

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DO RIO GRANDE DO SUL**

**VANDERLEI RICARDO GUERRA**

**RECICLAGEM DE METAL DURO: LIXIVIAÇÃO POR SULFATO DE COBRE**

**FARROUPILHA  
2019**

**VANDERLEI RICARDO GUERRA**

**RECICLAGEM DE METAL DURO: LIXIVIAÇÃO POR SULFATO DE COBRE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Tecnologia da Transformação de Materiais.

Orientadora: Dr.<sup>a</sup> Lisiane Trevisan

**FARROUPILHA  
2019**

## CIP - Catalogação na Publicação

G934r

Guerra, Vanderlei Ricardo, 1967-  
Reciclagem de metal duro : lixiviação por sulfato  
de cobre / Vanderlei Ricardo Guerra -- 2019.  
118 f.  
Orientadora: Lisiane Trevisan.

Dissertação (Mestrado) -- (Mestrado profissional  
em Tecnologia e Engenharia de Materiais) - Instituto  
Federal de Educação, Ciência e tecnologia do Rio  
Grande do Sul, Campus Farroupilha, 2019.

1. Metais - Reaproveitamento. 2. Usinagem. 3.  
Resíduos industriais - Lixiviação. I. Trevisan,  
Lisiane, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 621.98-027.33

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária  
Rejane Cristina Job CRB 10/1639

**VANDERLEI RICARDO GUERRA**

**RECICLAGEM DE METAL DURO: LIXIVIAÇÃO POR SULFATO DE COBRE**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Monique Deon - UFRGS

---

Profa. Dra. Elisangela Muncinelli Caldas Barbosa - IFRS

---

Profa. Dra. Daniela Lupinacci Villanova - IFRS

---

Orientador(a): Profa. Dra. Lisiane Trevisan - IFRS

---

Prof. Dr. Edson Francisquetti - IFRS

Apresentado e aprovado em: 07 de outubro de 2019.

Local da defesa: Farroupilha, RS.

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho às pessoas envolvidas nos estudos e práticas de reprocessamento de materiais, que colaboram de forma direta ou indireta, através da reciclagem, para a sustentabilidade do planeta, pensando no futuro de nossas próximas gerações.*

Prof. Me. Vanderlei R. Guerra

## **AGRADECIMENTOS**

### **A Deus**

Pela existência, constante proteção e condução nos meus caminhos.

### **À minha querida esposa, Ivone**

Pelo amor e compreensão, pelos momentos compartilhados, pelo afeto, carinho e por estar ao meu lado, mesmo quando meus pensamentos estiveram focados nesta atividade, nos distanciando de nosso diálogo, nas muitas horas de minha dedicação e envolvimento com a pesquisa.

### **Aos filhos Viviane e Vinícius**

Pelo amor, carinho, compreensão e apoio recebidos.

### **Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul**

Pela condução nos caminhos da pesquisa e conhecimentos compartilhados.

### **À orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dra. Lisiane Trevisan**

Pelo direcionamento e por acreditar no meu potencial.

### **Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS**

Pela oportunidade de pesquisa recebida.

### **À Universidade de Caxias do Sul - UCS**

Às professoras Dr.<sup>a</sup> Nilda Stecanella, Dr.<sup>a</sup> Janaina da Silva Crespo.

Pela atenção e encaminhamentos que possibilitaram a cientificidade dos resultados obtidos nos experimentos.

Aos colegas Me. Rodrigo Antônio Barbieri e Sônia Blanken.

Pelo suporte, apoio e orientação na realização das análises laboratoriais.

### **Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros**

Às colegas Viviane Lovison e Tauane Sudbrack.

Aos colegas Josemar L. Stefens e Genílson Pacheco.

Pelo auxílio na realização das análises laboratoriais.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram e incentivaram esta construção.

**Muito obrigado!**

*Os efeitos da ciência não são simples  
nem para o melhor, nem para o pior.*

*Eles são profundamente ambivalentes.*

*Assim, a ciência é, intrínseca, histórica,  
sociológica e eticamente, complexa.*

*É essa complexidade específica que é  
preciso reconhecer.*

*A ciência tem necessidade não apenas de  
um pensamento apto a considerar a  
complexidade do real, mas desse mesmo  
pensamento para considerar sua própria  
complexidade e a complexidade das  
questões que ela levanta para a  
humanidade.*

**Edgar Morin**

## RESUMO

A reciclagem de metal duro para a recuperação do carboneto de tungstênio e do cobalto é de fundamental importância para a sustentabilidade da produção mundial de ferramentas de corte para usinagem. O baixo rendimento no processamento dos minerais, o impacto ambiental da mineração e os altos custos para a obtenção dos metais, justificam os constantes esforços no sentido da recuperação dos mesmos. O reprocessamento do metal duro tem sido foco de diversas pesquisas, que trazem várias possibilidades para a reciclagem das ferramentas de corte intercambiáveis. São ferramentas que, em sua maioria, não oferecem a possibilidade de acondicionamento ou afiação. A reciclagem com boa relação custo-benefício, olhar para a sustentabilidade e uso racional de recursos, apresenta-se ainda como um desafio. Este estudo apresenta uma nova via para a reciclagem do metal duro dentro do processo de lixiviação, com base na revisão de produções científicas voltadas ao aspecto do reprocessamento do tungstênio e outros metais contidos na sucata de ferramentas de corte. Foram realizados diversos estudos e ensaios buscando alternativas para o reprocessamento dos metais, tendo em vista os aspectos de viabilidade técnica, econômica e de impacto ambiental, que conduziram ao experimento realizado por método semidireto de reciclagem, através do processo de lixiviação, com o uso de soluções aquosas de sulfato de cobre. Os materiais recuperados foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia dispersiva de energia, difração e fluorescência de raios X. Como resultados foram obtidos materiais a partir da decomposição do metal duro, com composições de carboneto de tungstênio em pó e cobalto em solução aquosa. O experimento comprovou a possibilidade da separação entre os elementos aglutinantes e as partículas duras, que compõem o metal duro, utilizando-se materiais e processos simples, de baixo custo e com menores riscos de danos ambientais, quando comparados com a maioria dos processos apresentados na revisão da literatura. Conclui-se que o estudo oferece uma nova possibilidade de processamento para a recuperação de materiais contidos no metal duro, como o carboneto de tungstênio e o cobalto, utilizando o método semidireto de lixiviação por sulfato de cobre, que merece futuras prospecções para sua aplicação industrial.

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

## ABSTRACT

Carbide recycling for the recovery of tungsten carbide and cobalt is of fundamental importance for the sustainability of the worldwide production of machining cutting tools. The low throughput of minerals processing, the environmental impact of mining and the high costs to obtain the metals justify the constant efforts towards their recovery. Carbide recovery has been the focus of several researches, which bring several possibilities for recycling interchangeable cutting tools. They are tools, which for the most part do not offer the possibility of reconditioning or sharpening. Cost-effective recycling, looking at sustainability and rational use of resources is still a challenge. This study presents a new path for carbide recycling within the leaching process, based on the review of scientific productions focused on the reprocessing aspect of tungsten and other metals contained in scrap cutting tools. Several studies and tests were conducted seeking alternatives for the reprocessing of metals, considering the technical feasibility, economic and environmental impact aspects, which led to the experiment, performed by semi-direct recycling method, through the leaching process, using aqueous solutions of copper sulphate. The recovered materials were analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence. As a result, materials were obtained from carbide decomposition, with powdered tungsten carbide compositions and cobalt in liquid phase. The experiment proved the possibility of separating the binder elements and the hard particles that make up the carbide, with simple materials and processes, low cost and lower risks of environmental damage, when compared to most processes presented in the literature review. It is concluded that the study offers a new processing possibility for the recovery of materials contained in the carbide, such as tungsten carbide and cobalt, using the semi-direct copper sulphate leaching method, which deserves future prospects for its industrial application.

**Keywords:** Tungsten Carbide. Cobalt. Cutting tools. Reprocessing. Machining.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Operação de usinagem em torneamento.....	22
Figura 2 – Ferramenta de corte, pós e insertos.....	23
Figura 3 – Composição do metal duro .....	24
Figura 4 – Componentes do resíduo de metal duro .....	25
Figura 5 – Minas na região da Panasqueira, Portugal .....	26
Figura 6 – Mina de cobre e cobalto na República Democrática do Congo.....	28
Figura 7 – Ano e método de reciclagem (linha do tempo) .....	31
Figura 8 – Resíduos de metal duro .....	32
Figura 9 – Processo de imersão em fusão de zinco.....	36
Figura 10 – Desenho esquemático dos sistemas pseudobinários WC-Co.....	38
Figura 11 – Possíveis reações químicas para oxidação da fase WC.....	38
Figura 12 – Oxidação dos insertos em forno elétrico .....	39
Figura 13 – Insertos em processo semidireto de lixiviação .....	41
Figura 14 – Projeto do dispositivo para remoção da fase de ligação .....	45
Figura 15 – Comparação entre insertos reciclados (1) e não reciclados (2) .....	47
Figura 16 – Usinagem com inserto reciclado .....	48
Figura 17 – Difractograma de raios X (ensaio preliminar).....	54
Figura 18 – Análise (DRX) do pó de metal duro antes da sinterização .....	55
Figura 19 – Fragmentos de metal duro .....	57
Figura 20 – Dispositivo de agitação .....	59
Figura 21 – Processo de coleta do pó.....	60
Figura 22 – Análise MEV-EDS.....	61
Figura 23 – Pontos de mapeamento MEV-EDS (amostra n. 2).....	62
Figura 24 – Pontos de mapeamento MEV-EDS (amostras n. 6 e 10).....	62
Figura 25 – Análise DRX (Preparação das amostras).....	63
Figura 26 – Análise DRX (Leitura).....	63
Figura 27 – Análise FRX (Pó).....	64
Figura 28 – Análise FRX (Líquido) .....	64
Figura 29 – Aspectos macroscópicos.....	65
Figura 30 – Reações com cobalto.....	66

Figura 31 – Possível reação entre sulfato de cobre e cobalto.....	66
Figura 32 – Eritrita.....	66
Figura 33 – Resultados FRX para sucata de metal duro (sólido) .....	70
Figura 34 – Mapas dos elementos MEV-EDS (amostra n. 2) .....	71
Figura 35 – Mapas dos elementos MEV-EDS (amostra n. 6) .....	71
Figura 36 – Mapas dos elementos MEV-EDS (amostra n. 10) .....	71
Figura 37 – Espectro MEV-EDS, soma de mapas (amostra n. 2) .....	72
Figura 38 – Espectro MEV-EDS, soma de mapas (amostra n. 6) .....	72
Figura 39 – Espectro MEV-EDS, soma de mapas (amostra n. 10) .....	72
Figura 40 – Análise (DRX) do pó de metal duro (WC-10%Co).....	74
Figura 41 – Difratoograma de fases (amostra n. 2).....	75
Figura 42 – Difratoograma de fases (amostra n. 6).....	75
Figura 43 – Difratoograma de fases (amostra n. 10).....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Patentes por processo de reciclagem e década do registro. ....	29
Tabela 2 – Artigos por processo de reciclagem e década de publicação. ....	31
Tabela 3 – Classificação de patentes e artigos por processo de reciclagem.....	31
Tabela 4 – Pó coletado nas amostras. ....	67
Tabela 5 – Resultados FRX da fase líquida.....	68
Tabela 6 – Resultados FRX do pó.....	69
Tabela 7 – Elementos geralmente encontrados no metal duro comercial .....	69
Tabela 8 – Resultados FRX para sucata de metal duro (pó) .....	69
Tabela 9 – Resultados dos espectros MEV-EDS.....	73
Tabela 10 – Custos da produção do pó para a amostra n. 6.....	78

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Oxidações térmicas realizadas em fornos de leito estático e rotativos...	39
Quadro 2 – Parâmetros utilizados nos processos de lixiviação.....	42
Quadro 3 – Parâmetros utilizados nos processos de eletrólise.....	44
Quadro 4 – Organização das soluções por amostra .....	58
Quadro 5 – Leituras de pH das amostras de n. 1 a 12.....	60
Quadro 6 – Dados obtidos no experimento de lixiviação por sulfato de cobre.....	77

## LISTA DE SIGLAS

ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APT -	Paratungstato de amônio
CVD -	Deposição química de vapor
DRX -	Difração de raios X
EDS -	Espectroscopia por dispersão em energia
FRX -	Fluorescência de raios X
FISPQ -	Ficha de informações de segurança de produtos químicos
ICDD -	Centro Internacional de Dados de Difração
INPI -	Instituto Nacional da Propriedade da Indústria
ISO -	Organização Internacional para Padronização
ITIA -	Associação Internacional da Indústria do Tungstênio
JCPDS -	Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó
MEV -	Microscopia eletrônica de varredura
NBR -	Norma brasileira regulamentada
PVD -	Deposição física de vapor

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA.....	18
1.2 OBJETIVOS .....	19
<b>1.2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>19</b>
<b>1.2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>19</b>
1.3 ABRANGÊNCIA E LIMITES DO TRABALHO .....	20
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>21</b>
2.1 METAL DURO.....	22
<b>2.1.1 Tungstênio</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1.2 Cobalto</b> .....	<b>27</b>
2.2 HISTÓRICO DE PATENTES E ARTIGOS .....	29
2.3 RESÍDUOS PARA RECICLAGEM .....	32
2.4 MÉTODOS DE RECICLAGEM .....	33
<b>2.4.1 Imersão em fusão de zinco</b> .....	<b>34</b>
<b>2.4.2 Oxidação térmica</b> .....	<b>37</b>
<b>2.4.3 Lixiviação</b> .....	<b>40</b>
<b>2.4.4 Eletrólise</b> .....	<b>43</b>
<b>2.4.5 Síntese dos métodos de reciclagem</b> .....	<b>46</b>
2.5 ANÁLISES LABORATORIAIS.....	50
<b>2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	<b>50</b>
<b>2.5.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</b> .....	<b>50</b>
<b>2.5.3 Fluorescência de raios X (FRX)</b> .....	<b>51</b>
<b>2.5.4 Difração de raios X (DRX)</b> .....	<b>51</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
3.1 MÉTODO DE RECICLAGEM.....	54
3.2 MATERIAL PARA REPROCESSAMENTO.....	56
3.3 SOLUÇÕES PARA LIXIVIAÇÃO.....	57

3.4 PLANEJAMENTO .....	58
3.5 FASE EXPERIMENTAL .....	59
3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	61
<b>4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....</b>	<b>65</b>
4.1 ASPECTOS MACROSCÓPICOS .....	65
4.2 ELEMENTOS PRESENTES NA FASE LÍQUIDA .....	68
4.3 ELEMENTOS PRESENTES NO PÓ .....	68
<b>4.3.1 Análise por fluorescência de raios X.....</b>	<b>68</b>
<b>4.3.2 Análise por microscopia de varredura eletrônica .....</b>	<b>70</b>
<b>4.3.3 Análise por difração de raios X.....</b>	<b>74</b>
4.4 DADOS OBTIDOS NO EXPERIMENTO .....	77
4.5 ESTIMATIVA DE CUSTOS .....	78
4.6 ASPECTOS AMBIENTAIS E DE SEGURANÇA .....	79
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>81</b>
5.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO .....	82
5.2 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS.....	83
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>84</b>
<b>APÊNDICE A - ENSAIOS PRELIMINARES AO EXPERIMENTO.....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE B – RELATÓRIOS DAS ANÁLISES DE DRX.....</b>	<b>107</b>

## 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 a suas qualidades de resistência mecânica e ao desgaste. Porém, estes 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 e POOLTHONG, 2015).

Tendo em vista o risco de escassez da oferta destes e de outros metais raros, a obtenção de produtos residuais a partir de tecnologias para o reprocessamento de sucatas de metal duro, tornou-se uma alternativa de interesse mundial (XAVIER e LINS, 2018). No âmbito da reciclagem, pesquisadores já estudam a possibilidade de resgate de metais em aterros e depósitos de resíduos industriais, de onde surge o termo “mineração urbana” (KROOK e BAAS, 2013, p. 2), para a reciclagem de fluxos anuais de resíduos.

O quadro atual da 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, o futuro da reciclagem exigirá o aperfeiçoamento dos métodos atuais, bem como o possível desenvolvimento de novas tecnologias, com ênfase nos aspectos de custo de conversão, consumo de energia, pureza dos metais, ambiente de trabalho e impacto ambiental, para recuperação destes componentes valiosos.

A variação nas características da sucata determina a necessidade de diferentes técnicas de processamento correspondentes à origem da mesma.

Os resíduos podem ser encontrados na forma de pó ou lodo, quando obtidos nos processos de fabricação, afiação e acondicionamento das ferramentas de metal duro; ou peças inteiras como: insertos, brocas, fresas e outras ferramentas de maior porte (LEE, KWON e HA, 2004).

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 aglutinantes (ferro, níquel e cobalto), como ligantes para o carboneto de tungstênio. Durante o processo de sinterização, estes

metais unem-se com as partículas de carboneto de tungstênio, sendo muito difícil removê-los posteriormente.

A remoção da ligação é possível através de processos físicos, químicos, eletroquímicos, térmicos, ácidos, alcalinos e eletrolíticos, ou uma combinação destes meios. Com o crescimento da produção mundial de metal duro na primeira metade da década de 1940, alavancada especialmente pelo desenvolvimento industrial voltado da segunda grande guerra, surgiram estudos e registros de patentes.

O histórico das patentes registradas e dos artigos científicos publicados, envolve várias vertentes de estudos, nos quais são encontrados muitos processos com a finalidade de recuperação dos metais nobres contidos no metal duro. A diversidade dos métodos propostos para a reciclagem reforça a importância do reprocessamento dos metais, que compõem a maioria das ferramentas de corte utilizadas atualmente.

A partir da revisão destes métodos, por meio do estudo das patentes e artigos, foram elaborados diversos experimentos com o objetivo de obter melhorias nos processos de reciclagem.

