em larga escala. A mais recente patente analisada foi registrada na última semana de 2018. As patentes foram classificadas por processo de reciclagem e década do registro, de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 – Classificação de patentes por década, de acordo com o processo de reciclagem

Processos de reciclagem	Décadas								Total
	1940	1950	1960	1070	1980	1990	2000	2010	
Imersão em fusão de zinco	1	-	-	-	1	-	-	-	2
Imersão em fusão de sais	-	-	-	-	1	-	-	-	1
Imersão em fusão de alumínio	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Fusão em forno de arco elétrico	-	-	-	1	-	-	-	-	1
Oxidação em forno elétrico	1	1	-	2	2	2	1	1	10
Ataque químico com gás	-	1	-	1	-	-	-	-	2
Lixiviação	-	-	1	2	1	-	1	-	5
Eletrólise	-	-	-	1	3	2	-	2	8
<b>Subtotal por década</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>30</b>

Fonte: Os autores (2019).

Os métodos mais explorados para o reprocessamento dos metais, de acordo com os artigos e patentes analisados, foram os de lixiviação e oxidação térmica, seguidos por eletrólise e imersão em fusão

de zinco, conforme a tabela 3. Por meio desses, busca-se desagregar principalmente o carboneto de tungstênio de seus aglomerantes, em particular o cobalto.

Tabela 3 – Classificação de patentes e artigos por processo de reciclagem

Processos de reciclagem	Patentes	Artigos	Total
Imersão em fusão de zinco	2	1	3
Imersão em fusão de ferro	-	1	1
Imersão em fusão de sais	1	-	1
Imersão em fusão de alumínio	1	-	1
Fusão em forno de arco elétrico	1	-	1
Oxidação térmica	10	4	14
Ataque químico com gás	2	-	1
Lixiviação	5	10	15
Eletrólise	8	4	12

Fonte: Os autores (2019).

### 5 Materiais para reciclagem

A matéria-prima para a reciclagem do metal duro pode ser obtida nos resíduos industriais sob a forma de pó e lodo (sucata macia), oriundos dos processos de fabricação e condicionamento de ferramentas (figuras 2 e 3), ou ainda, de componentes sólidos (sucata dura), no caso das ferramentas de corte e outras peças (figura 4). Tais componentes são oriundos do descarte no processo de fabricação ou após o uso.

O resíduo sólido representa a maior quantidade de sucata disponível atualmente (LEE; KWON; HA, 2004). Esse tipo de resíduo também foi processado em 74% das publicações analisadas, indicando maior necessidade de soluções para a reciclagem desse tipo de material.

Figura 2 - Sucata macia (pó)



Fonte: Os autores (2019).

Figura 3 - Sucata macia (lodo)



Fonte: Os autores (2019).

Figura 4 - Sucata dura



Fonte: Os autores (2019).

A composição do metal duro depende de sua aplicação. As propriedades mecânicas estão diretamente ligadas às variedades, quantidades e tamanhos de grãos dos materiais que são utilizados, além do processamento dos mesmos. No início da fabricação das ferramentas de usinagem de metal duro, utilizou-se

o carboneto de tungstênio como um elemento de resistência ao desgaste e ao calor, sendo o cobalto um elemento aglutinante.

Quando uma ferramenta necessita de maior dureza, para usinar materiais mais resistentes, aumenta-se o percentual de carboneto de tungstênio; se, por outro lado, ela necessitar de maior tenacidade, no caso de vibrações ou impactos, durante a usinagem, aumenta-se o teor de cobalto. As propriedades de tenacidade e dureza também são modificadas pelos tamanhos dos grãos dos materiais (MARCONDES, 1990).

Atualmente, os diversos fabricantes de ferramentas de corte fornecem seus produtos com grande variedade de geometrias e classes. As classes compreendem as composições, tamanhos de grãos, quantidades e tipos de coberturas. O desafio da reciclagem, através do reprocessamento dos materiais, contidos nessas ferramentas, é justamente o trabalho com tamanha variedade de composições. A análise dos componentes da sucata, antes de seu processamento, foi realizada por alguns autores, sendo que este trabalho restringe-se à possibilidade de seleção da mesma por classe, algo que só é possível em situações muito restritas, quando pensamos em aplicações industriais.

O principal constituinte da maioria das sucatas de metal duro é o carboneto de tungstênio, numa matriz de cobalto. Os carbonetos metálicos de liga típicos são o carboneto de titânio, tântalo e nióbio (CHENEY; BANSAL, 1984). A composição do metal duro comercial geralmente contém de 3 a 25 % de cobalto, em peso (MACINNIS; VANDERPOOL; BOYER, 1975; VANDERPOOL, 1983). O cobalto é o material de cementação mais utilizado, embora outros materiais como: ferro, níquel, cromo ou molibdênio possam ser empregados (QUATRINI, 1981).

## 6 Métodos de reciclagem

Os métodos de reciclagem, embora possuindo variações, baseiam-se no princípio da separação dos carbonetos metálicos de seus aglutinantes. A remoção da ligação é possível, através de processos físicos, químicos, eletroquímicos, térmicos, ácidos, alcalinos e eletrolíticos ou uma combinação desses meios, geralmente classificados como: diretos, indiretos ou semidiretos (SHEMI *et al.*, 2018, p. 1).

Como exemplos típicos de processos diretos de reciclagem, foram encontrados os métodos de zinco, resfriamento com impacto, oxidação com redução e esmagamento por inchamento (LASSNER; SCHUBERT, 1999).

A reciclagem indireta envolve modificação química dos metais componentes em produtos intermediários que são reprocessados para obter metais puros, como nos processos de obtenção do Paratungstato de

Amônio (APT) (MENASHI, RAPPAS; DOUGLAS, 1981; LEE *et al.*, 2011), fusão de nitrato de sódio (LUO *et al.*, 2003; LEE; KIM; KIM, 2017) e hipoclorito de sódio (RINTARO; TAKEHIKO, 1958).

Na reciclagem semidireta, que também pode ser chamada de dissolução seletiva, um componente é dissolvido quimicamente, deixando a outra fase intacta (SHEMI *et al.*, 2018). Vários estudos de processos de reciclagem semidireta, com o uso de produtos orgânicos, surgiram nas últimas décadas. Já voltados para a preservação ambiental, eles apresentam o uso de diversos ácidos de origem vegetal, como o acético (EDTMAIER *et al.*, 2005), málico (SEO; KIM, 2016) e cítrico (MORADI *et al.*, 2015).

Após o estudo das publicações, foram analisados os processos considerados de maior relevância e incidência: imersão em fusão de zinco, oxidação térmica, lixiviação e eletrólise.