Depois da realização de alguns experimentos, em que reações químicas com o uso de soluções de sulfato de cobre apresentaram bons resultados na obtenção de metais a partir da sucata de insertos intercambiáveis de metal duro, definiu-se a lixiviação como rota de estudo.

## 1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

A reciclagem de metal duro, com fins de recuperação do carboneto de tungstênio, impacta diretamente na sustentabilidade da produção mundial de ferramentas intercambiáveis de usinagem, pois a maioria das ferramentas não oferece a possibilidade de condicionamento por questões técnicas, como precisão dimensional, qualidade de superfície e remoção das camadas de maior dureza.

O processamento dos minérios apresenta baixo rendimento, causa prejuízos ambientais e tem custo elevado. São necessárias várias toneladas de terra minerada para produzir a mesma quantidade de tungstênio, obtida ao reciclar apenas alguns quilogramas de sucata de metal duro (SANDVICK, 2016).

O surgimento de minas com extensa ocupação territorial nos locais da exploração dos minérios volframita e sheelita, chama a atenção de pesquisadores

quanto ao uso dos recursos naturais e o impacto ambiental gerado pela atividade da mineração.

A recuperação do metal duro tem sido tema de diversas pesquisas na área da metalurgia, publicadas nas últimas décadas. São estudos que apresentam diferentes possibilidades para a reciclagem das ferramentas de corte intercambiáveis descartadas após a usinagem mecânica, porém poucos processos foram utilizados em escala industrial.

Justificam-se assim os esforços de diversos pesquisadores, no estudo de diferentes vias para o reprocessamento dos metais contidos nas ferramentas de corte de usinagem, buscando um reprocessamento mais limpo e com menor custo.

## 1.2 OBJETIVOS

Este estudo prospecta possíveis contribuições para a reciclagem do metal duro, visando apresentar uma nova proposta para o reprocessamento dos materiais contidos na sucata deste material, disponível em grande quantidade na indústria mundial da usinagem.

### 1.2.1 Objetivo geral

Apresentar um novo processo para a reciclagem do metal duro, elaborado a partir da revisão teórica, de experimentos e ensaios laboratoriais, que comprovem sua possibilidade de aplicação, dentro de uma perspectiva de sustentabilidade no uso dos recursos naturais, obtenção e beneficiamento dos materiais contidos nas ferramentas de corte para usinagem, compostos principalmente por carboneto de tungstênio (WC) e o cobalto (Co).

### 1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Buscar alternativas para realização da reciclagem por meio de estudos e revisão da literatura;
- ✓ Realizar ensaios práticos baseados no estudo da reciclagem, com a proposta de melhoria de processo, a partir de possibilidades apontadas pela revisão teórica;
- ✓ Prospectar, através do experimento e análises laboratoriais, a possibilidade de aplicação de uma nova via para a reciclagem do metal

duro, utilizando o método de lixiviação, por meio de soluções aquosas de sulfato de cobre, que tenha potencial para o desenvolvimento industrial desta área da metalurgia;

- ✓ Apresentar o detalhamento e resultados obtidos no processo abordado, considerando a racionalização dos recursos naturais, dentro de uma perspectiva de sustentabilidade, para o reprocessamento de carboneto de tungstênio e cobalto, principais componentes do metal duro.

### 1.3 ABRANGÊNCIA E LIMITES DO TRABALHO

A pesquisa apresentada direciona-se ao reprocessamento dos metais contidos nas ferramentas de corte fabricadas de metal duro, após seu descarte. De modo especial ao rompimento da ligação entre os elementos aglutinantes como o cobalto e os elementos aglutinados, como o carboneto de tungstênio, por meio de lixiviação, utilizando-se soluções de sulfato de cobre.

O processo apresentado limita-se à condição de separação dos materiais e projeção de possíveis aplicações dos mesmos, sem, no entanto, realizar o ciclo de fabricação para a recomposição do material por sinterização, devido à complexidade das tecnologias que envolvem a metalurgia do pó.

Vislumbra-se aqui a possibilidade de obtenção do carboneto de tungstênio e do cobalto a partir de sucata de metal duro, permitindo assim a recuperação dos mesmos, para que possam retornar ao processo de sinterização compondo novas ferramentas, como em Makino et al. (2018) e Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015), que apresentaram insertos para ferramentas de torneamento confeccionados a partir da sucata de metal duro.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Este estudo foi realizado a partir de revisão bibliográfica, através da qual foram analisados artigos relacionados à área da Engenharia de Materiais e Metalúrgica, publicados entre os anos de 1993 e 2019, em periódicos de grande impacto na comunidade científica internacional, além de patentes registradas entre 1946 e 2018.

Foram selecionados os experimentos realizados com o objetivo de evidenciar a capacidade de reprocessamento dos materiais que compõem o metal duro. 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.

A pesquisa englobou oitenta produções científicas, sendo quarenta patentes registradas e quarenta artigos, disponíveis em meio eletrônico, indexados por plataformas como Instituto Nacional da Propriedade da Indústria – INPI, Espacenet, Science Direct e Web of Science. Após a leitura dos documentos, foram selecionadas as produções de maior relevância para o reprocessamento dos metais tungstênio e cobalto. A quantidade de documentos foi então reduzida para trinta patentes e vinte artigos, que foram agrupados por semelhança de processo.

As patentes e os artigos foram então tabulados, colocando os elementos essenciais em evidência para subsidiar a análise posterior. Nesta fase de catalogação de artigos e patentes foram destacadas as informações relevantes como: referência dos documentos; materiais, métodos e técnicas utilizadas; exemplos de aplicação prática do invento ou pesquisa e resultados obtidos.

Os processos considerados mais relevantes foram apresentados por breve descrição e a análise foi organizada em tópicos, buscando elucidar suas características de forma simples e objetiva, oferecendo a base para a abordagem dos resultados apresentados na síntese dos métodos de reciclagem.

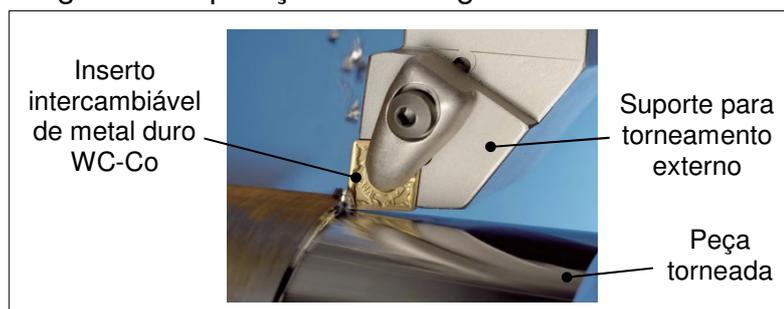
Além dos artigos e patentes voltados aos métodos de reciclagem, esta revisão também aborda estudos relacionados às características do metal duro, seus principais componentes, tipos de resíduos disponíveis para a reciclagem e análises laboratoriais utilizadas na fase experimental.

## 2.1 METAL DURO

Os materiais compostos basicamente por carboneto de tungstênio (WC) são conhecidos como metal duro. O termo carboneto cementado é usado para o metal duro com elemento ligante (aglutinante). Embora sejam chamados de metal duro, os carbonetos cementados não são materiais oriundos de ligas metálicas. O metal duro enquadra-se na definição típica de um material compósito, sua estrutura é formada por uma matriz metálica tenaz e por uma fase dispersa dura. As propriedades finais resultam da combinação das propriedades de seus integrantes. A empresa Osram registrou uma patente em 1923, marcando o surgimento do metal duro, assim como ele é conhecido e fabricado atualmente (SANTOS, 2016).

Uma das características mais importantes do metal duro é a sua dureza, que pode chegar a 9,7 na escala Mohs, na qual o diamante é classificado como 10. Esta propriedade confere ao material grande resistência ao desgaste. O metal duro também possui grande resistência ao atrito e calor, podendo suportar até 1000 °C durante as operações de corte em usinagem (Figura 1). A primeira marca comercial de ferramentas com pontas de metal duro levou o nome de “Widia”, juntando as iniciais das palavras “como” e “diamante”, “*wie*” e “*diamant*” no vocabulário alemão. Foi lançada pela empresa alemã Krupp, expressando a ideia de tão duro quanto o diamante (MARCONDES, 1990).

Figura 1 – Operação de usinagem em torneamento.



Fonte: Adaptado de Korloy (2010, p. 35).

O uso deste material revolucionou o mercado de ferramentas na década de 1930, pois a usinagem de metais aumentou em dez vezes a sua capacidade produtiva em relação às antigas ferramentas de aço rápido. Mais de trinta patentes relacionadas com a fabricação de metal duro foram registradas na década de 1920, por empresas como a General Electric, americana; Krupp, alemã e British Thomson-

Houston, inglesa.

O metal duro é obtido por processos de metalurgia do pó, a partir da moagem, mistura e prensagem de carbonetos metálicos (partículas duras) e metais aglutinantes, que possuem menor ponto de fusão (Figura 2). Após a prensagem, os componentes são levados ao processo de sinterização, em fornos de atmosfera controlada, com temperaturas próximas a 1500 °C. As peças podem ser usinadas e recobertas por camadas de proteção em processos posteriores, que aumentam a resistência do metal duro ao desgaste, calor e atrito (SANDVICK, 2018).

Figura 2 – Ferramenta de corte, pós e insertos



Fonte: Adaptado de Korloy (2010, p. 9).

A composição do metal duro depende de sua aplicação. As propriedades mecânicas estão diretamente ligadas às variedades, quantidades, processamento e tamanho das partículas dos materiais que são utilizados.

Seus principais componentes são o carboneto de tungstênio e o cobalto. O carboneto de tungstênio é utilizado como um elemento de resistência ao desgaste, com aproximadamente 85% em peso e o cobalto é utilizado como elemento aglutinante. O uso destes metais nas ferramentas de corte é oriundo da experiência com o aço rápido, que já continha tungstênio e cobalto em sua liga, com variações relacionadas à aplicação das ferramentas.

O metal duro comercial geralmente contém em torno de 5 a 15% de cobalto, podendo variar de 3 a 25 % em peso (MACINNIS, VANDERPOOL e BOYER, 1975; VANDERPOOL, 1983). O cobalto é o material aglutinante mais utilizado, embora outros materiais como ferro, níquel, cromo ou molibdênio possam ser empregados

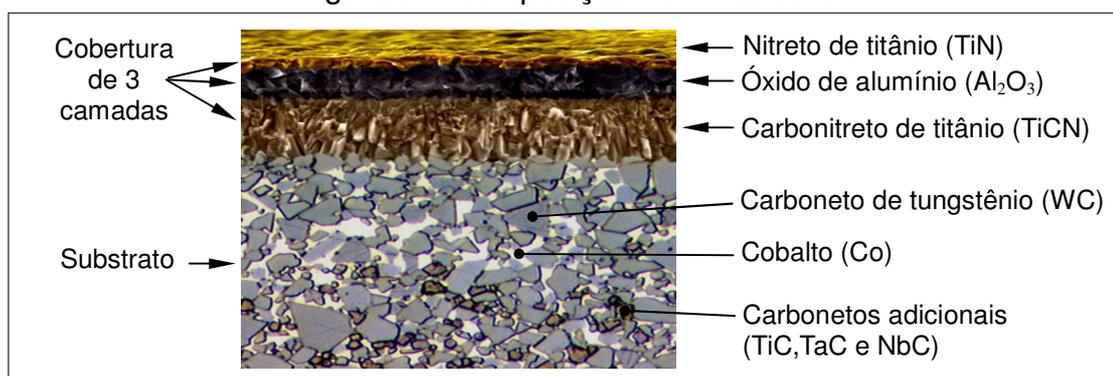
(QUATRINI, 1981).

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 das partículas dos materiais. Atualmente os fabricantes de ferramentas de corte fornecem seus produtos com grande variedade de geometrias e classes. As classes compreendem as composições, tamanhos de partículas, quantidade e tipos de coberturas.

As primeiras ferramentas de metal duro para usinagem eram soldadas aos suportes e reafiadas após desgastes. A afiação exigia abrasivos especiais como o diamante, demandava tempo e mão de obra especializada. Elas apresentavam desgastes na usinagem de aços, fator que levou a adição de outros elementos em sua composição, como os carbonetos de titânio, tântalo e nióbio (MARCONDES, 1990). Posteriormente, as ferramentas tornaram-se intercambiáveis, eliminando a necessidade de afiação pela troca do componente. Atualmente, além dos materiais encontrados no substrato, os inserts intercambiáveis recebem materiais de deposição em suas camadas externas (DOBRZAŃSKI e MIKULA, 2005).

Conforme Diniz, Marcondes e Coppini (2001) as coberturas são formadas por uma ou mais camadas de fina espessura (4 a 8 micra), compostas por materiais como carbonitreto de titânio, óxido de alumínio e nitreto de titânio, adicionadas por deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition - PVD*) ou deposição química de vapor (*Chemical Vapour Deposition - CVD*) (Figura 3). Estes materiais aumentaram a resistência da ferramenta e praticamente dobraram a sua vida útil.

Figura 3 – Composição do metal duro



Fonte: Adaptado de Sandvick (2018).

O pó da sucata de metal duro foi analisado por Gurmen e Friedrich (2004). Eles verificaram que a estrutura da sucata de metal duro era composta, em sua maior parte, por WC, TiC e Co. Por meio de microscopia eletrônica por varredura - MEV-EDS, foram encontrados os elementos listados na Figura 4.

Figura 4 – Componentes do resíduo de metal duro

Componentes	% (em peso)
<b>W</b>	75.86
<b>Co</b>	8.14
<b>C</b>	6.07
<b>Ti</b>	4.18
<b>Nb</b>	1.35
<b>Ni</b>	1.00
<b>Fe</b>	3.40

Fonte: Gurmen e Friedrich (2004, p. 3).

A exata composição de cada produto confeccionado em metal duro não é revelada pelos fabricantes, pois dela depende a qualidade das ferramentas comercializadas, porém a composição básica é mantida, com adição de pequenas quantidades dos demais elementos.

### 2.1.1 Tungstênio

O principal componente do metal duro é o tungstênio. Em geral, ele é responsável por 80% do peso do material. Segundo Marcondes (1990), o tungstênio é um material duro, que confere esta característica aos materiais em que é utilizado como elemento de liga. Ele é conhecido desde 1570, sob a denominação de *wolfran*, pois, inicialmente foi tratado como impureza pelos mineradores de estanho na Inglaterra, que entendiam o minério como um lobo que devorava o estanho, gerando a expressão “*as a wolf eats ram*”, mais tarde *wolfram*. Aproximadamente 200 anos depois, químicos localizaram uma pedra (*tung*) mais pesada (*sten*) do que outras, assim o batizando de *tungsten*.

De acordo com Sumitomo (2015a), 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. O tungstênio 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, 2015a).

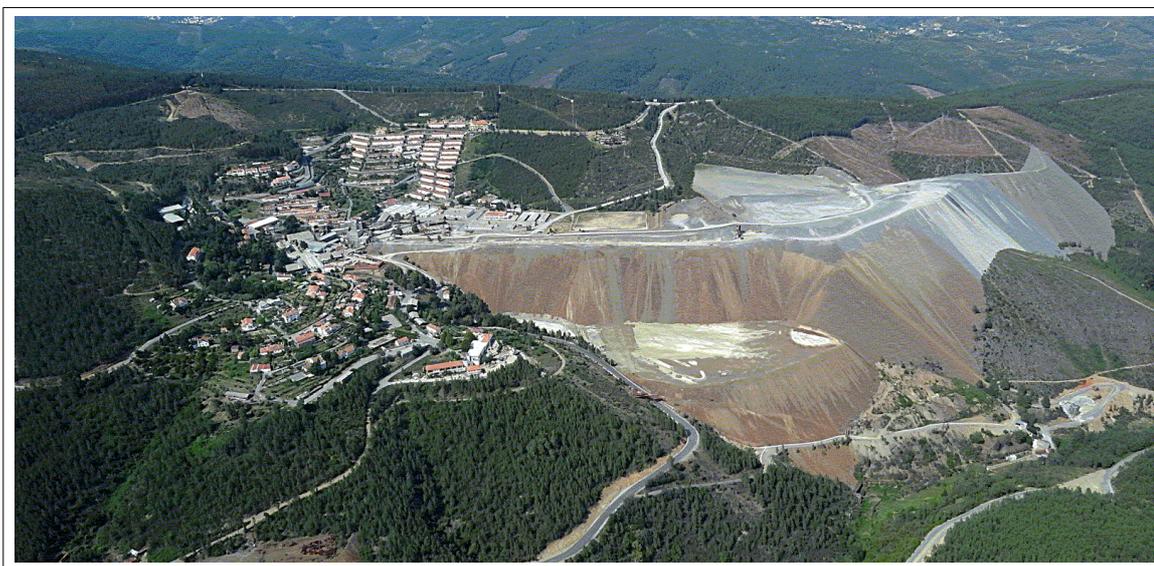
As políticas de exportação dos países produtores de tungstênio, como a China, sofreram mudanças nas últimas décadas. Até a década de 1990, o tungstênio foi exportado principalmente como matéria-prima, porém, com o avanço tecnológico esses países passaram a fabricar produtos usando o próprio tungstênio, como: componentes mecânicos, ferramentas de corte, lâmpadas, aparelhos eletrônicos e joias.

Para extrair o tungstênio do mineral, segundo Sumitomo (2013), torna-se necessário um processo de refinamento, no qual apenas 1% da massa é obtida como tungstênio puro. Ao observar a quantidade de tungstênio que compõe uma ferramenta de corte, percebe-se que existe uma relação desproporcional entre o volume de extração e a necessidade de consumo.

De acordo com ITIA (2011), as fontes de tungstênio são os minérios sheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) e volframita ( $\text{WO}_4(\text{Fe},\text{Mn})$ ), dos quais são obtidos compostos básicos como o trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), porém os minérios extraídos contêm menos de 1,5% deste elemento.

Conforme Sandvick (2016), a terra minerada contém somente 0,3% a 0,5% de tungstênio antes do processamento. Assim, levando em consideração a eficiência do refinamento, extraí-lo da sucata de ferramentas pode ser muito mais econômico e sustentável. Devido ao grande volume de material utilizado para obtenção da matéria-prima, surgiram minas de extensa ocupação territorial nos locais de exploração dos minérios volframita e sheelita, conforme Figura 5.

Figura 5 – Minas na região da Panasqueira, Portugal



Fonte: Pinto (2012, p. 1).

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 em 40%. É possível reciclar aproximadamente 95% do volume de material sucateado, obtendo-se a extração de 1 kg de carboneto de tungstênio com apenas 1,2 kg de sucata de insertos (SANDVICK, 2016).

Em 2012, as empresas da divisão Sandvik Coromant reciclaram o equivalente a 70% (em peso) de sua produção mundial de metal duro. As empresas do grupo Sandvik possuem a tecnologia de reciclagem desde a década de 1980 e oferecem este serviço às indústrias há mais de 30 anos. Atualmente a reciclagem de metal duro é processada em poucos países no mundo, como na Inglaterra, Áustria, Índia, China e Japão (SANDVICK, 2018).

O valor de sucata de metal duro é superior ao do cobre ou alumínio, servindo de moeda de troca para a aquisição de novas ferramentas. Para a comercialização de seus produtos, as indústrias buscam certificações como as da série ISO 9000 e ISO 14000. Além da garantia da qualidade dos seus produtos, existe a preocupação com o meio ambiente, responsabilidade social e sustentabilidade. Neste sentido, o reprocessamento do tungstênio corrobora para o melhor aproveitamento dos recursos naturais, evidenciando a reciclagem como uma ação de grande importância.

### **2.1.2 Cobalto**

Além do tungstênio, o metal duro também apresenta significativas quantidades de cobalto, fato que merece atenção para a reciclagem, pois este elemento metálico também não está disponível em grande quantidade no planeta.

Descoberto e isolado em 1735, pelo pesquisador sueco Georg Brandt. Este metal foi chamado de "cobalto", do vocabulário alemão "*kobalt*" ou "*kobold*", que significa espírito maligno, subterrâneo, secreto ou do interior da Terra. Ele é obtido em minérios como: cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ), esmaltita ( $\text{CoAs}_2$ ), lineíta ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) e eritrita ( $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), os quais geralmente estão associados com minérios de níquel, ferro, zinco, cobre ou chumbo. O cobalto é mais duro que o ferro e apresenta características de ductilidade e magnetismo semelhantes. (SADER, 2002).

Segundo Heider (2018), a maior parte dos depósitos mundiais de cobalto encontram-se nos depósitos sedimentares de cobre da República Democrática do Congo e da Zâmbia, seguido por Austrália, Cuba, Canadá, Zâmbia e Federação

Russa. O cobalto é uma importante matéria-prima para a produção de baterias, ligas de alta temperatura (superligas), ferramentas de corte, materiais magnéticos, catalisadores petroquímicos, produtos farmacêuticos e materiais de esmalte. Como liga metálica, o cobalto melhora a resistência a altas temperaturas e a corrosão, possuindo excelentes propriedades magnéticas e espectroscópicas.

Sendo matéria-prima fundamental para a produção das baterias íon-lítio, muito utilizadas em *tablets*, *laptops* e celulares, o cobalto tem sido muito procurado pelas indústrias nos últimos anos. Esta procura acentua-se recentemente, pela perspectiva de crescimento das vendas de veículos elétricos (HEIDER, 2018).

Atualmente, mais de 90% da produção de metal duro utiliza o cobalto como ligante principal. A superioridade do cobalto em relação a outros elementos ligantes está relacionada com diversos fatores, sendo o principal a largura da janela de carbono no diagrama de fase. Depois de aproximadamente um século de pesquisas e desenvolvimento, o carboneto cementado à base de WC-Co ainda é um dos materiais mais importantes na fabricação de ferramentas de corte. O cobalto é o ligante mais utilizado para a fabricação do metal duro, devido à boa molhabilidade do sistema WC-Co, solubilidade do WC a altas temperaturas, adesão e boas propriedades mecânicas (SANTOS, 2017).

Estima-se que a China tenha cerca de 85% do mercado mundial de cobalto refinado, enquanto 65% do cobalto mundial minerado seja proveniente da República Democrática do Congo (HEIDER, 2018). A Figura 6 apresenta a imagem de uma mina de cobre e cobalto, nesta região.

Figura 6 – Mina de cobre e cobalto na República Democrática do Congo



Fonte: BBC (2018).

O desenvolvimento de novas tecnologias está crescendo exponencialmente e tem elevado drasticamente a produção e o consumo de produtos contendo cobalto. Sua demanda mundial está aumentando de forma progressiva enquanto fontes primárias estão sendo exauridas, levando a uma rápida diminuição de suas fontes não renováveis. Este fato, associado ao valor econômico do cobalto, mostra a importância em se desenvolver novos processos de reciclagem eficientes, buscando a redução de resíduos gerados, trazendo assim benefícios sustentáveis em termos ambientais e econômicos (MESQUITA, 2010).

## 2.2 HISTÓRICO DE PATENTES E ARTIGOS

O histórico de patentes dos processos de reciclagem envolve várias vertentes de estudos, entre elas encontram-se os processos de: imersão em fusão de metais como zinco e outros; oxidação em forno e ataque químico posterior; ataque químico em atmosfera gasosa; compressão submersa em ácido fosfórico; lixiviação em meio líquido; lixiviação em fluxo contínuo; oxidação em solução aquosa; eletrólise; imersão em fusão de sais e eletrólise em fusão de sais.

O primeiro registro de patente encontrado foi de 1946, alguns anos após o início da produção industrial de metal duro em grande 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 1.

Tabela 1 – Patentes por processo de reciclagem e década do registro.

Processos de reciclagem	Décadas								Total
	1940	1950	1960	1970	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
Subtotal por década	2	2	1	7	8	4	2	4	30

Fonte: O autor.

As patentes analisadas apontam para o registro do processo de imersão da

sucata em zinco fundido (MOOR, 1946), como uma das técnicas iniciais de reciclagem. Os caminhos mais seguidos para o reprocessamento dos metais, buscando desagregar principalmente o carboneto de tungstênio, de seus aglomerantes, em particular o cobalto, foram oxidações, lixiviações e eletrólises.

Processos menos comuns foram abordados em alguns registros, como a imersão em fusão de sais (FRUCHTER e MOSCOVICI, 1986; LOHSE, 1999), eletrólise em fusão de sais (NIE, 2016), fusão em forno de arco elétrico (ROSOF, 1979) e o ataque químico em atmosfera gasosa (RINTARO e TAKEHIKO, 1958; JONSSON, 1971).

Algumas patentes apresentam um ou mais processos já citados, com a finalidade de obtenção do tungstato ou paratungstato de amônio (QUATRINI, 1981; VANDERPOOL e MCCLINTIC, 1981; VANDERPOOL e KIM, 1991; SEEGOPPAUL e WU, 1997; LOHSE, 1999) para obter o trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ), como produto final. O grau de pureza também é citado em alguns registros de patentes que trazem a nanopartícula de tungstênio como resultado da purificação do metal, no processo de reciclagem (NIE, 2016; SEEGOPPAUL e GAO, 2003).

As patentes observadas neste estudo trazem grande variedade de métodos e processos apresentados como caminhos possíveis para a reciclagem de metal duro, em especial na recuperação do tungstênio e do cobalto. Alguns deles já utilizados industrialmente em países desenvolvidos, como o processo de imersão em fusão de zinco, muito utilizado na década de 1980 (SUMITOMO, 2015b), mas que, atualmente vem sendo substituído por outros, com melhor custo-benefício nos aspectos de pureza e preservação ambiental.

O estudo dos artigos abrangeu menor espaço temporal que os registros de patentes, tendo em vista a necessidade de produções mais atualizadas. O artigo mais antigo analisado foi publicado em 1993 e o mais recente em março de 2019, compondo assim uma amostragem pertinente às três últimas décadas de estudos.

Os artigos foram classificados por processo de reciclagem dos metais e a década de publicação, conforme a Tabela 2.

O processo de oxidação térmica, que compreendeu 33,3% das patentes pesquisadas, também se apresentou como caminho importante para a reciclagem em 20% das pesquisas publicadas por meio de artigos. Os artigos científicos pesquisados apresentaram a lixiviação como o processo de reciclagem mais explorado nas últimas décadas (50%).

Tabela 2 – Artigos por processo de reciclagem e década de publicação.

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
Subtotal por década	1	7	12	20

Fonte: O autor.

A classificação de patentes e artigos por processo de reciclagem é apresentada na Tabela 3.

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	6,0
Imersão em fusão de ferro	-	1	1	2,0
Imersão em fusão de sais	1	-	1	2,0
Imersão em fusão de alumínio	1	-	1	2,0
Fusão em forno de arco elétrico	1	-	1	2,0
Oxidação térmica	10	4	14	28,0
Ataque químico com gás	2	-	1	2,0
Lixiviação	5	10	15	30,0
Eletrólise	8	4	12	24,0

Fonte: O autor.

A figura 7 apresenta a relação entre o ano das publicações pesquisadas e o método de reciclagem abordado (linha do tempo).

Figura 7 – Ano e método de reciclagem (linha do tempo)

Ano	Processo	Ano	Processo	Ano	Processo
1946	Imersão em fusão de zinco	1984	Imersão em fusão de zinco	2011	Lixiviação
1949	Oxidação térmica	1985	Lixiviação	2011	Eletrólise
1955	Oxidação térmica	1986	Imersão em fusão de sais de sódio	2012	Oxidação térmica
1958	Ataque químico com gás	1991	Eletrólise	2012	Oxidação térmica
1969	Lixiviação	1995	Eletrólise	2014	Oxidação térmica
1971	Ataque químico com gás	1996	Imersão em fusão de ferro	2015	Eletrólise
1972	Lixiviação	1997	Oxidação térmica	2015	Eletrólise
1975	Oxidação térmica	1999	Oxidação térmica	2015	Imersão em fusão de zinco
1976	Oxidação térmica	2002	Lixiviação	2015	Oxidação térmica
1976	Lixiviação	2003	Lixiviação	2015	Eletrólise
1979	Eletrólise	2003	Lixiviação	2016	Oxidação térmica
1979	Fusão em forno de arco elétrico	2003	Oxidação térmica	2016	Lixiviação
1981	Oxidação térmica	2004	Lixiviação	2016	Eletrólise
1981	Oxidação térmica	2004	Lixiviação	2017	Lixiviação
1981	Eletrólise	2005	Lixiviação	2018	Imersão em fusão de alumínio
1982	Eletrólise	2005	Eletrólise	2019	Lixiviação
1983	Eletrólise	2005	Lixiviação		

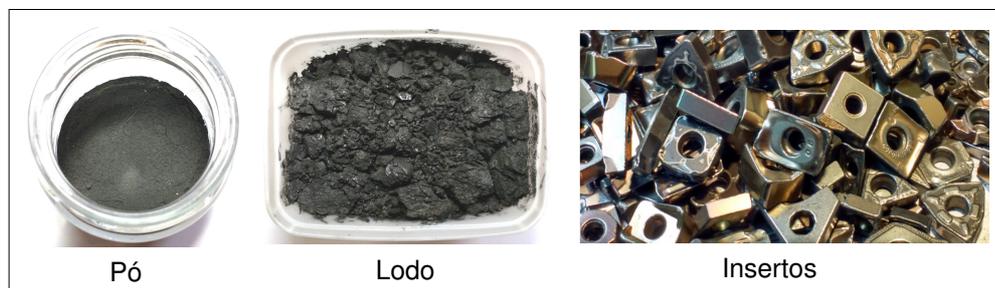
Fonte: O autor.

Dentro das técnicas pesquisadas, várias etapas adjacentes aos processos não constam nas tabelas, pois são complementares, como a lavagem, moagem, filtragem, secagem, entre outras. Os artigos também apresentaram processos complexos, com interligações entre diversas etapas, como oxidação seguida por lixiviação e posterior calcinação, porém foram tabulados os principais processos encontrados nas publicações.

### 2.3 RESÍDUOS 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 recondicionamento de ferramentas, ou ainda, de componentes sólidos com maior volume (sucata dura), no caso das ferramentas de corte e outras peças (Figura 8). Estes componentes são oriundos do descarte no processo de fabricação ou após o uso.

Figura 8 – Resíduos de metal duro



Fonte: O autor.

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

A análise dos componentes da sucata antes de seu processamento foi realizada por alguns autores. Porém, na prática da reciclagem, ter a sucata de metal duro selecionada por classe é algo muito difícil, que só é possível em situações muito restritas, quando pensamos em aplicações industriais. O desafio da reciclagem está justamente no trabalho com a variedade de materiais.

A moagem e fragmentação do metal duro foram utilizadas na maioria dos

processos, seja para a obtenção de fragmentos menores, no início das operações, ou como método para uniformizar o tamanho e formato das partículas no pó. As técnicas descritas envolvem esmagamento, fragmentação, separação em partes menores de massas macias e pulverização dos metais recuperados.

A fragmentação inicial tem como objetivo aumentar a área superficial do material a ser reciclado. Esta etapa exige grande resistência dos equipamentos ao desgaste por conta da alta dureza dos resíduos. A tarefa é executada industrialmente através de esmagamento e impacto, em moinhos britadores de martelo ou de mandíbula (SANDVICK, 2018). Seo e Kim (2016) e Gu et al. (2012) realizaram esta tarefa por meio de choque térmico, utilizando o nitrogênio líquido. Os autores conseguiram a fragmentação de insertos intercambiáveis, preparando o material para as etapas posteriores.

A etapa de quebra inicial da sucata dura foi muito utilizada nas publicações que apresentaram o método de lixiviação. Esta etapa é necessária quando não são utilizados processos de oxidação por calor. Na maioria dos processos em que a oxidação esteve presente, a trituração ou pulverização foi realizada por meio de moinho de bolas, sendo estes elementos construídos de materiais como zircônia (SEO e KIM, 2016; LEE, KIM e KIM, 2017), alumina (KIM, SEO e SON, 2014), metal duro (CHENEY e BANSAL, 1984) e aço inoxidável (KOJIMA et al., 2005).

## 2.4 MÉTODOS DE RECICLAGEM

Diversas técnicas foram utilizadas no desenvolvimento da reciclagem do metal duro. Os métodos, embora possuindo variações, baseiam-se no princípio da separação dos carbonetos metálicos dos aglutinantes. A remoção da ligação é possível através de processos geralmente classificados como “diretos, indiretos ou semidiretos” (SHEMI et al., 2018, p. 1).

Os processos de reciclagem direta provocam rápidas reações de separação dos elementos aglutinantes do metal duro, sem a necessidade de preparação ou quebra dos resíduos sólidos. Os resíduos são expostos diretamente aos elementos reagentes ou fontes de calor. Como exemplos típicos de processos diretos de reciclagem são encontrados o método de zinco e oxidação (LASSNER e SCHUBERT, 1999). O método de zinco foi o mais utilizado na história da reciclagem do metal duro (PEE, 2015a), sendo desenvolvido e patenteado logo após a segunda

guerra mundial (MOOR, 1946), e modificado posteriormente, recebendo nova patente (BARNARD e KENWORTHY, 1971).

A reciclagem indireta envolve modificação química dos metais componentes em produtos intermediários, sendo estes processados para obter metais puros, como nos processos de obtenção do paratungstato de amônio (MENASHI, RITSKO e ACLA, 1981; LEE et al., 2011), fusão de nitrato de sódio (LUO et al., 2003; LEE, KIM e KIM, 2017) e hipoclorito de sódio (RINTARO e 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 semidiretos, com o uso de produtos orgânicos surgiram nas últimas décadas. Voltados para a preservação ambiental, eles apresentam o uso de diversos ácidos de origem vegetal, como o acético (EDTMAIER et al., 2005), málico (SEO e KIM, 2016) e cítrico (MORADI et al., 2015).

Após o estudo das patentes registradas e artigos publicados, foram analisados os processos de maior incidência, apresentados na Tabela 3. O método de imersão em fusão de zinco representou 6% das publicações, as eletrólises 24%, oxidações 28% e lixiviações 30%. Assim, uma breve descrição da análise dos mesmos é apresentada.

#### **2.4.1 Imersão em fusão de zinco**

No processo de imersão em fusão de zinco, o metal duro decompõe-se quando mantido imerso no metal em estado líquido. O zinco reage com os metais aglutinantes, soltando as partículas duras de carbonetos de tungstênio. Este é um dos métodos mais utilizados na história da reciclagem direta de metal duro (SHEMI et al., 2018), tendo sua patente registrada na década de 1940. O zinco se liga aos metais como o cobalto, em temperaturas superiores ao seu ponto de fusão e inferiores ao ponto de ebulição.

Após o resfriamento a massa é dissolvida em solução aquosa de ácido, etapa em que são separados os metais. As partículas de carboneto duro não são afetadas por este processo e podem ser recuperadas do resíduo. O metal adicionado e o metal auxiliar podem ser recuperados da solução.

O zinco fundido reage rapidamente com o metal aglutinante, particularmente em temperaturas entre 600 °C a 800 °C. De acordo com Moor (1946) o ponto de

fusão das ligas de cobalto-zinco ou níquel-zinco aumenta à medida que o teor de cobalto ou níquel aumenta. Uma liga contendo 10% de cobalto funde em torno de 800 °C, já com 20% de cobalto são necessários 900 °C.

Por questões de segurança, a temperatura a ser utilizada deve estar abaixo do ponto de ebulição do zinco, que é aproximadamente 907 °C. A quantidade de zinco utilizado (em peso) deve ser no mínimo 10 vezes a do cobalto ou níquel, presentes na sucata de metal duro.

Em relação aos ácidos utilizados, a patente de Moor (1946), sugere um ácido que decomponha os produtos do fundido, dissolvendo a liga formada entre o zinco e o metal auxiliar, de forma rápida, porém não sendo fortemente oxidante, uma vez que ácidos muito oxidantes também podem atacar os carbonetos do metal duro. Assim, produtos muito corrosivos como o ácido nítrico em alta concentração, não são recomendados.