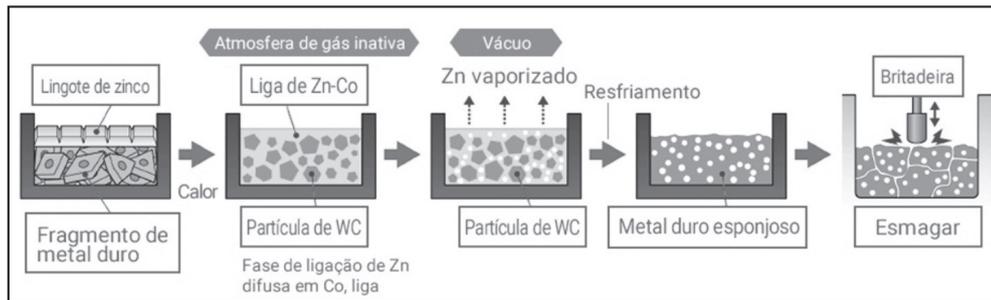
### 6.1 Imersão em fusão de zinco

O processo de imersão da sucata em zinco fundido é conhecido como um dos processos industriais mais utilizados para reciclagem direta do metal duro (SHEMI *et al.*, 2018). No registro de sua patente, Trent Edward Moor (1946) esclarece que seu invento refere-se à recuperação de metais duros sinterizados e, em particular, à recuperação de carboneto de tungstênio da sucata de metal duro, inicialmente submetendo esse metal à fusão de zinco, que se liga aos metais aglomerantes como o cobalto, em temperaturas acima de ponto de fusão e abaixo do ponto de ebulição do metal. O zinco fundido reage com o metal aglomerante muito rapidamente, particularmente em temperaturas entre 600 °C e 800 °C.

Após o resfriamento, a massa é então dissolvida em solução aquosa de ácido, ocorrendo uma separação dos metais. As partículas de carbonetos duros não são afetadas por esse processo e podem então ser recuperadas do resíduo. O metal adicionado e o metal auxiliar podem ser recuperados da solução. O autor sugere o ácido sulfúrico a 20% de concentração em água (peso), para reação com a liga de zinco, sem atacar as partículas duras de carbonetos metálicos.

A destilação a vácuo do zinco é realizada entre 1000° e 1050 °C, com pressões entre 6 a 13 Pa, obtendo-se um material friável que pode ser facilmente desintegrado (SHEMI *et al.*, 2018). A seleção da sucata é necessária para a obtenção de partículas de melhor qualidade no processo de fusão de zinco. Tal ação representa um verdadeiro desafio para uso industrial do processo. A figura 5 ilustra o processo de reciclagem do metal duro em zinco fundido, segundo Sumitomo Electric Industries (2015).

Figura 5 - Processo de imersão em fusão de zinco



Fonte: Sumitomo Electric Industries (2015).

O processo de imersão em fusão de zinco apresenta uma boa recuperação com rendimentos de até 95%, possibilitando a reciclagem de grandes peças de metal duro. No entanto, requer equipamento especial, para garantir uma operação eficiente e bem sucedida, consumindo mais energia que os processos de reciclagem química, além de reciclar basicamente apenas o pó de carboneto de tungstênio.

## 6.2 Oxidação térmica

Os processos de oxidação têm grande importância na determinação da taxa de recuperação dos metais contidos no metal duro, podendo ocorrer por diferentes vias como térmica, química, eletroquímica, entre outras (KAMIMOTO *et al.*, 2015).

A oxidação térmica tem por finalidade promover a formação de óxidos de tungstênio, expondo o metal duro ao calor. Poucos estudos apresentam a oxidação da sucata de insertos de metal duro, como única etapa de um método de reciclagem. A oxidação completa da fase WC-Co para  $WO_3$  e  $CoWO_4$  é alcançada após 1 h de oxidação, em atmosfera de  $O_2$  (GU *et al.*, 2012). Ainda de acordo com o autor, as mudanças em Gibbs, energia livre para reações individuais a 900 °C são possivelmente obtidas, através das fórmulas apresentadas abaixo (Gu *et al.*, 2012, p.1254):



Na maioria das publicações, a oxidação foi utilizada como fase inicial, tendo em vista a facilidade de decomposição do metal duro por pulverização posterior, em moinhos de bolas. A oxidação térmica também foi realizada, durante outros processos, como na lixiviação (EDTMAIER *et al.*, 2005) ou em processos intermediários (KIM; SEO; SON, 2014). Foram utilizados fornos elétricos convencionais ou fornos rotativos tubulares.

Alguns autores realizaram o processo de oxidação, sem o controle de atmosfera (JOSEPH, 1949), porém, a maioria dos processos ocorreu em atmosferas oxidantes, utilizando-se fornos alimentados por corrente de ar (AVERY, 1955; HARTELINE III; CAMPBELL; MAGEL, 1976; MARTIN; RITSKO; ACLA, 1981; QUATRINI, 1981), gás oxigênio (GU *et al.*, 2012), ou mistura de ambos (HARTELINE III; CAMPBELL; MAGEL, 1976).

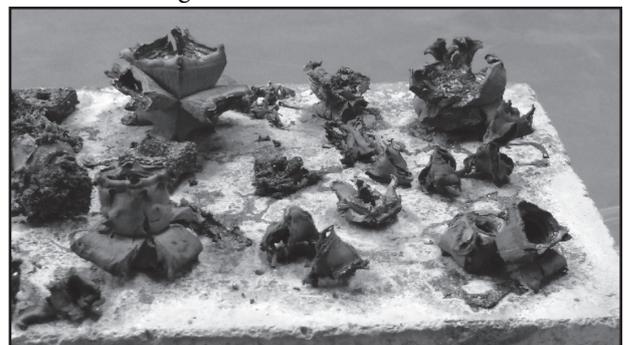
A figura 6 ilustra o processo de oxidação em forno elétrico convencional. A figura 7 apresenta o aspecto dos insertos de metal duro após processados, situação em que os mesmos já perderam a dureza, possibilitando a moagem posterior.

Figura 6 – Oxidação de insertos em forno elétrico



Fonte: Os autores (2019).

Figura 7 – Insertos oxidados



Fonte: Os autores (2019).

O quadro 1 apresenta as variáveis das oxidações analisadas nos artigos e patentes estudados.