O autor sugere o ácido sulfúrico a 20% de concentração em aproximadamente 80% de água (em peso), para atacar a liga contendo zinco, sem atacar as partículas de carboneto duro. Outros ácidos podem ser usados, mas a concentração de ácido sulfúrico não deve ser maior que 30%, caso contrário os sulfatos formados pela reação não permanecem em solução.

A seleção da sucata é apontada por Shemi et al. (2018) como importante auxílio na obtenção de partículas de melhor qualidade no processo de fusão de zinco. Os autores descrevem um processo com algumas alterações em relação ao invento inicial de Moor (1946). Inicialmente, a sucata de metal duro é limpa e classificada, posteriormente é colocada em contato com zinco fundido, em temperaturas entre 900 °C a 1050 °C. São utilizadas atmosferas de argônio ou nitrogênio (5 L/min).

Na etapa de destilação do zinco a vácuo, realizada entre 1000 °C e 1050 °C, com pressões entre 6 a 13 Pa, obtêm-se um material friável e de fácil desintegração. Após a moagem do material resfriado é obtido o pó, que passa por um ajuste estequiométrico de carbono, como etapa final.

No processo de zinco, quando se necessita de maior temperatura, devido a maiores concentrações de elementos como cobalto e níquel, surge o problema da volatilidade no ponto de ebulição. Nos estudos de Pee et al. (2015) esta volatilidade foi suprimida pelo cadinho de grafite fechado. A pressão de volatilização de zinco foi produzida na reação com o cadinho de grafite, dentro de um forno elétrico específico

para este fim.

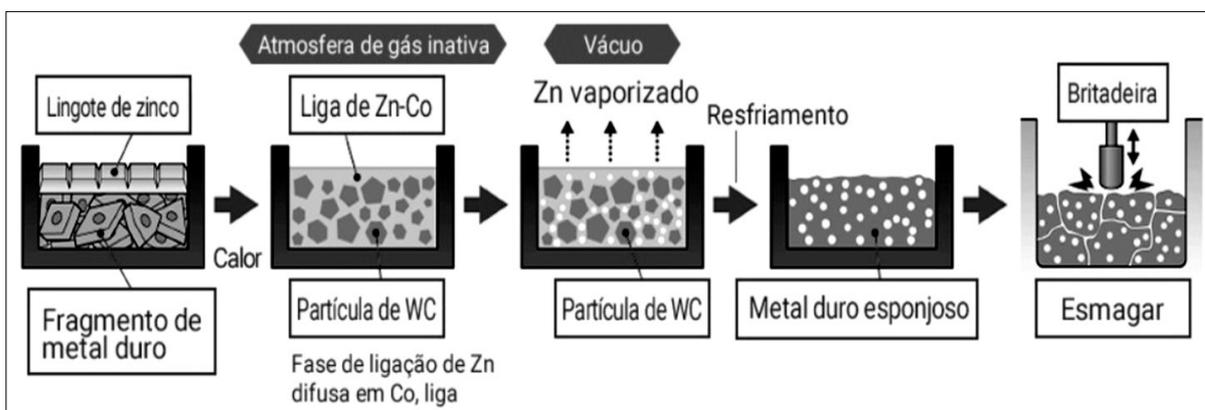
Os autores relataram uma reação de decomposição feita em 2 h a 650 °C, em 100% da sucata de tungstênio, com mais de 30 mm de espessura. Posteriormente o material foi pulverizado até 75 µm e identificados seus compostos de carboneto de tungstênio e cobalto, por análise de difração de raios X.

O estudo aponta a produção do pó de carboneto de tungstênio de forma direta, a partir de restos decompostos. O pó reagiu com o ácido clorídrico para remover a pasta de cobalto.

Para produzir ácido túngstico, o pó reagiu com água régia, removendo o aglutinante de cobalto e oxidando o carboneto de tungstênio. Os sais de carboneto de tungstênio e ácido túngstico também foram identificados pela análise de difração de raios X (PEE et al., 2015).

A Figura 9 ilustra o processo de reciclagem do metal duro em zinco fundido, segundo Sumitomo (2015).

Figura 9 – Processo de imersão em fusão de zinco



Fonte: Sumitomo (2015, p 1).

O processo de imersão em fusão de zinco apresenta uma boa recuperação e rendimentos de até 95%, com a possibilidade de reciclagem de grandes peças de metal duro. No entanto, requer equipamento especializado para garantir uma operação eficiente e bem sucedida, consumindo mais energia que os processos de reciclagem química, além de reciclar apenas o pó de carboneto de tungstênio, enquanto a recuperação de outros constituintes de metal duro, como cobalto, tântalo, titânio, cromo e molibdênio são de importância secundária (SHEMI et al., 2018).

### 2.4.2 Oxidação térmica

Nos diversos métodos de reciclagem estudados, observou-se que o efeito da oxidação tem grande importância na determinação da taxa de recuperação dos metais, podendo ocorrer por diferentes processos como: térmicos, químicos e eletroquímicos (KAMIMOTO et al., 2015).

A oxidação térmica tem por finalidade promover a formação de óxidos de tungstênio, expondo o metal duro ao calor, em temperaturas próximas a 900 °C. Através deste processo, diversos autores relataram a obtenção do mesmo óxido encontrado nos minérios wolframita e sheelita, o trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ).

A maior parte dos estudos sobre a oxidação do metal duro leva em consideração o fato de que as ferramentas de usinagem perdem desempenho, quando expostas a temperaturas acima de 1000 °C.

Os artigos e inventos analisados apresentam variações nos diversos processos utilizados. As oxidações térmicas foram realizadas utilizando-se fornos elétricos convencionais ou fornos rotativos tubulares. Poucos estudos apresentaram a oxidação das sucatas como parte de um método ecológico de reciclagem direta e a seco, realizado somente em fornos elétricos e sem a necessidade de demais processos posteriores, uma vez que existe o risco do comprometimento no grau de pureza, devido à presença de elementos contaminantes (GU et al., 2012).

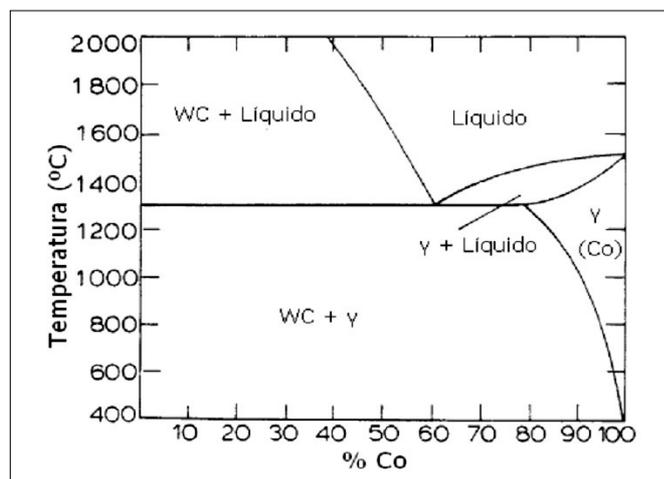
Alguns autores realizaram o processo de oxidação sem o controle de atmosfera, como Joseph (1949), porém a maioria dos processos ocorreu em atmosfera oxidante, utilizando-se fornos alimentados por corrente de ar (AVERY, 1955; HARTELINE et al., 1976; MACINNIS e VANDERPOOL, 1976; MARTIN, RITSKO e ACLA, 1981; QUATRINI, 1981), ou ainda, com o uso de gás oxigênio (GU et al., 2012), sendo este utilizado puro ou em misturas com o ar (HARTLINE, CAMPBELL e MAGEL, 1976).

O processo é citado em 33,3% dos registros de patentes e em 20% dos artigos publicados. Na maioria das publicações ela foi utilizada como fase inicial, tendo em vista a facilidade de decomposição do metal duro, com fácil pulverização posterior em moinhos de bolas. A oxidação térmica também foi realizada durante outros processos, como na lixiviação (EDTMAIER et al., 2005) ou como processo intermediário (KIM, SEO e SON, 2014).

As mudanças de fases ocorridas durante o processo de aquecimento e

oxidação foram abordadas por diversos autores. Um diagrama de fases do sistema WC-Co de acordo com Snads e Shakespeare (1966), foi apresentado por Torres e Schaeffer (2009), conforme Figura 10.

Figura 10 – Desenho esquemático dos sistemas pseudobinários WC-Co.



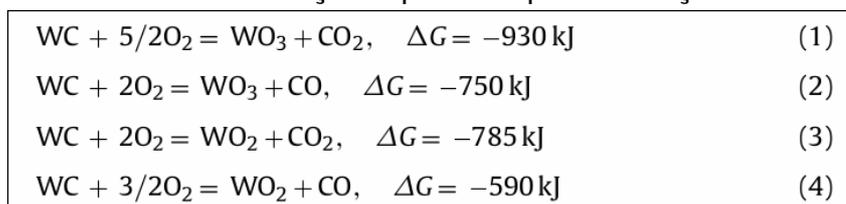
Fonte: Torres e Schaeffer (2009, p. 59).

A Figura 10 mostra um diagrama pseudobinário do WC-Co. Este sistema tem uma reação eutética ternária em 1245 °C, onde o cobalto é fundido e difunde entre os grãos de carboneto de tungstênio, obtendo-se a contração linear de 25 a 30% e alcançando a densidade requerida para a sua aplicação (TORRES e SCHAEFFER, 2009).

Na análise termodinâmica de fases da sucata oxidada de Gu et al. (2012), são apontados resultados significativos em ensaios com amostras de sucata fragmentada, através de uma rápida oxidação de 10 min, a 900 °C.

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 na Figura 11.

Figura 11 – Possíveis reações químicas para oxidação da fase WC



Fonte: Gu et al. (2012, p. 1254).

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

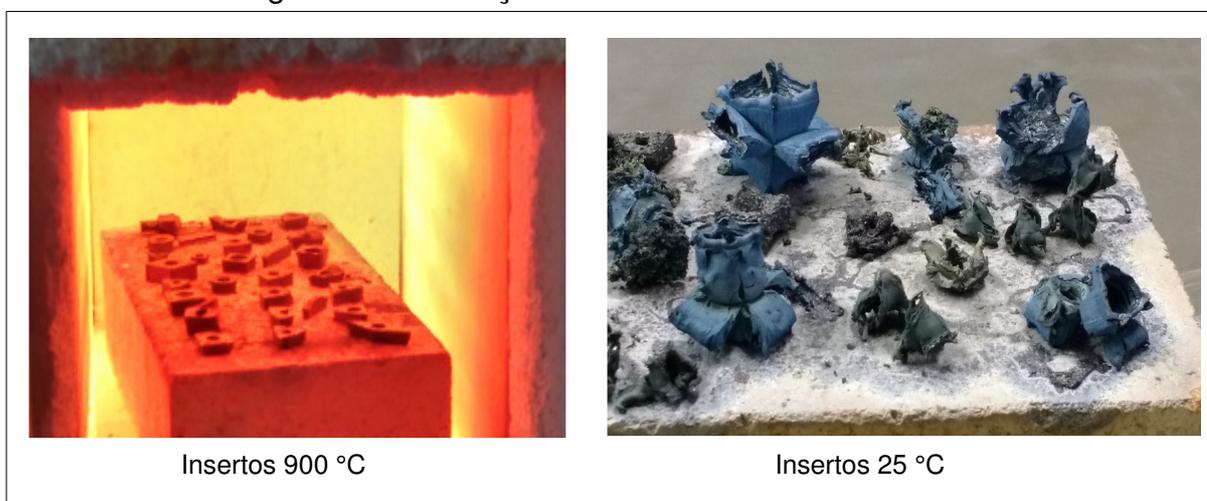
Quadro 1 – Oxidações térmicas realizadas em fornos de leito estático e rotativos.

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, Campbell e Magel (1976)
	825 a 850	2 a 30	ar / corrente	Martin, Ritsko e Acla (1981)
				48
	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 et al., (2015b)
Atmosfera controlada		6	O <sub>2</sub> / 180 ml/seg	Gu et al., (2012)
		3		Kim, Seo e Son, 2014; Seo e Kim (2016)

Fonte: O autor.

A Figura 12 ilustra o processo de oxidação em forno elétrico convencional, durante o aquecimento e em temperatura ambiente.

Figura 12 – Oxidação dos insertos em forno elétrico



Fonte: O autor.

A maioria das publicações apresentou as oxidações térmicas como passo prévio para operações posteriores, tendo em vista a facilidade de pulverização do material por moagem. Fornos tubulares rotativos também foram utilizados para este fim. A lixiviação foi uma das operações mais utilizadas após a oxidação térmica.

### **2.4.3 Lixiviação**

As ligas de carboneto de tungstênio podem ser recuperadas pelo método de lixiviação, também conhecido como dissolução seletiva. Por essa via, um componente 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 a estrutura da liga de carboneto, permitindo a sua separação. Uma série de esforços nas pesquisas de reciclagem tem como foco o uso de ácidos e bases para promover o processo de lixiviação. Neste estudo, 30% das publicações analisadas, apresentaram os processos de lixiviação como técnica de reprocessamento.

Existem muitas variáveis nos processos de lixiviação apresentados, porém o princípio da separação por reação química com os metais aglutinantes é o elemento de convergência processual. Foram utilizados diversos elementos corrosivos para atacar estes metais. As principais soluções aquosas utilizadas continham ácidos como o sulfúrico (ZHANG et al., 2016), clorídrico (YANG, XIONG e SUMI, 2011), nítrico (GÜRMEEN e FRIEDRICH, 2004) ou bases, como o hidróxido de sódio (KINSTLE e MAGDICS, 2002).

O uso destas soluções envolve riscos ambientais e à saúde dos trabalhadores. Tal motivo tem levado diversos pesquisadores ao estudo de substâncias menos agressivas e de composição orgânica (SEO e KIM, 2016). Neste sentido, encontram-se produções referentes ao uso dos ácidos fosfórico (SHWAYDER, 1969), málico (SEO e KIM, 2016) e acético (EDTMAIER et al., 2005), nas quais a sustentabilidade e melhoria do ambiente de trabalho foram preocupações evidentes ao buscar soluções de reciclagem.

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 e WALTON, 1985), ácidos orgânicos como o fosfórico (SHWAYDER, 1969), acético (MACINNIS e VANDERPOOL, 1976), cítrico (SHEMI et al., 2018) e málico (SEO e KIM, 2016), que podem atuar como antipassivantes, catalisadores ou complexantes.

Outros recursos auxiliares também foram mencionados, como o uso de ultrassom durante o processo de lixiviação (YANG, XIONG e SUMI, 2011), a lixiviação dentro de um moinho de bolas (SEO e KIM, 2016), além da elevação da pressão e temperatura em autoclave (MACINNIS e VANDERPOOL, 1976).

Quando em processo semidireto de lixiviação ácida, ao deixar as fases de grãos duros intactas, o resultado das lixiviações proporcionam WC, como uma fase pronta para ser adicionada aos ligantes e compor novos produtos, reduzindo a etapa de carburação do tungstênio (Figura 13).

Figura 13 – Insetos em processo semidireto de lixiviação



Fonte: O autor.

No caso de processo indireto, utiliza-se a lixiviação alcalina, com o objetivo de obtenção do  $WO_3$ , através de sinergia com outros processos, como calcinações e reduções, entre outros. Os parâmetros de lixiviação encontrados nas produções analisadas foram expressos no Quadro 2.

Quadro 2 – Parâmetros utilizados nos processos de lixiviação.

Lixivante	Concent.	Temp.	Pressão	Tempo Rendim.	Recursos auxiliares	Referência
						Patentes
Ácido fosfórico	5 a 40%	25 °C	15 (psi)	24 h / -	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	-	24 h 100%	-	Macinnis e Vanderpool, (1976)
Ácido clorídrico	0,05 a 4 (mol/L)	85 °C	-	3 h 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)	24 h 90%	Gás O <sub>2</sub>	Kinstle e Magdics (2002)
						Artigos
Hidróxido de sódio	-	200 °C	8 (bar)	3 h 85 a 90%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Amônia; Ácido Acético	Luo et al. (2003)
Solvente D2EHPA	20% em querosene	25 °C	-	- / 96%	Ácido sulfúrico	Kongolo et al., (2003)
Ácido acético	5,3 (mol/L)	60 °C	5 (bar)	288 h 100%	Gás O <sub>2</sub>	Edtmaier et al., (2005)
Ácido nítrico	0,5 (mol/L)	25 °C	-	2 h 91,5%	Vibração	Gurmen e Friedrich (2004)
Ácido nítrico	0,5 (mol/L)	25 °C	-	2 h 97%	Soda Cáustica; Agitação; H <sub>2</sub>	Gurmen, Friedrich e Stopić (2004)
Ácido clorídrico	6 (mol/L)	110 °C	-	24 h -	Moagem	Kojima et al., (2005)
Água régia	100%	100 °C	-	1 h 99,97%	Amoníaco 11,2 mol/L	Lee et al., (2011)
Ácido sulfúrico	9 (mol/L)	60 °C	-	12 h 95%	Surfactante Triton X-100; Sulfato de amônia; Agitação.	Zhang et al. (2016)
Hidróxido de sódio	-	25 °C	-	2 h 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 et al., (2018)

Fonte: O autor.

#### 2.4.4 Eletrólise

O reprocessamento da sucata de metal duro também é feito por processos eletrolíticos. A conversão de energia elétrica em energia química, por meio do fornecimento de corrente elétrica ao sistema, produz reações químicas de oxirredução. Através do processo de eletrólise é possível a recuperação das fases de carboneto de tungstênio e cobalto.

Esse processo é realizado em células eletrolíticas, nas quais a corrente elétrica é estabelecida por um gerador de corrente contínua. Os processos eletrolíticos apresentam-se em 24% das publicações estudadas. A maioria delas apresentou inventos ou experiências voltadas à eletrólise aquosa, apenas 16,6% delas apresentaram trabalhos com a eletrólise ígnea, utilizando a fusão de sais como o hidróxido de sódio (KAMIMOTO et al., 2015) e cloreto de sódio (NIE e XI, 2016) .