Quadro 1 – Oxidações térmicas realizadas em fornos de leito estático e rotativos, com ou sem atmosfera controlada

Tipo de forno	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Elemento (fluxo)	Referência (Patentes e artigos)
				<b>Patentes</b>
Convencional	1800	-	-	Joseph (1949)
Atmosfera controlada	870 a 980	5	ar / corrente	Avery (1955)
	800 a 900	48		Macinnis, Vanderpool e Boyer (1975)
	870	24	ar e O <sub>2</sub> / corrente	Hartline III, Campbell e Magel (1976)
	825 a 850	2 a 30	ar / corrente	Martin, Ritsko e Acla (1981)
		48		Quatrini (1981)
	1000	5		Seegopaul e Wu (1997)
	825 a 850	-		Kinstle e Magdics (2002)
950	10	ar e O <sub>2</sub> / corrente	Arumugavelu (2012)	
Rotativo	800 a 1100	6	ar / corrente	Lohse (1999)
	600 a 1050	10 a 24		Seegopaul e Gao (2003)
				<b>Artigos</b>
Rotativo com queimadores de O <sub>2</sub>	900	2	O <sub>2</sub> / taxa de 8%	Pee <i>et al.</i> (2015)
Atmosfera controlada		6	O <sub>2</sub> / 180 ml/seg	Gu <i>et al.</i> (2012)
		3		Kim, Seo e Son (2014) Seo e Kim (2016)

Fonte: Os autores (2019).

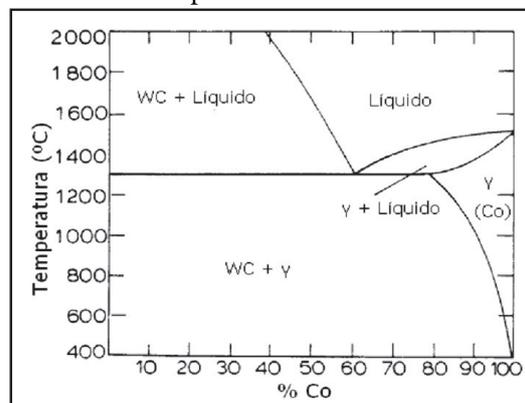
As mudanças de fases, ocorridas durante o processo de aquecimento e oxidação, foram abordadas por diversos autores. A figura 8 apresenta um diagrama pseudobinário do WC-Co de acordo com Sands e Shakespeare (1966), apresentado por Torres e Schaeffer (2009). Esse sistema tem reação eutética ternária em 1245 °C, onde o cobalto se difunde entre os grãos de carboneto de tungstênio.

### 6.3 Lixiviação

As ligas de carboneto de tungstênio também podem ser recuperadas por dissolução seletiva, seguindo o princípio da lixiviação, onde um dos componentes é dissolvido quimicamente, deixando a outra fase intacta. A dissolução é seletiva em favor de um ou mais elementos ligantes metálicos, deixando as fases dos carbonetos metálicos (grãos duros) não afetadas (SHEMI *et al.*, 2018).

Tal procedimento enfraquece estrutura da liga, permitindo assim sua separação.

Figura 8 - Desenho esquemático dos sistemas pseudobinários WC-Co



Fonte: Torres e Schaeffer (2009, p. 59).

Existem muitas variáveis nos processos de lixiviação estudados, porém o princípio da separação pelo ataque químico aos aglomerantes é o elemento de convergência processual. Para atacar os metais, foram utilizados diversos elementos corrosivos.

As principais soluções aquosas utilizadas continham ácidos sulfúrico (ZHANG *et al.*, 2016), clorídrico (YANG; XIONG; SUMI, 2011), nítrico (GÜRMEEN; FRIEDRICH, 2004) e hidróxido de sódio (KINSTLE; MAGDICS, 2002). O uso dessas soluções envolve riscos ambientais e de saúde aos trabalhadores. Tal motivo tem levado diversos pesquisadores ao estudo de substâncias menos agressivas e de composição orgânica (SEO; KIM, 2016). Nesse sentido, encontramos produções referentes ao uso dos ácidos fosfórico (SHWAYDER, 1969), málico (SEO; KIM, 2016) e acético (EDTMAIER *et al.*, 2005).

Vários autores adicionaram elementos que auxiliaram na aceleração das reações químicas em suas soluções aquosas, como água oxigenada (SHWAYDER, 1972), gás oxigênio (EDTMAIER *et al.*, 2005), surfactante polimérico (ZHANG *et al.*, 2016), solventes (KONGOLO *et al.*, 2003), agente tamponante (SHWAYDER, 1972), peróxido de hidrogênio (FARRELL; ANDERSON; WALTON, 1985), ácidos orgânicos como o fosfórico (SHWAYDER, 1969), acético (MACINNIS; VANDERPOOL, 1976), cítrico (SHEMI *et al.*, 2018) e málico (SEO; KIM, 2016), que podem atuar como antipassivantes, catalisadores ou complexantes. Também foi mencionado o uso de ultrassom, durante o processo de lixiviação (YANG; XIONG; SUMI, 2011), a lixiviação dentro de um moinho de bolas (SEO; KIM, 2016), além da elevação da pressão e temperatura em autoclave (MACINNIS; VANDERPOOL, 1976).

Quando em processo semidireto de lixiviação ácida (figura 9), ao deixar as fases de grãos duros intactas, o resultado das lixiviações proporciona WC como uma fase pronta para ser adicionada aos ligantes (figura 10). Essa fase pode ser usada diretamente na composição de novos produtos, reduzindo a etapa de carburação do tungstênio, necessária no processo de sinterização do metal duro, quando utilizado o  $WO_3$ , oriundo dos minérios wolframita e scheelita. No caso de processo indireto, a lixiviação alcalina objetiva de obtenção de  $WO_3$ , através de sinergia com outros processos, como calcinações e reduções, entre outros.

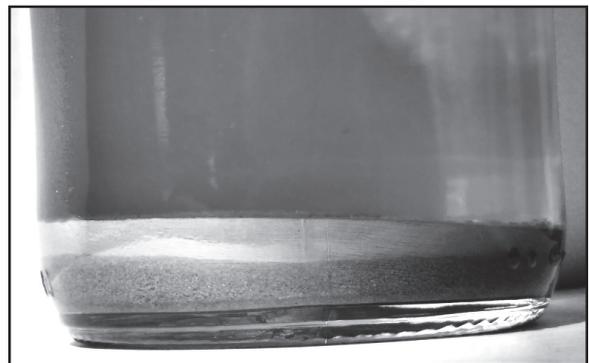
O quadro 2 apresenta os parâmetros utilizados pelos autores, nos processos de lixiviação analisados.

Figura 9 - Insertos de metal duro, durante o processo semidireto de lixiviação em meio ácido.



Fonte: Os autores (2019).

Figura 10 - Material resultante do processo de lixiviação (pó)



Fonte: Os autores (2019).

#### 6.4 Eletrólise

Os processos eletrolíticos proporcionam tanto a recuperação da fase de carboneto de tungstênio (grãos duros), quanto à de cobalto (elemento ligante). São processos de reciclagem semidireta que apresentam, como principal vantagem, o grau de pureza obtido nos compostos de WC e Co, reciclados. Porém, possuem a limitação de serem lentos, exigindo muito tempo e energia para uma unidade de recuperação de metal duro.

Diversas técnicas foram agregadas ao processo de eletrodeposição, como as de aquecimento do eletrólito (WONGSISA; SRICHANDR; POOLTHONG, 2015), movimentação de fluxo de eletrólito em tanques transversais e uso de ultrassons (YANG; XIONG; SUMI, 2011), geração de corrente elétrica pulsada (MORADI, 2015) e adição de agentes antipassivantes ou quelantes, no eletrólito (LIN; LIN; LEE, 1995). Alguns autores apresentaram processos mais complexos, buscando associações de fatores que corroboraram para a melhoria do rendimento de processamento.

Quadro 2 – Parâmetros utilizados nos processos de lixiviação

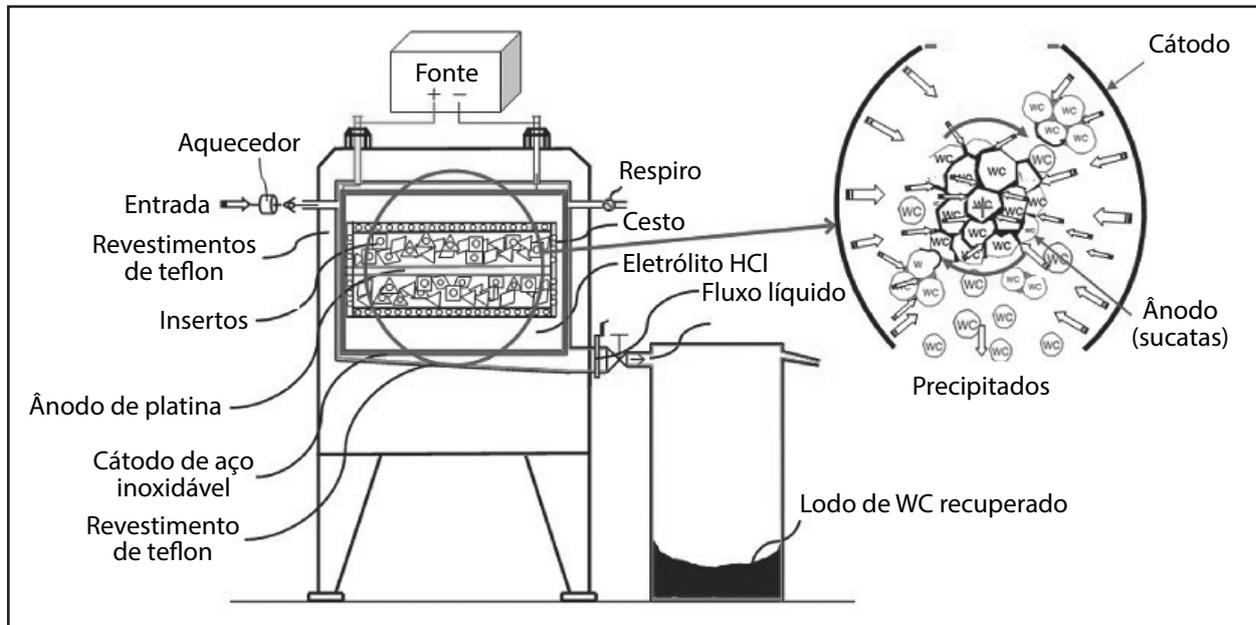
Lixiviante	Concentração	Temperatura	Pressão	Tempo/ Rendimento	Recursos auxiliares	Referência
						<b>Patentes</b>
Ácido fosfórico	5 a 40%	25 °C	15 (psi)	24h/-	Ultrasom	Shwayder (1969)
Amônio	1,3 a 7,4 (mol/L)	60 °C	20 a 30 (psi)	-/-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Gás O <sub>2</sub> ; Vibração; Tamponantes.	Shwayder (1972)
Ácido acético glacial	10:1 (peso)	118 °C	-	24h/100%	-	Macinnis e Vanderpool (1976)
Ácido clorídrico	0,05 a 4 (mol/L)	85 °C	-	3h/93%	Peróxido de hidrogênio; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Agitação.	Farrell, Anderson e Walton (1985)
Hidróxido de sódio	3 (mol/L)	140 °C	120 (psig)	24h/90%	Gás O <sub>2</sub>	Kinstle e Magdics (2002)
						<b>Artigos</b>
Hidróxido de sódio	-	200 °C	8 (bar)	3h/85 a 90%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Amônia; Ácido Acético	Luo <i>et al.</i> (2003)
Solvente D2EHPA	20% em querosene	25 °C	-	-/96%	Ácido sulfúrico	Kongolo <i>et al.</i> (2003)
Ácido acético	5,3 (mol/L)	60 °C	5 (bar)	288h/100%	Gás O <sub>2</sub>	Edtmaier <i>et al.</i> (2005)
Ácido nítrico	0,5 (mol/L)	25 °C	-	2h/91,5%	Vibração	Gürmen e Friedrich (2004)
Ácido nítrico	0,5 (mol/L)	25 °C	-	2h/97%	Soda Cáustica; Agitação; H <sub>2</sub>	Gürmen, Friedrich e Stopić (2004)
Ácido clorídrico	6 (mol/L)	110 °C	-	24h/-	Moagem	Kojima <i>et al.</i> (2005)
Água régia	100%	100 °C	-	1h/99,97%	Amoníaco 11,2 mol/L	Lee <i>et al.</i> (2011)
Ácido sulfúrico	9 (mol/L)	60 °C	-	12h/95%	Surfactante Triton X-100; Sulfato de amônia; Agitação.	Zhang <i>et al.</i> (2016)
Hidróxido de sódio	-	25 °C	-	2h/99,2%	Moinho de bolas; H <sub>2</sub> O.	Lee, Kim e Kim (2017)
Hidrocloreto de lisina	12,5 (mol/L)	25 °C	-	-/87%	Ácido clorídrico; Centrifugação; Ultrasom; Calcinação.	Makino <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Os autores (2019).