A principal vantagem deste método de reciclagem semidireta é a produção dos compostos de WC e Co com alta pureza, porém ele possui a limitação de ser lento, exigindo muito tempo e energia para uma unidade de recuperação de metal duro. Isso resulta em baixa eficiência no processo, elevando os custos, quando comparado a outros processos como o térmico (WONGSISA, SRICHANDR e POOLTHONG, 2015).

Diversas técnicas são agregadas ao processo de eletrodeposição, como o aquecimento do eletrólito (WONGSISA, SRICHANDR e POOLTHONG, 2015), movimentação do eletrólito em tanques transversais com uso de ultrassom (YANG, XIONG e SUMI, 2011), geração de corrente elétrica pulsada (MORANDI, 2015), adição de agentes antipassivantes ou quelantes ao eletrólito (LIN, LIN e LEE, 1995), entre outras.

A pureza dos metais obtidos através dos processos de decomposição eletrolítica, aliada ao tamanho de grãos, justifica o reprocessamento por esta via, em que o tungstênio atinge a pureza de 99,6% e o cobalto, que é eletrodepositado na superfície do cátodo, atinge 99,5% (KOBAYAKAWA, 1979).

Nos processos estudados foram encontradas quatro produções voltadas ao uso de eletrólitos com ácido clorídrico, duas com ácido nítrico e uma com sulfatos de cobalto e sódio, totalizando 58,3% das publicações. Os hidróxidos de amônio e sódio representaram 25% e os sais fundidos 16,7% dos estudos.

As variáveis dos diversos processos de dissolução eletroquímica analisados

são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Parâmetros utilizados nos processos de eletrólise.

Eletrólito	Ânodo	Cátodo	Tensão Corrente	Recursos auxiliares	Complementos	Referência
						Patentes
Ácido nítrico (10%)	WC-Co (barra)	W (barra)	10 V 6 A	Calcinação	Pureza: 99,5% Cons.: 13 kwh/kg	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%)	Tempo: 3 h Ganho: 25 g/h	Vanderpool e McClintic (1981)
Ácido nítrico (5 a 15%)	WC-Co (barra)	Grafite (placa)	12 V 2 a 10 A por kg	Calcinação; NaOH (33%); Ácido clorídrico (33%).	Tempo: 6 h	Nutzel e Kuhl (1982)
Hidróxido de sódio (10%)	WC-Co (peça)	Aço inoxidável (tela)	7 a 8 V, 18 A	Aquecimento (90 a 100 °C)	Tempo: 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	Tempo: 3 h Pureza: 99%	Vanderpool e Kim (1991)
Ácido clorídrico (1 mol/L)	WC-Co (peças)	Aço inoxidável (chapa)	0,6 V -	Ácido cítrico 40 g/litro	Tempo: 24 h	Lin, Lin e lee (1995)
Ácido clorídrico -	WC-Co (blocos)	Titânio Cobre Alumínio (placa)	-	Ultrassom; Rolo magnético; Moinho de bolas; Evaporador.	Tempo: 20 min. Secagem por vibração.	Yang, Xiong e Sumi (2011)
Sais fundidos NaCl-CaCl <sub>2</sub> (NaCl-52 mol% 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;	Tempo: 8 h Temp: 750 °C Pureza: 98,2% Nanopartículas Secagem a vácuo: 0,5 MPa, a 50 °C	Nie e Xi (2016)
						Artigos
Solução de sulfato de cobalto e sulfato de sódio	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.	Tempo: 6 h Co: 60 g/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 15 g/L pH: 3 a 4 Cons.: 3 kwh/kg	Sharma et al., (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.	Tempo: 36 h Temp.: 80 °C Rend.: 1 kg/7,2h Cons.: 4 kwh/kg Pressão: 1 bar	Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015)
Ácido clorídrico (1 mol/L) Ácido cítrico (0,1 m 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.	Tempo: 24 h Temp.: 60 °C Frequência: 70 Hz; Ciclo de 30%; Rend.: 0,9 g/L /h Pureza: 94%	Moradi et al., (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	Tempo: 24 h Temp.: 450 °C Pureza: 95,8%	Kamimoto et al., (2015)

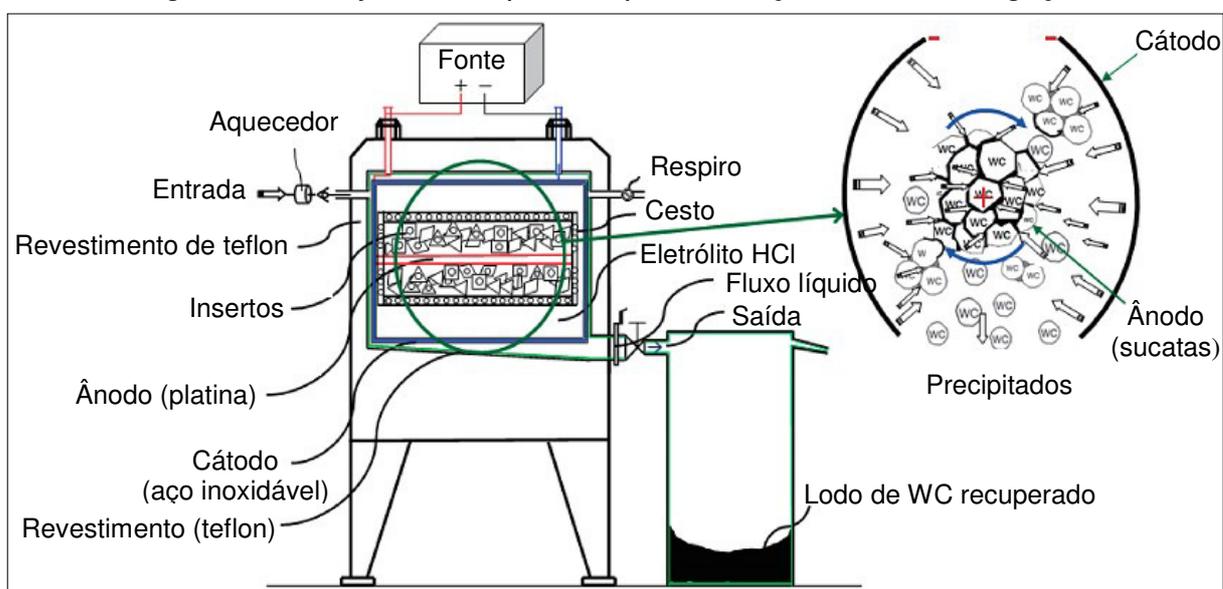
Fonte: O autor.

Na maioria das produções (75%), o ânodo utilizado foi o próprio material de reprocessamento (WC-Co). Em alguns casos este ânodo teve que ser preparado em forma de barra, bloco ou placa, noutros a sucata foi usada em forma de pó, fragmentos ou peças, dentro de cestos. Cabe lembrar que a necessidade de preparação de ânodos implica na inserção de mais uma etapa de processamento da sucata.

Em 25% das produções científicas analisadas, os autores diluíram o material reciclado no eletrólito, sendo este movimentado no interior de recipientes, por meio de bombeamento. Nestes casos a obtenção do pó pode ocorrer pela própria origem do resíduo (sucata macia) ou necessitar de moagem (sucata dura), levando ao acréscimo desta etapa no processo.

Os processos analisados não aconteceram de forma isolada, pois dependem de técnicas auxiliares como filtragem e secagem, entre outras. Alguns autores apresentaram processos mais complexos, buscando associações de fatores que corroboraram para a melhoria dos resultados, como em Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015), conforme esquema apresentado pela Figura 14.

Figura 14 – Projeto do dispositivo para remoção da fase de ligação



Fonte: Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015, p. 72).

O mecanismo ilustrado utilizou recursos hidrotérmico e eletrolítico, utilizando processos simultâneos de moagem e eletrólise, com auxílio de aquecimento e bombeamento do eletrólito, exemplificando a possibilidade de interação entre os vários métodos analisados neste estudo.

### 2.4.5 Síntese dos métodos de reciclagem

Os métodos analisados foram abordados de forma isolada, porém a reciclagem da sucata de metal duro, na maioria dos casos, depende da interligação de vários processos e técnicas auxiliares. Um ou mais processos podem ser utilizados com diferentes parâmetros para obter resultados focados no objetivo de reciclagem.

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 nestes materiais. O produto final dos processos analisados foi o pó dos elementos que compõem o metal duro, objetivando a reutilização dos mesmos através de tecnologias típicas da metalurgia do pó. 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 ( $WO_3$ ).

Para a obtenção de  $WO_3$ , encontram-se os métodos que buscam a formação de tungstato de amônio ou paratungstato de amônio. Nos os registros de patentes e artigos, estes compostos foram obtidos por processos de eletrólise (VANDERPOOL e MCCLINTIC, 1981; NUTZEL e KUHL, 1982; VANDERPOOL e KIM, 1991), imersão de sais fundidos (LOHSE, 1999), lixiviação (LEE et al., 2011; LUO et al., 2003) e oxidação (PEE et al., 2015b). Através destes métodos obtêm-se o composto  $WO_3$  com elevado grau de pureza, idêntico ao encontrado nos minérios dos quais o tungstênio pode ser obtido inicialmente, ou seja, tungstato de ferro e manganês (volframita) ou volframato de cálcio com molibdênio tetragonal (scheelita).

De acordo com Shemi et al, (2018), os modernos métodos de processamento de matéria-prima dissolvem os concentrados de scheelita e volframita por meio de uma digestão alcalina por pressão, usando soda calcinada ( $Na_2CO_3$ ) ou uma solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH). A solução de tungstato de sódio obtida é purificada usando técnicas como troca iônica ou extração com solvente, antes de ser convertida em uma solução de tungstato de amônio ( $(NH_4)_2 WO_4$ ).

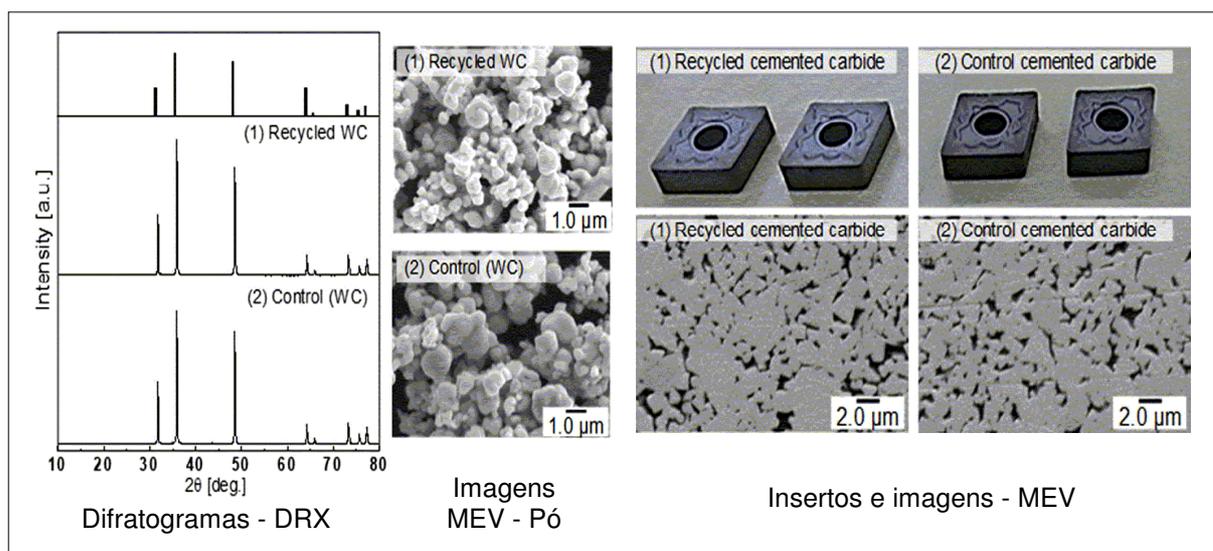
O tungstato de amônio é então submetido à cristalização a 100 °C, formando o paratungstato de amônio (APT) de alta pureza, um produto intermediário importante, utilizado quase que exclusivamente como precursor para produtos de tungstênio ( $(NH_4)_{10} (H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4 H_2O$ ). Através de determinadas condições de

oxidação, com certo número de reações de decomposição e uma redução de hidrogênio, é obtido o  $WO_3$  como pó de tungstênio metálico, pronto para uso.

Este processo de extração de tungstênio requer várias etapas de conversão, diversos reagentes e equipamentos especiais de alto custo, a fim de garantir uma recuperação eficiente e bem sucedida do metal (SHEMI et al., 2018). Nele ocorrem reações exotérmicas com conseqüente evaporação de produtos químicos tóxicos, que agridem ao meio ambiente, oferecendo riscos e exigindo a necessidade de equipamentos específicos para a proteção e neutralização dos agentes com potencial de danos.

Alguns trabalhos apresentaram um ciclo completo de reciclagem. A Figura 15 ilustra as fases do trabalho de Makino et al., (2018), como um exemplo do procedimento de reciclagem. Neste trabalho foram produzidos insertos para ferramentas de torneamento a partir da sucata de metal duro.

Figura 15 – Comparação entre insertos reciclados (1) e não reciclados (2)



Fonte: Makino et al. (2018, p. 13).

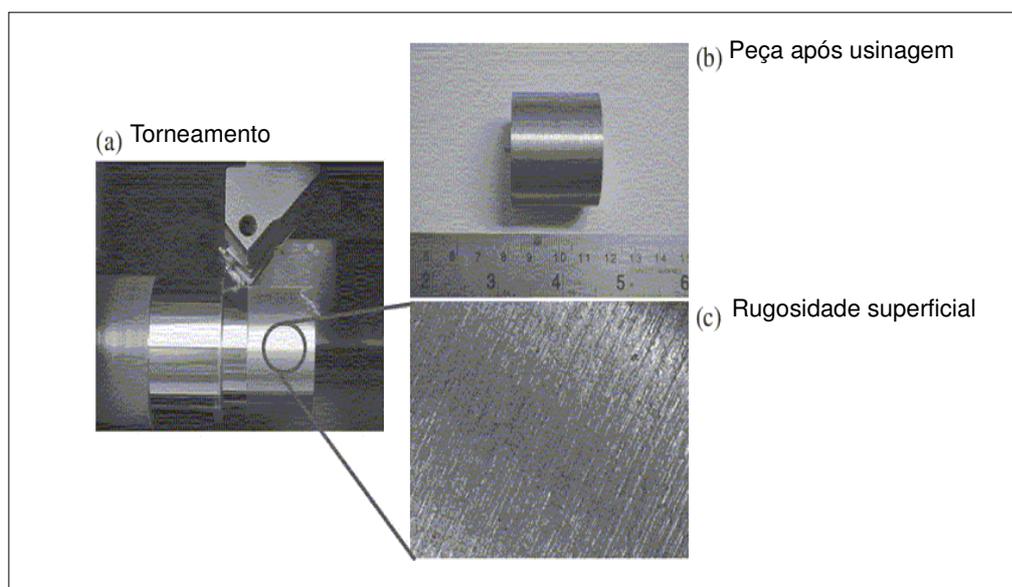
Os produtos foram analisados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados foram comparados aos obtidos nos insertos não reciclados, de mesmo lote (controle).

Os difratogramas de raios X dos materiais são idênticos, tanto em intensidades, quanto nos ângulos que identificam os picos do carboneto de tungstênio (WC). Percebe-se também muita semelhança nos aspectos morfológicos verificados nas imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Conclui-se

que tanto em aspectos macroscópicos, quanto nas demais análises, o inserto reciclado apresenta praticamente as mesmas características que o de controle.

Este procedimento também foi adotado por Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015), porém, após a confecção dos insertos com o material reciclado, além dos testes de laboratório, os mesmos foram submetidos aos testes práticos de usinagem, em torneamento (Figura 16).

Figura 16 – Usinagem com inserto reciclado



Fonte: Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015, p. 76).

Os autores chegaram à conclusão de que a capacidade de carga do metal duro reprocessado exibiu propriedades e valores habituais, semelhantes ao pó virgem. Além disso, o pó de metal reciclado apresentou-se bastante puro, com um alto potencial de reutilização (WONGSISA, SRICHANDR e POOLTHONG, 2015). Tais experimentos comprovam a importância da reciclagem no atual contexto mundial de produção industrial.

Na reciclagem semidireta, de dissolução seletiva ou por eletrólise, encontram-se desafios semelhantes na parte química, fator que levou diversos pesquisadores para os experimentos com produtos orgânicos, com o uso de ácidos como o málico, acético, cítrico e fosfórico. Estes quando não usados puros, foram dissolvidos juntamente com outros produtos inorgânicos, na tentativa de minimizar os riscos de manuseio, facilitar o reprocessamento ou neutralização dos componentes, reduzindo os impactos ambientais.

Tanto a lixiviação quanto a eletrólise ofereceram boas capacidades de produção, tendo como destaque a pureza dos metais processados, mas também necessitaram de diversos insumos na parte química, além de uma grande diversidade de equipamentos e técnicas adjacentes, para obtenção do produto final. No caso da eletrólise, ainda foi citado o consumo de energia elétrica, que representa uma parte significativa dos custos.

Os métodos diretos de oxidação térmica e imersão em fusão de zinco apresentaram boa recuperação de metais, porém com menor grau de pureza, quando comparados com os demais.

A reciclagem indireta através do processo de obtenção do APT apresenta-se atualmente como uma das soluções mais aceitáveis pela indústria. De acordo com Sandvick (2016), a empresa Wolfram Bergbau, na Áustria, é líder mundial nesse processo de reciclagem. A operação é limpa, eficiente e bem respeitada na indústria.

Segundo este fabricante, ocorre uma junção do processo de reciclagem com o de obtenção do tungstênio em sua fonte mineral. O metal duro reciclado é convertido novamente para a forma de APT, um ponto inicial no processo de produção do metal duro oriundo dos minerais. Esse APT proveniente da reciclagem é fundido com o APT proveniente do fluxo do fornecimento de minério virgem, antes das demais etapas do processo na produção do metal duro.