No experimento de Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015), utilizou-se um mecanismo que permitiu a elevação da temperatura para 80 °C, com bombeamento do eletrólito, utilizando um tanque de decantação. A figura 11 apresenta um esquema

do dispositivo, que foi montado com um cesto para moagem interna (princípio do moinho de bolas) e processou a sucata por eletrólise, durante 24 horas. O eixo central e o cesto do mecanismo funcionaram como eletrodos.

Figura 11 - Representação esquemática do projeto do dispositivo de remoção da fase de ligação



Fonte: Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015).

O experimento apresentou recursos hidrotérmico, eletrolítico e mecânico, exemplificando a possibilidade de interação entre os vários processos analisados neste estudo.

A maioria das publicações apresentou inventos ou experiências voltadas à eletrólise aquosa. Poucos autores (16,6%) trabalharam com a eletrólise ígnea, utilizando a fusão de sais como hidróxido de sódio (KAMIMOTO *et al.*, 2015) ou cloreto de sódio (NIE; XI, 2016).

O quadro 3 apresenta os parâmetros utilizados nos processos de eletrólises analisados.

## 6.5 Resultados e discussão

Os processos analisados, a partir dos registros de patentes e artigos publicados, foram abordados de forma isolada, porém o processamento da sucata de metal duro, na maioria dos casos, depende da interligação desses processos e de técnicas auxiliares que os acompanham. A abordagem dos métodos apresentou o reprocessamento dos metais contidos na sucata de metal duro, porém com ênfase nos elementos tungstênio e cobalto, por serem encontrados em maior quantidade nesses materiais.

A análise das publicações revela a possibilidade da obtenção de produtos intermediários ao processo de produção do metal duro, como o pó de carboneto de tungstênio (WC) ou produtos primários, como o pó de trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ), idêntico ao obtido na mineração. Um exemplo da última forma de reciclagem são os métodos que buscam a formação de tungstato de amônio ou paratungstato de amônio (APT), para a obtenção do pó de  $WO_3$ .

Buscando o elevado grau de pureza, na obtenção de  $WO_3$  por meio do APT, também encontramos registros de patentes e artigos que utilizam processos de eletrólise (VANDERPOOL; MCCLINTIC, 1982; NUTZEL; KUHL, 1982; VANDERPOOL; KIM, 1991), de imersão em sais fundidos (LOHSE, 1999), lixiviação (LEE *et al.*, 2011; LUO *et al.*, 2003; XU *et al.*, 2019) e oxidação (PEE *et al.*, 2015).

Os produtos, oriundos do processamento da sucata, passaram por várias análises laboratoriais. Alguns trabalhos apresentaram um ciclo completo de reciclagem, onde os produtos obtidos foram submetidos aos processos de fabricação do metal duro (MAKINO *et al.*, 2018). Os testes de usinagem, com o material reciclado, foram bem sucedidos.

Quadro 3 – Parâmetros utilizados nos processos de eletrólise

Eletrólito	Ânodo	Cátodo	Tensão corrente	Recursos auxiliares	Tempo	Referência
						<b>Patentes</b>
Ácido nítrico (10%)	WC-Co (barra)	W (barra)	10 V 6 A	Calcinação	-	Kobayakawa (1979)
Hidróxido de amônio (2 a 15%)	WC-Co (barra)	Aço inoxidável (tela)	7,5 V 35 A	Nitrato de amônio (10 a 30%)	3 h	Vanderpool e McClintic (1982)
Ácido nítrico (5 a 15%)	WC-Co (barra)	Grafite (placa)	12 V 2 a 10 A por Kg	Calcinação; NaOH (33%); Ácido clorídrico (33%).	6 h	Nutzell e Kuhl (1982)
Hidróxido de sódio (10%)	WC-Co (peça)	Aço inoxidável (tela)	7 a 8 V, 18 A	Aquecimento (90 a 100 °C)	1 h	Vanderpool (1983)
Hidróxido de amônio (28%) e cloreto de amônio (10%)	WC-Co (peças)	Platina (folha)	1 a 20 V 1 a 30 A	Calcinação	3 h	Vanderpool e Kim (1991)
Ácido clorídrico (1 mol/L)	WC-Co (blocos)	Aço inoxidável (chapa)	0,6 V -	Ácido cítrico 40 g/litro	24 h	Lin, Lin e Lee (1995)
Ácido clorídrico -	WC-Co (blocos)	Titânio Cobre Alumínio (placa)	-	Ultrassom; Rolo magnético; Moinho de bolas; Evaporador.	20 min.	Yang, Xiong e Sumi (2011)
Sais fundidos NaCl-CaCl <sub>2</sub>	WC-Co (placa)	Titânio Grafite (placa)	1 a 10 V 1 A/cm <sup>2</sup>	Argônio; Oxigênio; Decapagem; Lavagem; Filtração;	8 h	Nie e Xi (2016)
						<b>Artigos</b>
Ácido clorídrico (1 a 7 mol/L)	Pb-8% Sb (placa)	Aço inoxidável Alumínio (chapa)	1 a 7 V 0,4 A/cm <sup>2</sup>	Pasta de hidróxido de cobalto; Bombeamento.	6 h	Sharma <i>et al.</i> (2005)
Ácido clorídrico (1 a 7 mol/L)	Titânio (barra)	Titânio (placas)	0,6 V -	Moagem e eletrólise a quente; Bombeamento do eletrólito; Tanque externo.	36 h	Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015)
Ácido clorídrico (1 mol/L) Ácido cítrico (0,1 mol/L) Solução com 22 g/L de cobalto	Nióbio platinado	Aço inoxidável	0,05 a 0,3 V 0,25 A/cm <sup>2</sup>	Eletrodeposição pulsada de cobalto; Bombeamento.	24 h	Moradi <i>et al.</i> (2015)
Sais fundidos de hidróxido de sódio	WC-Co (pó) Cesto de níquel	Platina (bobina)	0,4 a 0,7 V 0,2 A/cm <sup>2</sup>	Argônio	24 h	Kamimoto <i>et al.</i> (2015)

Fonte: Os autores (2019).

O pó de metal reciclado apresentou elevado grau de pureza, com um alto potencial de reutilização (WONGSISA; SRICHANDR; POOLTHONG, 2015). Tais experimentos comprovam a importância da reciclagem no atual contexto mundial de produção industrial.

A variação da matéria reciclada exige diferentes métodos de reprocessamento. Cada processo tem suas características, com determinadas vantagens, mas também etapas a serem otimizadas. O ponto em comum é a separação dos elementos aglutinantes dos grãos duros, para posterior recuperação dos mesmos.

Alguns autores analisaram as matérias-primas do início ao fim do processamento, por meio de difração de raios X e microscopia de varredura eletrônica, chegando a reprocessar o pó, produzindo novas peças e colocando-as em operação. Os resultados obtidos foram excelentes, comprovando a importância dos processos de reciclagem das ferramentas de corte para usinagem, um dos processos mais utilizados no mundo para a confecção de componentes mecânicos.

Para fins industriais, os processos de reciclagem não podem ser apenas de possível execução, mas devem levar em consideração diversos fatores como a eficiência energética, pureza dos produtos obtidos, custos de operação e manutenção, riscos de acidentes, saúde do trabalhador e impacto ambiental. Como negócio, vislumbra-se a maior capacidade de comercialização dos produtos reciclados e uma estreita relação com o ciclo produtivo do metal duro.

## 7 Desafios atuais e tendências futuras

Os processos de reciclagem estão sendo estudados por diversos pesquisadores, buscando soluções que causem menor impacto ambiental, oportunizem ambientes de trabalho mais seguros e saudáveis, redução no consumo energético, possuindo viabilidade técnica e econômica. Este estudo alinha-se a essa corrente, na análise de possíveis caminhos para a recuperação dos componentes do metal duro, especialmente tungstênio. Foram analisados diversos métodos de reciclagem diretos, indiretos e semidiretos.

Conclui-se que a maioria dos processos analisados apresenta bons resultados de transformação, porém os atuais desafios no campo da reciclagem do metal duro apontam para a necessidade de aprimoramentos para a reciclagem em larga escala, com fins industriais. Os métodos que apresentaram grande capacidade de reciclagem, ainda possuem elevado custo e baixo grau de pureza dos materiais processados, já aqueles que apresentam a obtenção de materiais com alto grau de pureza, apresentam várias etapas de processamento e custo mais elevado. Dentre os

processos estudados, destaca-se a obtenção do tungstênio, por meio do paratungstato de amônio (APT), por apresentar uma boa relação de custo-benefício, com elevado grau de pureza, dentro da capacidade de reprocessamento atual.

Num futuro próximo, os processos tendem a tornarem-se mais eficientes, considerando-se os aspectos de consumo energético, qualidade do pó obtido, custos operacionais, ambiente de trabalho, impacto ambiental, capacidade produtiva e comercialização dos produtos reciclados. Vislumbra-se uma estreita relação das tecnologias e produtos utilizados no ciclo produtivo do metal duro, com os futuros métodos de reciclagem.

Por fim, o estudo realizado buscou elucidar as tendências e características dos processos mais patenteados e pesquisados nas últimas décadas, encontrando diversos parâmetros utilizados, buscando evidenciar tais informações. As publicações analisadas apontam para a estimativa de que a sucata à base de tungstênio continuará sendo uma fonte cada vez mais importante de matéria-prima para a produção mundial do metal duro.

## Referências

ARUMUGAVELU, J. **Process for recycling of tungsten carbide alloy**. Depositante: Jayakannan Arumugavelu. US20120251416A1. Depósito: 7 Dec. 2010. Concessão: 4 Oct. 2012. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/49/3a/a6/878343d3d9b950/US20120251416A1.pdf>. Acesso em: 3 out. 2019.

AVERY, H. S. **Process of preparing tungstic oxide from sintered masses containing tungsten carbide**. Depositante: American Brake Shoe Co. US2704240A. Depósito: 23 Oct. 1951. Concessão: 15 Mar. 1955. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/07/d1/ed/2e8c7df9fd13d0/US2704240.pdf>. Acesso em: 8 set. 2019.

CHENEY, R. F.; BANSAL, A. **Method of recovering metal carbides**. Depositante: GTE Products Corp. US4466945A. Depósito: 8 Aug. 1983. Concessão: 21 Aug. 1984. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/6b/ee/fc/fc054067af160b/US4466945.pdf>. Acesso em: 10 set. 2019.

DINIZ, A. E.; MARCONDES, F. C.; COPPINI, N. L. **Tecnologia da usinagem dos materiais**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2001.

EDTMAIER, C. *et al.* Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching. **Hydrometallurgy**, v. 76, n. 1-2, p. 63-

- 71, 2005. DOI: 10.1016 / j.hydromet.2004.09.002.
- FARRELL, G.; ANDERSON, D. M.; WALTON, M. E. **Tungsten recovery from carbides**. Depositante: Interlox Chemicals Ltd. US4533527A. Depósito: 17 Aug. 1983. Concessão: 6 Aug. 1985. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/15/cf/7b/ce763b3560d631/US4533527.pdf>. Acesso em: 22 set. 2019.
- GU, W. *et al.* Thermal oxidation behavior of WC–Co hard metal machining tool tip scraps. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, n. 6, p. 1250-1256, 2012. DOI: 10.1016 / j.jmatprotec.2012.01.009.
- GÜRMESEN, S.; FRIEDRICH, B. Recovery of cobalt powder and tungsten carbide from cemented carbide scrap-Part I: Kinetics of cobalt acid leaching. **Erzmetall World of Metallurgy**, v. 57, p. 143-147, 2004.
- GÜRMESEN, S.; FRIEDRICH, B.; STOPIĆ, S. Recovery of cobalt and WC from cemented carbide scrap-Part II: Recovery of submicron cobalt powder from the leach solution. **Erzmetall World of Metallurgy**, v. 57, p. 341-346, 2004.
- HARTLINE III, A. G.; CAMPBELL, J. A.; MAGEL, T. T. **Process for reclaiming cemented metal carbide**. Depositante: Allegheny Ludlum Industries Inc. US3953194A. Depósito: 20 June 1975. Concessão: 27 Apr. 1976. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/66/96/ed/ac35dd50f7d832/US3953194.pdf>. Acesso em: 20 out. 2019.
- HYPERION MATERIALS & TECHNOLOGIES. **A ciência da reciclagem de carboneto de tungstênio**. 2016. Disponível em: <http://www.hyperion.sandvik.com/pt-br/tecnologia/programadereciclagem-de-metal-duro/ciencia-da-reciclagem/>. Acesso em: 17 mar. 2019.
- INTERNATIONAL TUNGSTEN INDUSTRY ASSOCIATION. **Informações sobre tungstênio**: fontes, propriedades e usos. 2011. Disponível em: <http://www.itia.info/mining-beneficiation.html>. Acesso em: 3 mar. 2019.
- JOSEPH, T. G. **Method of recovering hard metal carbides from sintered masses**. Depositante: Trapp George Joseph. US2485175A. Depósito: 3 June 1946. Concessão: 18 Oct. 1949. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0c/9a/2d/8237960e366334/US2485175.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2019.
- KAMIMOTO, Y. *et al.* Electrochemical leaching of tungsten from hard metal alloy using molten sodium hydroxide. **Materials Transactions**, v. 56, n. 5, p. 733-737, 2015. DOI: 10.2320 / matertrans.M2014316.
- KIM, S.; SEO, B.; SON, S. Dissolution behavior of cobalt from WC–Co hard metal scraps by oxidation and wet milling process. **Hydrometallurgy**, v. 143, p. 28-33, 2014. DOI: 10.1016 / j.hydromet.2014.01.004.
- KINSTLE, G. P.; MAGDICS, A. T. **Process for recovering the carbide metal from metal carbide scrap**. Depositante: OM Group Inc. US6395241B1. Depósito: 3 Nov. 2000. Concessão: 28 May 2002. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/8b/89/1b/f8c99df2cc38a4/US6395241.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2019.
- KOBAYAKAWA, Y. **Method of recovering the component metals from sintered metal carbides**. Depositante: Toho Kinzoku Co Ltd. US4140597A. Depósito: 27 Oct. 1977. Concessão: 20 Feb. 1979. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/e9/37/86/29b81f52248aba/US4140597.pdf>. Acesso em: 10 set. 2019.
- KOJIMA, T. *et al.* Recycling process of WC-Co cermets by hydrothermal treatment. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 19, p. 5167-5172, 2005. DOI: 10.1007 / s10853-005-4407-0.
- KONGOLO, K. *et al.* Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 12, p. 1371-1374, 2003. DOI: 10.1016 / j.mineng.2003.09.001.
- KROOK, J.; BAAS, L. Getting serious about mining the technosphere: a review of recent landfill mining and urban mining research. **Journal of Cleaner Production**, v. 55, p. 1-9, 2013.
- LASSNER, E.; SCHUBERT, W. **Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds**. Vienna: University of Technology, 1999. p. 124-125.
- LEE, G.; KWON, H.; HA, G. Oxidation behavior of WC-Co hardmetal. **Journal of Korean Powder Metallurgy Institute**, v. 11, p. 111-117, 2004.
- LEE, J. *et al.* Recycling of WC–Co hardmetal sludge by a new hydrometallurgical route. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 29, n. 3, p. 365-371, 2011. DOI: 10.1016 / j.ijrmhm.2011.01.003.
- LEE, J.; KIM, S.; KIM, B. A new recycling process for tungsten carbide soft scrap that employs a mechanochemical reaction with sodium hydroxide. **Metals**, v. 7, n. 7, p. 230, 2017. DOI: 10.3390 / met7070230.