Como resultado, há uma saída uniforme de metal duro de alta qualidade e não duas separadas. Este é um aspecto importante do processo e também, uma indicação de que os materiais reciclados não podem ser vistos de forma diferente dos materiais extraídos da natureza, em relação à qualidade (SANDVICK, 2016).

O consumo atual de tungstênio destina-se em sua maioria (60%), para a produção de metal duro, sendo que 66% deste consumo provêm da extração mineral e apenas 34% da reciclagem de sucatas. Na sucata, 10% dos resíduos são oriundos da própria fabricação dos produtos sinterizados e outros 24% do descarte destes produtos após o uso (SHEMI et al., 2018).

Analisando a datas das produções estudadas nota-se que a reciclagem de metal duro não é algo novo, pois vem sendo praticada por várias décadas. Mesmo os resíduos de qualidade inferior, apresentam grandes quantidades de matérias interessantes para a reciclagem, geralmente superiores aos minerais mais ricos encontrados na natureza, fato que aponta para uma perspectiva de grande desenvolvimento da reciclagem de metal duro nos próximos anos.

## 2.5 ANÁLISES LABORATORIAIS

Ver o que não pode ser observado macroscopicamente é um dos desafios mais fascinantes ao pesquisador. Os microscópios ópticos convencionais, que utilizam a luz visível, atingem um aumento de 2000 vezes. Acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis (DEDAVID, 2007).

Para análises laboratoriais mais apuradas são necessários outros recursos que permitam ir além desta limitação. As análises realizadas nas produções de artigos e patentes pesquisados nas últimas décadas, utilizaram técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX).

### 2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O uso de microscópios em laboratório é muito importante como auxílio à caracterização dos diversos tipos de materiais. Estes equipamentos possibilitam a visualização de minúsculas estruturas que compõem a matéria, através da ampliação de imagens. De acordo com Dedavid, Gomes e Machado (2007), eles são classificados como fotônicos, que tem como base os fótons de luz gerados, ou eletrônicos, que atuam por emissão de elétrons e podem ser de varredura ou de transmissão.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é muito importante nas análises laboratoriais, pois apresenta boa qualidade de imagens para pequenas estruturas, oferecendo grande auxílio na caracterização de materiais. Sua precisão é de cerca de 2 a 5 nm. Este instrumento permite a avaliação de partes muito pequenas e com pouca quantidade de matéria, possibilitando a análise de finas geometrias. O MEV pode chegar a ampliações de até 300.000 vezes (CALLISTER, 2000).

### 2.5.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia por energia dispersiva é um recurso integrado ao MEV. Também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, essa técnica apresenta praticidade e proporciona rápidas análises. Os raios X são incididos sobre a amostra e um detector de semimetal (geralmente de silício) capta a energia, transmitindo ao software de um computador acoplado. São avaliados os efeitos de espalhamento dos raios X (TERTULIANO, 2017).

Através desta transmissão e captação identifica-se a presença de elementos

contidos nas amostras por meio de diagramas. Esta análise é utilizada em caráter qualitativo, uma vez que a precisão de detecção quantitativa é limitada, porém os resultados alcançados auxiliam muito na caracterização, como técnica inicial. (SANTOS et al., 2013).

A quantificação por MEV consiste em medir a superfície dos picos que se tem previamente identificada e então calcular as porcentagens, método que apresenta certas dificuldades em quantificar com precisão. De acordo Dedavid, Gomes e Machado (2007) fatores como a tensão de aceleração, natureza dos elementos presentes, separação dos elementos no volume analisado, presença de diferentes fases e geometria da superfície analisada, podem influenciar nos resultados.

### **2.5.3 Fluorescência de raios X (FRX)**

A análise de espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica utilizada para análise qualitativa e quantitativa de substâncias químicas. Utilizando-se a irradiação da amostra para análise, num ângulo de incidência muito raso, a fim de se obter um bom limite de detecção através da reflexão provocada pelo contato dos feixes de raios X com o ar, o que permite obter os parâmetros de análise (BELMONTE, 2005).

É possível induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios X e raios gama). Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica, que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância (JENKINS *et. al*, 1995). As análises de FRX são importantes para identificar a presença de ânions, cátions, compostos formados e elementos químicos de uma forma geral.

### **2.5.4 Difração de raios X (DRX)**

A difratometria de raios X aplica-se na caracterização de amostras sólidas, como uma técnica de microanálise, muito útil no reconhecimento da cristalinidade do material, possibilitando o dimensionamento do tamanho dos cristalitos de amostras.

Análises de DRX são úteis no laboratório, pois permitem avaliar a formação de fases e componentes intermediários em determinadas temperaturas, auxiliando nas análises de formação de compostos intermediários em reações, decomposição de substâncias, etapas de calcinação em fornos, etc. (TERTULIANO, 2017).

A técnica consiste na incidência da radiação X sobre a amostra a ser analisada, em que os fótons difratados constituem um feixe, sendo detectados no ângulo ( $2\theta$ ) e medidos em função da intensidade. Assim, pode ser detectada experimentalmente a estrutura cristalina da amostra. A resolução de uma análise de DRX depende de fatores como a tensão de aceleração dos elétrons e a corrente de sonda (MACHADO et al., 2011).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa de caráter qualitativo iniciou-se por uma série de ensaios preliminares baseados na revisão bibliográfica. Vários testes foram realizados prospectando alternativas para o processamento da sucata de metal duro. O detalhamento destes ensaios encontra-se descrito no Apêndice A.

O tipo e o tratamento dos resíduos utilizados como material de amostragem para o experimento foi o foco dos testes iniciais. Após a análise e decisão do uso de insertos (sucata dura), foram realizados ensaios na tentativa de obtenção do material para as amostras do experimento, que incluíram processos de:

- ✓ Remoção de camadas externas por corrosão;
- ✓ Fragmentação dos insetos por choque térmico;
- ✓ Oxidação térmica e moagem;
- ✓ Moagem dos insertos inteiros;
- ✓ Fragmentação com auxílio de prensa manual e moagem posterior.

Optou-se pela fragmentação e moagem, como processos para a obtenção do material de amostra para o experimento, levando-se em consideração a dificuldade na remoção das camadas externas, tamanho dos fragmentos obtidos por choque térmico, possíveis mudanças de fases na oxidação térmica e grande resistência dos insertos inteiros na moagem.

A prospecção de processos de reciclagem levou ao segundo conjunto de testes, onde foram realizados ensaios na tentativa de reprodução dos métodos apresentados na revisão de literatura, sendo:

- ✓ 15 ensaios de oxidação térmica;
- ✓ 15 ensaios de lixiviação;
- ✓ 1 ensaio de eletrólise.

Os melhores resultados obtidos nestes ensaios foram através do método de lixiviação, nos quais, dentre várias composições de soluções aquosas, destacou-se o uso do sulfato de cobre.

### 3.1 MÉTODO DE RECICLAGEM

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

### 3.2 MATERIAL PARA REPROCESSAMENTO

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

### 3.3 SOLUÇÕES PARA LIXIVIAÇÃO

*Acesso restrito*

### 3.4 PLANEJAMENTO

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

### 3.5 FASE EXPERIMENTAL

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

Acesso restrito

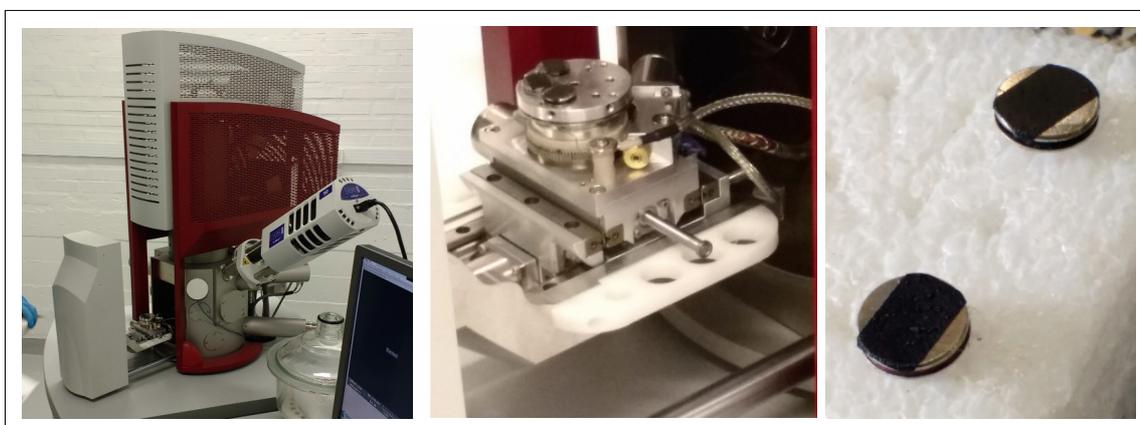
### 3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Com a finalidade de avaliar os componentes dos materiais obtidos no processamento proposto, além dos aspectos perceptíveis macroscopicamente, foram realizadas análises para caracterização destes materiais por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX).

Com o objetivo de verificação dos elementos presentes no pó, foram coletadas três amostras (n. 2, 6 e 10) para a análise em microscópio eletrônico de varredura e espectroscopia por energia dispersiva – MEV-EDS, modelo Mira3 marca Tescan. A escolha levou em consideração quantidade de pó obtida no processo de coleta e os parâmetros estabelecidos no planejamento (Quadro 4).

Após a secagem do pó, o mesmo foi depositado sobre os suportes porta-amostra, de aço inoxidável, por meio de fitas condutivas de carbono. Por tratar-se de material condutor, não foram realizados recobrimentos nas amostras (Figura 22).

Figura 22 – Análise MEV-EDS

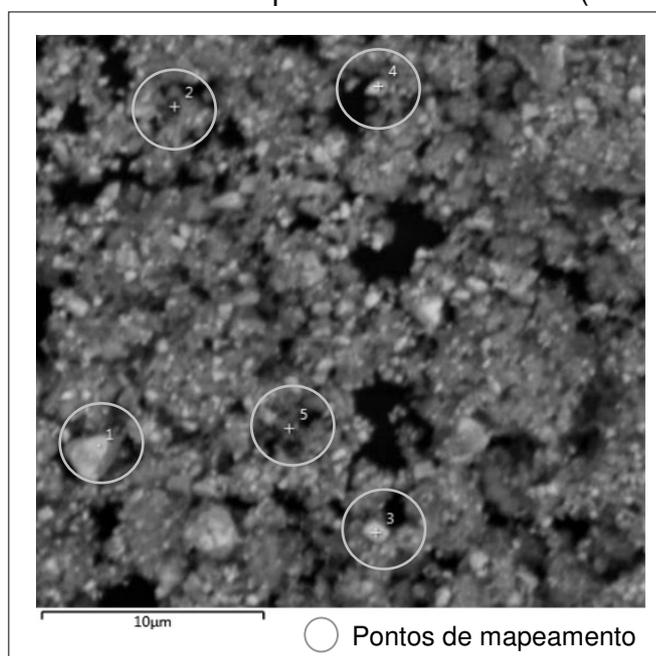


Fonte: O autor.

A Figura 23 apresenta a imagem MEV-EDS para o espectro da amostra

número 2, onde foram determinados cinco pontos de mapeamento.

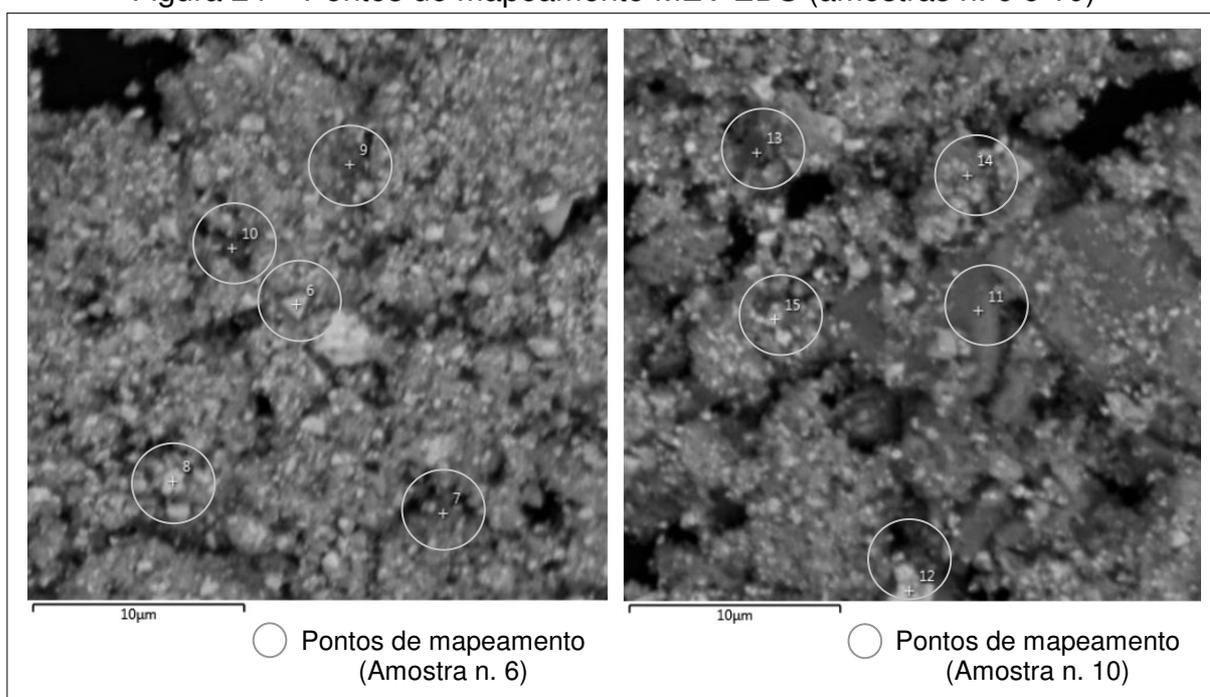
Figura 23 – Pontos de mapeamento MEV-EDS (amostra n. 2)



Fonte: O autor.

Os pontos do mapeamento das amostras de números 6 e 10 apresentam-se na Figura 24.

Figura 24 – Pontos de mapeamento MEV-EDS (amostras n. 6 e 10)



Fonte: O autor.

Para a verificação das fases presentes no pó, as mesmas amostras foram submetidas à análise difração de raio X (DRX), em aparelho difratômetro de raio X, modelo Lab X – XRD - 6000, marca Shimadzu.

As amostras de pó foram depositadas em porta-amostras de aço inoxidável, de modo a preencher suas cavidades (Figura 25).

Figura 25 – Análise DRX (Preparação das amostras)



Fonte: O autor.

A leitura foi realizada no intervalo angular de  $2\theta$ , com variação entre  $5^\circ$  e  $90^\circ$  e passo de 0,05. Utilizou-se radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , com comprimento de onda de  $1.5406 \text{ \AA}$ , obtendo-se 1701 pontos, buscando abranger os picos de identificação das fases analisadas. A Figura 26 apresenta a imagem do difratômetro durante a leitura.

Figura 26 – Análise DRX (Leitura)



Fonte: O autor.

A análise qualitativa das fases cristalinas presentes foi efetuada através da comparação do ângulo de difração de Bragg, distância interplanar e da intensidade

relativa dos principais picos, com as fichas padrão como JCPDS ou ICDD. Os dados obtidos no difratômetro foram processados pelo *software* Match! 3 – Phase Identification From Powder Diffraction, do desenvolvedor Crystal Impact.

O pó da amostra de número 12 foi submetido à análise por fluorescência de raios X (FRX), com o objetivo de identificar os elementos presentes (Figura 27). A escolha também levou em consideração a quantidade de pó necessária para o preenchimento do porta-amostra.

Figura 27 – Análise FRX (Pó)



Fonte: O autor.

Após a filtragem, todas as amostras das fases líquidas foram submetidas à análise por fluorescência de raios X (FRX) para identificar a possível presença de metais aglutinantes do metal duro. A análise foi realizada em aparelho modelo S2 RANGER, marca BRUKER (Figura 28).

Figura 28 – Análise FRX (Líquido)



Fonte: O autor.

## 4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados iniciais estão relacionados aos aspectos macroscópicos, como mudança de cor, deposição de pó, características e quantidade de material lixiviado. Na sequência apresentam-se os resultados obtidos nas análises de elementos presentes na fase líquida e no pó, por meio de fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e difração de raios X.

### 4.1 ASPECTOS MACROSCÓPICOS

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

## 4.2 ELEMENTOS PRESENTES NA FASE LÍQUIDA

*Acesso restrito*

## 4.3 ELEMENTOS PRESENTES NO PÓ

Os componentes presentes no pó foram analisados por meio de fluorescência de raios X, microscopia de varredura eletrônica (MEV-EDS) e difração de raios X.

### 4.3.1 Análise por fluorescência de raios X

Os resultados obtidos na análise por meio de fluorescência de raios X, no pó resultante da lixiviação, apresentam-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados FRX do pó.

Amostra (n.)	Cobalto (%)	Cobre (%)	Ferro (%)	Níquel (%)
12	0,01	3,73	0,00	0,03

Fonte: O autor.

Estes resultados podem ser comparados aos encontrados na literatura de revisão. A Tabela 7 apresenta os elementos geralmente encontrados no metal duro comercial, de acordo com Makino et al. (2018).

Tabela 7 – Elementos geralmente encontrados no metal duro comercial

Elementos	Quantidade em peso (%)
WC	80 a 95
Co	6 a 12
TaC	0 a 5
TiC	0 a 3
NbC	0 a 4
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0 a 2
VC	0 a 1

Fonte: Maquino et al. (2018).

Na análise de fluorescência de raios X, do pó oriundo da sucata de metal duro antes de ser processada (sucata macia), realizada por Gurmen e Friedrich (2004), foram encontrados os elementos apresentados na Tabela 8.

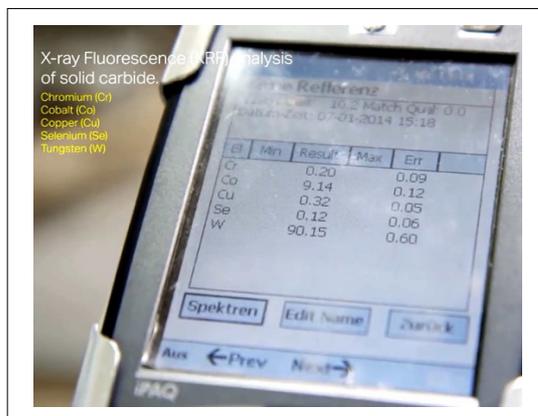
Tabela 8 – Resultados FRX para sucata de metal duro (pó)

Elementos	Quantidade em peso (%)
W	75,86
Co	8,14
C	6,07
Ti	4,18
Nb	1,35
Ni	1,00
Fe	3,40

Fonte: Gurmen e Friedrich (2004).

Em Sandvick (2018), na análise por fluorescência de raios X em resíduos sólidos, foram encontrados os resultados apresentados na Figura 33.

Figura 33 – Resultados FRX para sucata de metal duro (sólido)



Fonte: Sandvick (2018).

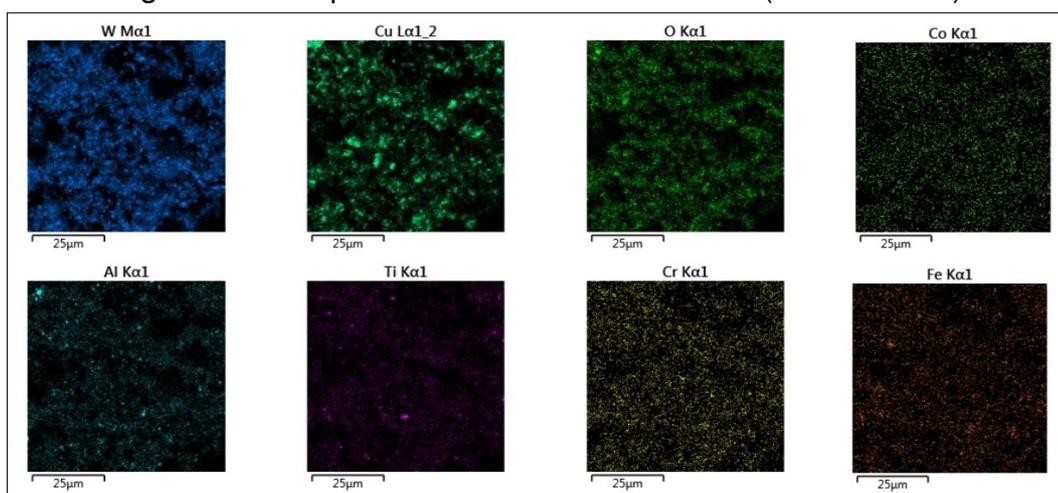
Acesso restrito

#### 4.3.2 Análise por microscopia de varredura eletrônica

O mapeamento resultante da análise por MEV-EDS, realizado nas amostras n. 2, 6 e 10 foi representado por cores, nas Figuras 34, 35 e 36. Ele foi obtido a partir de cinco pontos, conforme apresentado anteriormente nas Figuras 23 e 24, sendo que cada amostra pertence a um grupo de solução aquosa.

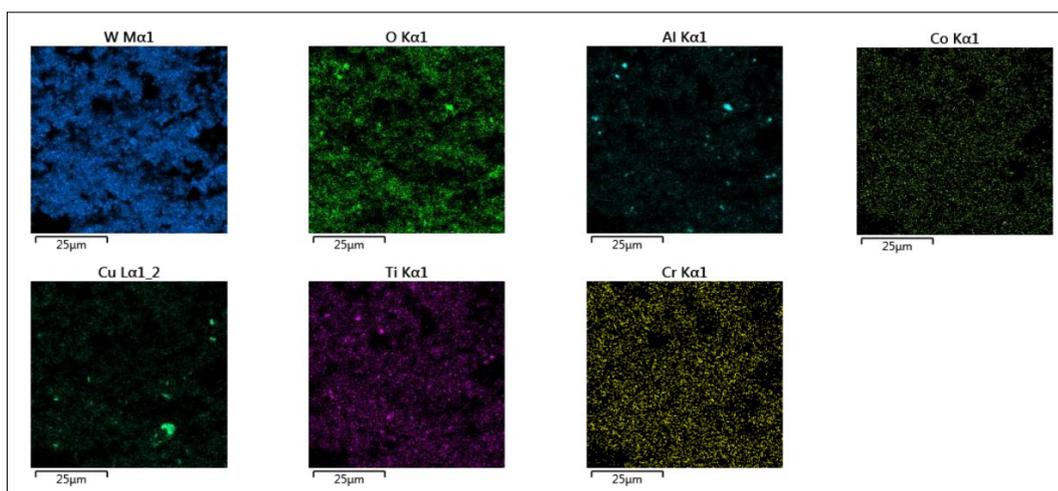
Acesso restrito

Figura 34 – Mapas dos elementos MEV-EDS (amostra n. 2)



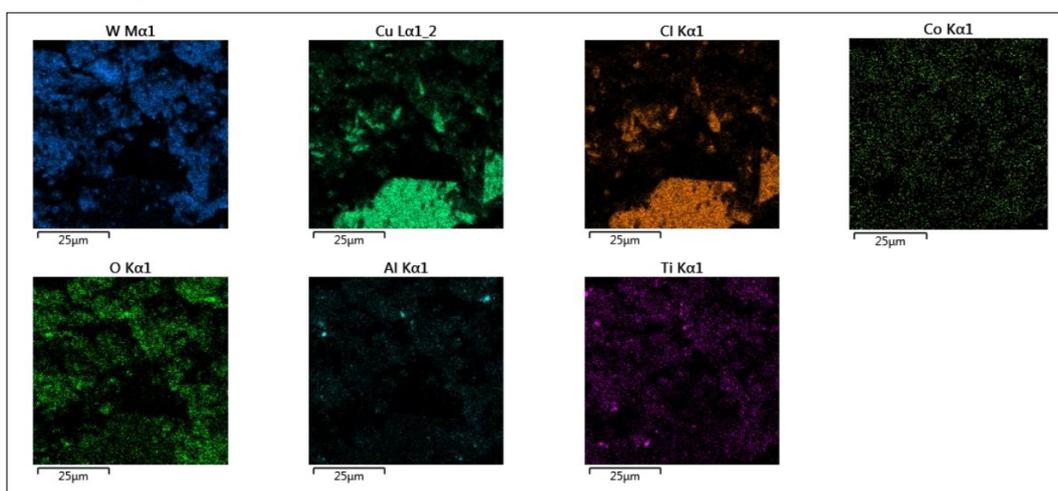
Fonte: O autor.

Figura 35 – Mapas dos elementos MEV-EDS (amostra n. 6)



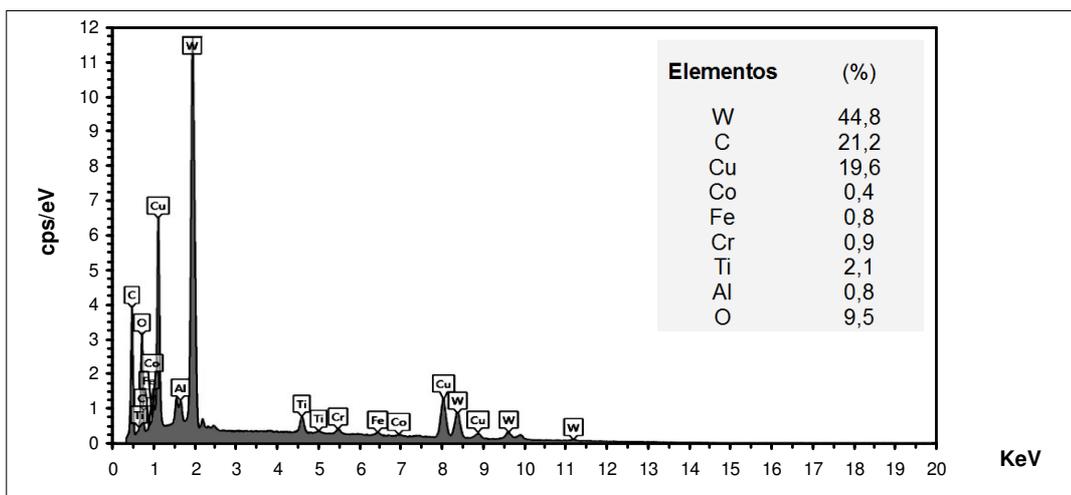
Fonte: O autor.

Figura 36 – Mapas dos elementos MEV-EDS (amostra n. 10)



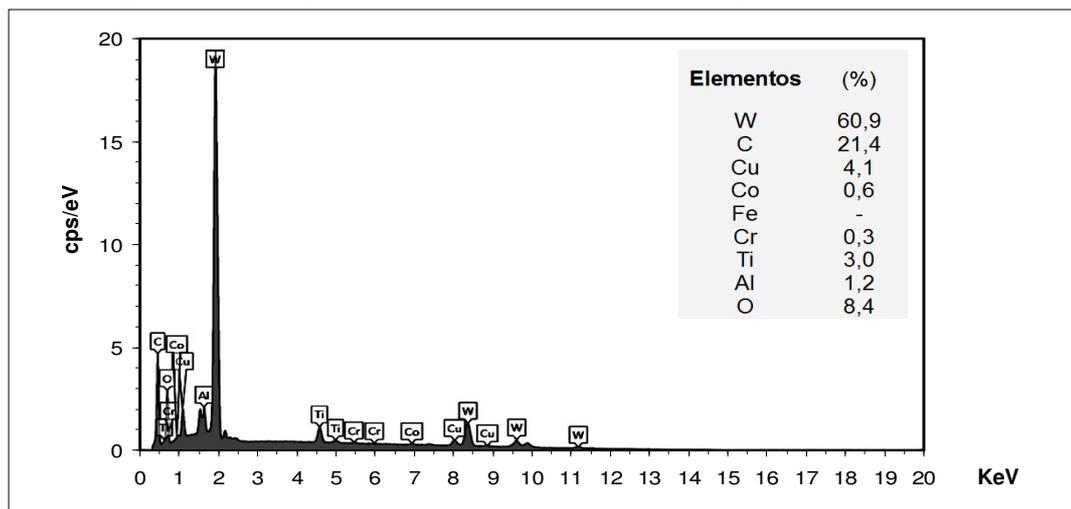
Fonte: O autor.

Figura 37 – Espectro MEV-EDS, soma de mapas (amostra n. 2)



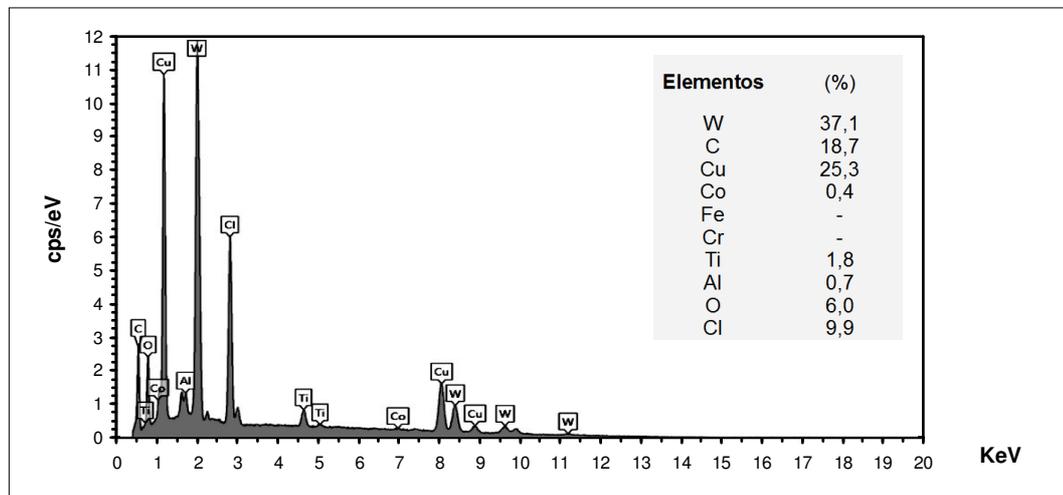
Fonte: O autor.

Figura 38 – Espectro MEV-EDS, soma de mapas (amostra n. 6)



Fonte: O autor.

Figura 39 – Espectro MEV-EDS, soma de mapas (amostra n. 10)



Fonte: O autor.

Os resultados dos espectros das análises, em caráter semiquantitativo, apresentam-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados dos espectros MEV-EDS

<b>Elementos</b>	<b>Amostra n. 2 (%)</b>	<b>Amostra n. 6 (%)</b>	<b>Amostra n. 10 (%)</b>
<b>W</b>	44,8	60,9	37,1
<b>C</b>	21,2	21,4	18,7
<b>Cu</b>	19,6	4,1	25,3
<b>Co</b>	0,4	0,6	0,4
<b>Fe</b>	0,8	-	-
<b>Cr</b>	0,9	0,3	-
<b>Ti</b>	2,1	3,0	1,8
<b>Al</b>	0,8	1,2	0,7
<b>O</b>	9,5	8,4	6,0
<b>Cl</b>	-	-	9,9

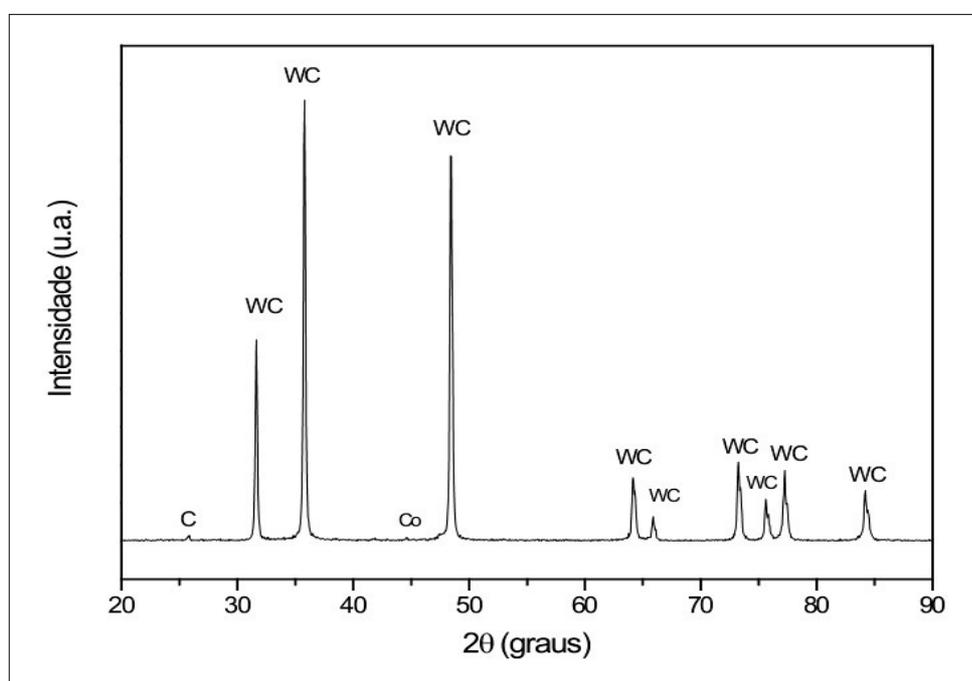
Fonte: O autor.

*Acesso restrito*

### 4.3.3 Análise por difração de raios X

As amostras n. 2, 6 e 10 também foram submetidas à análise por difração de raios X. Os difratogramas obtidos comprovam a presença da fase de carboneto de tungstênio (WC), com picos característicos, idênticos aos encontrados na revisão de literatura, como em Makino et al. (2018) ou Marques, Bobrovnitchii e Holanda (2013), que apresentaram os resultados da análise por DRX do pó de WC, antes do processo de sinterização e em temperatura ambiente (Figura 40).

Figura 40 – Análise (DRX) do pó de metal duro (WC-10%Co).

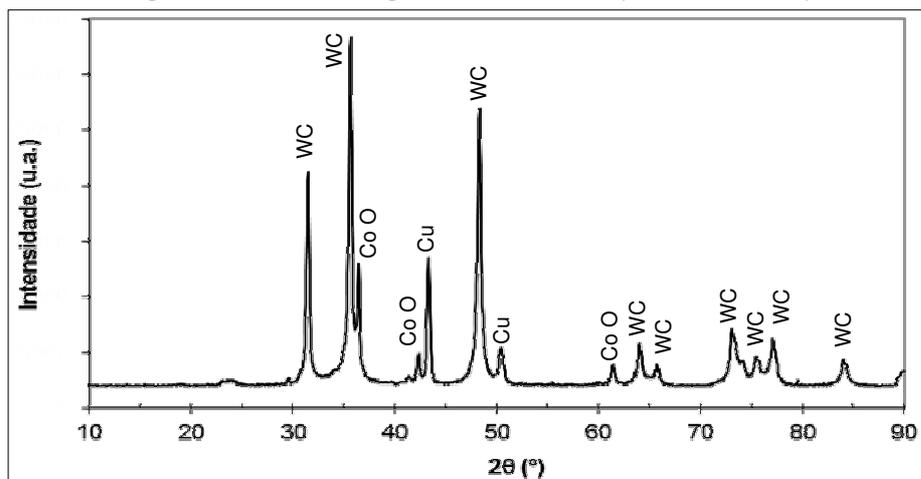


Fonte: Marques, Bobrovnitchii e Holanda (2013, p. 13).

As análises do pó por meio de difração de raios X comprovam a presença da fase WC no material lixiviado. Os picos intensos foram registrados em  $2\theta = (31,5^\circ), (35,6^\circ), (48,3^\circ), (64,1^\circ), (65,8^\circ), (73,2^\circ), (75,6^\circ), (77,1^\circ)$  e  $(84,1^\circ)$ . Os difratogramas obtidos por DRX apresentam-se nas Figuras 41, 42 e 43.