- LIN, J.; LIN, J.; LEE, S. **Process for recovering tungsten carbide from cemented tungsten carbide scraps by selective electrolysis**. Depositante: National Science Council. US5384016A. Depósito: 10 Nov. 1993. Concessão: 24 Jan. 1995. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/c5/fc/9f/a03fdc4bfcc5c1/US5384016.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2019.
- LOHSE, M. **Sodium tungstate preparation process**. Depositante: Starck HC GmbH e Co KG. US5993756A. Depósito: 3 June 1996. Concessão: 30 Nov. 1999. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/80/19/44/e9361717a878a9/US5993756.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2019.
- LUO, L. *et al.* A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 7, p. 665-670, 2003. DOI: 10.1016 / S0892-6875 (03) 00103-1.
- MACINNIS, M. B.; VANDERPOOL, C. D. **Process for the reclamation of uncemented tungsten carbide powders**. Depositante: GTE Sylvania Inc. US3947555A. Depósito: 23 Oct. 1973. Concessão: 30 Mar. 1976. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/1d/85/15/240cb4b205b2d9/US3947555.pdf>. Acesso em: 30 set. 2019.
- MACINNIS, M. B.; VANDERPOOL, C. D.; BOYER, C. W. **Process for recovering tungsten from tungsten carbides containing an iron group of metals**. Depositante: GTE Sylvania Inc. US3887680A. Depósito: 23 Oct. 1973. Concessão: 3 July 1975. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/5e/68/dd/1c7a9719457301/US3887680.pdf>. Acesso em: 28 set. 2019.
- MAKINO, T. *et al.* Recovery and recycling of tungsten by alkaline leaching of scrap and charged amino group assisted precipitation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 3, p. 4246-4252, 2018. DOI: 10.1021 / acssuschemeng.7b04689.
- MARCONDES, F. C. **A história do metal duro**. São Paulo: Unidas, 1990.
- MARTIN, B. E.; RITSKO, J. E.; ACLA, H. L. **Process for removing tungsten from cemented tungsten carbide**. Depositante: GTE Products Corp. US4255397A. Depósito: 21 Dec. 1979. Concessão: 10 Mar. 1981. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0c/3b/e1/ab089d6965374a/US4255397.pdf>. Acesso em: 12 set. 2019.
- MENASHI, J.; RAPPAS, A. S.; DOUGLAS, D. A. **Vanadium recovery from scrap alloys**. Depositante: Cabot Corp. US4298582A. Depósito: 15 Apr. 1980. Concessão: 3 Nov. 1981. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/5c/c0/76/6c35f9cbbf9c1f/US4298582.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2019.
- MOOR, T. E. **Process of separating hard constituents from sintered hard metals**. Depositante: Powderloys Ltd. US2407752A. Depósito: 5 Sept. 1945. Concessão: 17 Sept. 1946. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/c0/de/20/0f705be16e4821/US2407752.pdf>. Acesso em: 22 set. 2019.
- MORADI, E. H. *et al.* Pulse electrodeposition as a new approach in electrowinning of high purity cobalt from WC-Co scraps: part I: the effect of frequency and duty cycle. **Minerals Engineering**, v. 77, p. 10-16, 2015. DOI: 10.1016 / j.mineng.2015.02.012.
- NIE, Z.; XI, X. **Process for recycling waste carbide**. Depositante: Beijing University of Technology. US20160208398A1. Depósito: 30 July 2014. Concessão: 21 July 2016. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/e9/5d/2d/e3e73d76e47eb9/US10519556.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2019.
- NUTZEL, H. G.; KUHLE, R. **Process for decomposing hard metal scrap**. Depositante: SKF Industrial Trading and Development Co BV. US4349423A. Depósito: 14 May 1979. Concessão: 14 Sept. 1982. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/82/e3/bf/f5f33f783df6a0/US4349423.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2019.
- PEE, J. *et al.* Extraction factor of tungsten sources from tungsten scraps by zinc decomposition process. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 60, n. 2, p. 1311-1314, 2015. DOI: 10.1515 / amm-2015-0120.
- PINTO, D. F. **A terceira dimensão**: Minas da Panasqueira. 2012. Disponível em: <http://portugalfotografiaaerea.blogspot.com/2012/06/minas-da-panasqueira.html>. Acesso em: 27 fev. 2019.
- QUATRINI, L. R. **Process for recovering tungsten from cemented tungsten carbide**. Depositante: GTE Products Corp. US4256708A. Depósito: 26 Dec. 1979. Concessão: 17 Mar. 1981. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ee/9c/cd/330f9bd87c6b11/US4256708.pdf>. Acesso em: 21 set. 2019.
- RINTARO, T.; TAKEHIKO, Y. **Method of chemically disintegrating and pulverizing solid material**. Depositante: Takahashi Rintaro, Yuize Takehiko. US2848313A. Depósito: 23 Aug. 1955. Concessão:

- 19 Aug. 1958. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0b/4b/1c/57e3527bb82031/US2848313.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2019.
- SANDS, R. L.; SHAKESPEARE, C. R. **Powder metallurgy: practice and applications**. Oxford: Newnes, 1966.
- SANDVIK COROMANT. **A reciclagem é sustentável e lucrativa**. 2018. Disponível em: <https://www.sandvik.coromant.com/pt-pt/services/sustainability/pages/recycling.aspx>. Acesso em: 17 mar. 2019.
- SECO, T. **Metal duro: treinamento seco**. São Paulo: Elanders, 1990.
- SEEGOPPAUL, P.; GAO, L. **Method of forming nanograin tungsten carbide and recycling tungsten carbide**. Depositante: Umicore NV AS. US6524366B1. Depósito: 22 Sept. 2000. Concessão: 25 Feb. 2003. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/56/22/d7/1a89f0539ae6e6/US6524366.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2019.
- SEEGOPPAUL, P.; WU, L. **Reclamation process for tungsten carbide and tungsten-based materials**. Depositante: Nanodyne Inc. US5613998A. Depósito: 25 May 1995. Concessão: 25 Mar. 1997. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ad/f9/24/4f95dfffa082dd/US5613998.pdf>. Acesso em: 12 set. 2019.
- SEO, B.; KIM, S. Cobalt extraction from tungsten carbide-cobalt (WC-Co) hard metal scraps using malic acid. **International Journal of Mineral Processing**, v. 151, p. 1-7, 2016. DOI: 10.1016 / j.minpro.2016.04.002.
- SHARMA, I. G. *et al.* Electrowinning of cobalt from sulphate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 80, n. 1-2, p. 132-138, 2005. DOI: 10.1016 / j.hydromet.2005.08.003.
- SHEMI, A. *et al.* Recycling of tungsten carbide scrap metal: a review of recycling methods and future prospects. **Minerals Engineering**, v. 122, p. 195-205, 2018. DOI: 10.1016 / j.mineng.2018.03.036.
- SHWAYDER, W. M. **Method of disintegrating sintered hard carbide masses**. Depositante: Warren M. Shwayder. US3438730A. Depósito: 14 Nov. 1966. Concessão: 15 Apr. 1969. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/46/c1/c2/2728a4bcfac979/US3438730.pdf>. Acesso em: 2 out. 2019.
- SHWAYDER, W. M. **Process for recovering refractory carbide particles from pieces of cemented carbides**. Depositante: Warren M. Shwayder. US3635674A. Depósito: 12 Mar. 1969. Concessão: 18 Jan. 1972. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/9d/ca/55/edfc366b19f3be/US3635674.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2019.
- SUMITOMO ELETRIC INDUSTRIES. **Reciclagem de ferramentas de metal duro**. 2015. Disponível em: <http://www.sumitool.com/br/csr/recycling-of-carbide-tools/>. Acesso em: 27 fev. 2019.
- SUMITOMO ELETRIC INDUSTRIES. **Refino eficiente do tungstênio**. 2013. Disponível em: <http://www.sumitool.com/br/csr/recycling-of-carbide-tools/necessary.html>. Acesso em: 27 fev. 2019.
- TORRES, C. S.; SCHAEFFER, L. Sinterização do composto metal duro WC-Co. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, 2009.
- VANDERPOOL, C. D. **Electrolytic disintegration of sintered metal carbides**. Depositante: GTE Products Corp. US4385972A. Depósito: 18 Dec. 1981. Concessão: 31 May 1983. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/fb/c4/fd/61a72f1fa39d67/US4385972.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2019.
- VANDERPOOL, C. D.; KIM, T. K. **Electrolytic method for producing ammonium paratungstate from cemented tungsten carbide**. Depositante: GTE Products Corp. US5021133A. Depósito: 4 Apr. 1990. Concessão: 4 June 1991. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/f7/ae/70/8bad0506500237/US5021133.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2019.
- VANDERPOOL, C. D.; MCCLINTIC, R. P. **Recovery of tungsten from heavy metal alloys**. Depositante: GTE Products Corp. US4338126A. Depósito: 9 June 1980. Concessão: 6 July 1982. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/28/a8/a0/d18dcfb83a454f/US4338126.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2019.
- VENKATESWARAN, S. *et al.* W-scrap recycling by the melt bath technique. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 14, n. 4, p. 263-270, 1996. DOI: 10.1016 / 0263-4368 (95) 00055-0.
- WONGSISA, S.; SRICHANDR, P.; POOLTHONG, N. Development of manufacturing technology for direct recycling cemented carbide (WC-Co) tool scraps. **Materials Transactions**, v. 56, n. 1, p. 70-77, 2015. DOI: 10.2320 / matertrans.M2014213.

XAVIER, L. H.; LINS, F. A. E. Mineração urbana de resíduos eletroeletrônicos: uma nova fronteira a explorar no Brasil. **Brasil Mineral**, n. 379, p. 22-26, 2018.

XU, X. *et al.* Leaching of synthetic  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  with ammoniacal ammonium carbonate solution under atmospheric pressure: a fundamental study. **Hydrometallurgy**, v. 184, p. 55-66, 2019. DOI: 10.1016 / j.hydromet.2018.12.026.

YANG, X.; XIONG, J; SUMI, T. **Recycling tungsten carbide**. Depositante: Kohsei Co Ltd.

US20110048968A1. Depósito: 14 Apr. 2010. Concessão: 3 Mar. 2011. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/28/a8/a0/d18dcfb83a454f/US4338126.pdf>. Acesso em: 5 set. 2019.

ZHANG, Y. *et al.* Extraction and separation of tungsten (VI) from aqueous media with Triton X-100-ammonium sulfate-water aqueous two-phase system without any extractant. **Journal of Chromatography A**, v. 1474, p. 40-46, 2016.