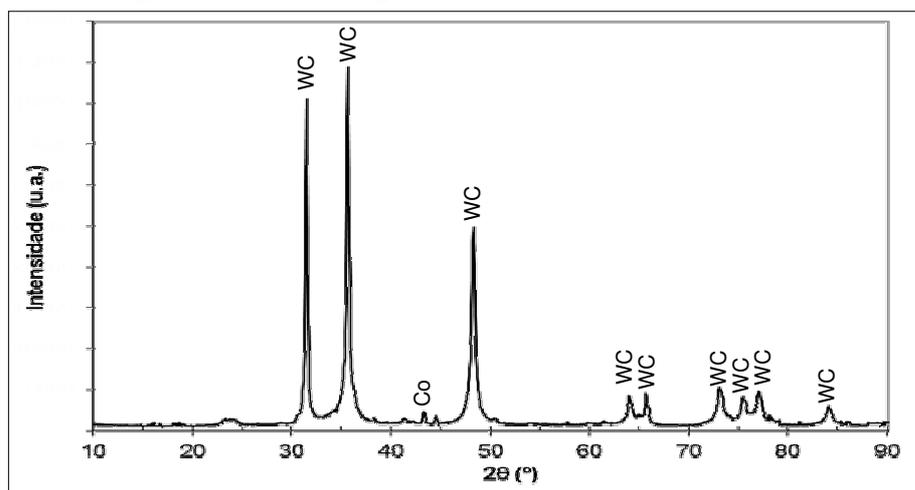
A fase WC é de grande importância para a reciclagem, pois na fabricação do metal duro ela é obtida após o processamento do óxido de tungstênio ( $WO_3$ ), por meio da carburação em fornos, com elevada temperatura e grande consumo de energia. A obtenção de um produto intermediário (WC) através da reciclagem representa grande redução de custos e energia, gerando menos poluição na fabricação do metal duro.

Figura 41 – Difratoograma de fases (amostra n. 2)



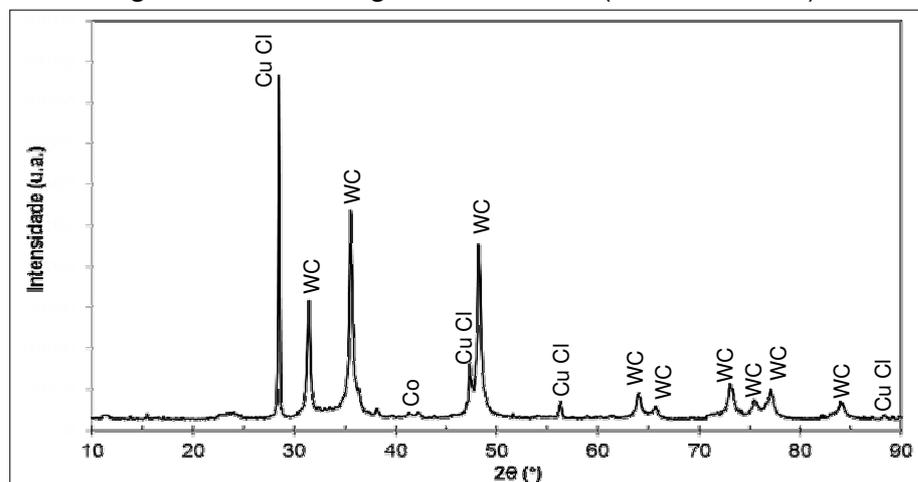
Fonte: O autor.

Figura 42 – Difratoograma de fases (amostra n. 6)



Fonte: O autor.

Figura 43 – Difratoograma de fases (amostra n. 10)



Fonte: O autor.

A identificação da fase de cobalto também foi explorada nestas análises, uma vez que se buscou a possibilidade da separação do compósito pelo processo de lixiviação proposto, porém existe certa dificuldade na caracterização deste elemento nos difratogramas gerados a partir da difração de raios X, no metal duro.

De acordo com Marques, Bobrovnitchii e Holanda (2013), a dificuldade na identificação dos picos de cobalto pode estar relacionada à sua baixa intensidade, ao contrário dos picos de carboneto de tungstênio, que são intensos. Ainda, segundo os autores, existe a possibilidade de tal fato estar relacionado à radiação Cu-K $\alpha$  utilizada, que provavelmente é absorvida pelo cobalto.

Observando o baixo percentual de cobalto, apresentado nos resultados das análises por fluorescência de raios X na amostra n. 12 (Tabela 6) e os obtidos nas amostras n. 2, 6 e 10 por MEV-EDS, tanto no mapeamento (Figuras 34, 35 e 36), quanto os espectros em caráter semiquantitativo (Tabela 9), estima-se que pequena quantidade deste elemento esteja presente no pó.

No entanto, picos de baixa intensidade de cobalto foram observados nas três amostras em aproximadamente  $2\theta = 43^\circ$  (Figuras 41, 42 e 43), comprovando sua presença. Óxidos de cobalto também foram registrados na amostra de número 2 (Figura 41) em aproximadamente  $2\theta = (36,5^\circ)$ ,  $(42,3^\circ)$  e  $(61,5^\circ)$ .

A amostra n. 6 apresentou menor quantidade de fases, indicando a presença de um número menor de componentes no material obtido. A relação entre os resultados obtidos por meio da microscopia (MEV-EDS), no mapeamento (Figuras 34, 35 e 36), espectros (Figuras 37, 38 e 39) e em caráter semiquantitativo (Tabela 9), com a difração de raios X (Figura 42), corrobora para a hipótese de maior pureza do pó obtido nesta amostra.

Na amostra n. 10, evidenciou-se a presença da fase de cloreto de cobre (Figura 43), possivelmente relacionada com [REDACTED]. Este resultado também vai ao encontro daqueles obtidos através de MEV-EDS, no mapeamento (Figura 36) e espectros (Figura 39), em caráter semiquantitativo (Tabela 9), que apontaram a presença de cloro (9,9%) nesta mesma amostra, além do maior percentual de cobre (25,3%) em relação às amostras n. 2 (19,6%) e n.6 (4,1%).

Os difratogramas e relatórios gerados a partir do *software* Match!3, com os resultados das amostras para as fases WC e Co, encontram-se no Apêndice B.

#### 4.4 DADOS OBTIDOS NO EXPERIMENTO

Os dados obtidos no experimento foram sintetizados no Quadro 6.

*Acesso restrito*

#### 4.5 ESTIMATIVA DE CUSTOS

Uma estimativa de custos para a lixiviação proposta no experimento foi feita, considerando-se a solução aquosa composta por [REDACTED] da amostra n. 6, na qual os resultados das análises de MEV-EDS e DRX apresentaram menor diversidade de elementos, indicando maior pureza do pó.

A Tabela 10 apresenta uma estimativa de valores dos materiais utilizados no experimento e do consumo de energia elétrica para obtenção do pó.

Tabela 10 – Custos da produção do pó para a amostra n. 6

Itens	Quant.	Valor (R\$) Unitário	Sub-total (R\$)
Sulfato de cobre	0,050 kg	42,00	2,10
Água destilada			
• Lavagem inicial: 300 ml			
• Solução: 200 ml	1,400 L	2,00	2,80
• Lavagem do pó: 900 ml			
[REDACTED]	0,011 L	93,00	1,00
Metal duro (sucata)	0,040 kg	35,00	1,40
Energia elétrica (moagem): 120 h x 50 W/h / 12 amostras	0,500 kw/h	0,85	0,45
Energia elétrica (agitação): 720 h x 2,4 W/h / 6 amostras	0,290 kw/h		0,25
Energia elétrica (secagem) 4 h x 500 W/h / 12 amostras	0,167 kw/h		0,15
Total			8,15
Produção da amostra n. 6 na fração de 150 ml de solução: 2,1 g			
Valor por g/150 ml = R\$ 8,15 / 2,1 g			
Total: R\$ 3,88 / g			

Fonte: O autor.

Para o resultado estimado são necessárias algumas considerações:

- ✓ A estimativa de custo não contemplou a construção de equipamentos como o moinho de insertos e o misturador, especialmente construídos para o processo experimental;
- ✓ Os valores adotados foram os praticados na região de Caxias do Sul, no período de realização do experimento;
- ✓ O processo de quebra de pastilhas foi manual e não incluso no cálculo;
- ✓ Os valores dos produtos que compõem a solução são para a aquisição por pessoa física e em pequenas quantidades, fatores que colaboraram para elevação dos custos;

- ✓ O valor da energia elétrica foi adotado a partir do consumo residencial;
- ✓ A quantidade de pó obtido na amostra n. 6 refere-se ao obtido pelo processo experimental, na fração de 150 ml, após agitação;
- ✓ A amostra n. 6 apresentou menor quantidade de pó, porém com menor quantidade de fases identificadas por DRX. A soma dos percentuais de elementos que compõem os grãos duros (C, W e Ti), na microscopia MEV-EDS, atingiu 85,3% (análise semiquantitativa), indicando melhor qualidade do material obtido.

Na hipótese da possibilidade de aproveitamento do material contido no pó em 75%, poderíamos considerar um aumento de custo em 25%, assim teríamos aproximadamente R\$ 4,85 por grama, para esta etapa do processo.

A estimativa de custo para a realização da lixiviação apresenta um valor relativamente baixo, se comparado com o preço de um produto final de metal duro.

Como exemplo, podemos citar um inserto intercambiável para abertura de canais, na operação de usinagem por torneamento, que pesa 3 g e apresentou o valor de R\$ 118,00 (nota fiscal emitida em 2018, para pessoa jurídica, em Caxias do Sul). No entanto, trata-se de um valor estimado, que possivelmente poderá sofrer grande redução, quando sistematizado por um processo produtivo industrial de produção em larga escala, com menores valores de matéria prima, sucata e energia elétrica.

#### 4.6 ASPECTOS AMBIENTAIS E DE SEGURANÇA

No experimento realizado foram utilizadas substâncias inorgânicas, porém com grau de corrosão inferior às tradicionais soluções de lixiviação encontradas na literatura de revisão realizada, como ácidos nítrico, clorídrico, sulfúrico, água régia ou soda cáustica, que na maioria dos casos foram utilizadas em altas concentrações.

*Acesso restrito*

A realização do experimento em temperatura ambiente e pressão atmosférica torna-se um aspecto importante para a segurança do processo, reduzindo possíveis riscos de acidentes de trabalho, quando pensamos em ambientes fabris.

O sulfato de cobre foi o elemento comum na composição das soluções, sendo bem menos corrosivo que as bases ou ácidos citados, porém oferecendo riscos no manuseio e exigindo cuidados com o meio ambiente.

A substância orgânica de origem vegetal, que adicionada à solução lixiviante provocou a precipitação de cobre metálico, também contribui no sentido de utilização de produtos mais sustentáveis.

Considera-se que os resultados obtidos nos ensaios preliminares (Apêndice A), mereçam estudos futuros, pois a substância de origem vegetal pode representar um importante caminho na recuperação dos metais contidos nas soluções aquosas utilizadas no experimento. Salienta-se que a substância de origem orgânica comprovou sua eficiência na recuperação de cobre na solução de lixívia, não sendo encontradas literaturas de referência para esta aplicação, na revisão realizada.

No aspecto do descarte dos produtos oriundos deste experimento, consideramos que as substâncias ácidas podem ser neutralizadas com bases. Os procedimentos de segurança, manuseio, transporte e descarte do sulfato de cobre e dos ácidos clorídrico e sulfúrico utilizados, constam nas fichas de informações de segurança de produtos químicos (FISPQs), de acordo com a norma da ABNT, NBR 14725-4:2014, como em Merk (2017, 2018a, 2018b).

## 5 CONCLUSÕES

Os métodos de reciclagem estão sendo estudados por diversos pesquisadores, buscando soluções que causem menor impacto ambiental, ambientes de trabalho mais seguros, redução no consumo energético, viabilidade técnica e econômica. O estudo realizado alinha-se a essa corrente, corroborando na análise de possíveis caminhos para a recuperação dos principais componentes do metal duro.

O experimento realizado por método semidireto de lixiviação com o uso de sulfato de cobre, comprovou a possibilidade de separação dos elementos aglutinantes e as partículas duras que compõem o metal duro, com materiais e processos simples, que podem proporcionar um custo relativamente baixo, segurança no ambiente fabril e menores riscos de danos ambientais, quando comparado com a maioria dos processos apresentados na revisão da literatura.

O experimento apresenta uma nova via para a recuperação dos metais contidos no metal duro, por meio de reações químicas, não encontrados na revisão de literatura realizada. [REDACTED]

Neste estudo destacaram-se as amostras pertencentes ao grupo das soluções de [REDACTED], por apresentarem maior produção de pó do material reciclável, porém tornam-se necessários estudos futuros para a separação dos elementos contidos no material reprocessado, tendo em vista a importância dos mesmos e o grau de pureza exigido para a posterior sinterização.

A amostra pertencente ao grupo das soluções de [REDACTED] [REDACTED] apresentou um caminho para a recuperação dos metais com menor quantidade de elementos presentes no pó do material obtido, fator que pode contribuir para a redução de elementos contaminantes no reprocessamento.

A utilização de uma substância orgânica, de origem vegetal, nos ensaios que antecederam a fase experimental, provocou a precipitação de cobre metálico da fase líquida. Tal fato pode contribuir para o processamento da sucata de metal duro, especialmente para a separação dos elementos encontrados na fase líquida, da qual podemos obter o cobalto, após o processo de lixiviação. A aplicação deste tipo de substância para a reciclagem de metal duro também não foi encontrada na revisão

de literatura realizada.

Conclui-se que o estudo oferece uma nova possibilidade de processamento, para a recuperação de materiais como o carboneto de tungstênio e o cobalto, dentro do método semidireto de reciclagem do metal duro, por lixiviação, utilizando soluções aquosas de sulfato de cobre, que merecem futuras prospecções para sua aplicação industrial.

## 5.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

O estudo realizado buscou elucidar as tendências e características da maioria dos processos patenteados e pesquisas publicadas por meio de artigos nas últimas décadas, encontrando diversos parâmetros utilizados, evidenciando e tabulando tais informações, para auxílio de futuras pesquisas neste campo.

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 de metal duro, necessitando de processos mais eficientes num futuro próximo.

Os aspectos de eficiência energética, qualidade do pó obtido para reprocessamento, custos operacionais, ambiente de trabalho na reciclagem, impacto ambiental, capacidade produtiva e de comercialização dos produtos reciclados, além de estreita relação com as tecnologias e produtos utilizados no ciclo produtivo do metal duro, são fundamentais para o desenvolvimento dos novos processos produtivos de reciclagem do metal duro.

O experimento realizado se traduz numa nova via de reciclagem do metal duro com o uso do sulfato de cobre, de forma simples e com custo relativamente baixo, possibilitando a recuperação de seus componentes, tanto aglutinantes quanto as partículas duras, em particular o cobalto e o carboneto de tungstênio.

Foram utilizados componentes menos corrosivos, sendo também menos agressivos ao ambiente de trabalho e ao trabalhador, quando comparados aos tradicionais elementos lixivantes, como os ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico, água régia ou a soda cáustica, gerando, portanto menor poluição. Também foram obtidos resultados importantes na separação do cobre das soluções utilizadas, utilizando-se uma substância de origem vegetal, obtida a partir do extrato [REDACTED], que provocou a precipitação de cobre metálico na solução lixivante.

Não sendo encontradas referências bibliográficas na revisão de literatura realizada, considera-se que o uso das substâncias contendo sulfato de cobre e o extrato vegetal mencionado possa contribuir para a reciclagem do metal duro. Assim, a reciclagem em escala industrial pode ser beneficiada com mais uma possibilidade para a recuperação dos componentes do metal duro, com boa relação custo-benefício e maior segurança no processo produtivo.

## 5.2 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS

Este estudo apresenta uma nova possibilidade de reciclagem, que merece aprofundamentos teóricos e práticos para sua aplicação industrial, tendo a necessidade de processos posteriores para a purificação e processamento dos metais obtidos pelo método proposto.

Estudos e experimentos futuros poderão prospectar a aplicação do processo apresentado, dentro de um ciclo completo de manufatura do metal duro, com a obtenção dos materiais reprocessados e posterior fabricação de novas ferramentas de corte, a exemplo do modelo de Wongsisa, Srichandr e Poolthong (2015), no qual as ferramentas foram produzidas e testadas em operações de usinagem por torneamento.

Considera-se que os resultados obtidos nos ensaios preliminares, referentes ao uso de uma substância orgânica para a precipitação de cobre metálico, também mereçam estudos futuros, pois podem representar um caminho em potencial para a recuperação dos metais contidos nas soluções aquosas utilizadas neste experimento, ou ainda, para outras aplicações envolvendo soluções aquosas com o uso do sulfato de cobre, uma vez que não foram encontrados relatos do uso deste tipo de substância para esta aplicação, na revisão bibliográfica realizada.

A fronteira do estudo apresentado foi a obtenção dos pós e suas análises laboratoriais. Esta etapa de estudos e experimentos não contemplou o ciclo completo de reciclagem. Questões como processos de purificação do pó, tamanho de grãos e reaproveitamento dos materiais utilizados na lixiviação, são possibilidades a serem estudadas para a aplicação dos produtos obtidos a partir do material reciclado.

## REFERÊNCIAS

ARUMUGAVELU, Jayakannan. **Process for recycling of tungsten carbide alloy**. U.S. Patent Application n. 13/516,458, 4 out. 2012.

EVERY, Howard S. **Process of preparing tungstic oxide from sintered masses containing tungsten carbide**. U.S. Patent n. 2,704,240, 15 mar. 1955.

BARNARD, Paul G.; KENWORTHY, Heine. **Reclamation of refractory carbides from carbide materials**. U.S. Patent n. 3,595,484, 27 jul. 1971.

BELMONTE, E.P. Espectrometria por fluorescência de raios- x por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de monte carlo. 2005. 163 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências e Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- RJ, 2005.

BBC, British Broadcasting Corporation. **O metal precioso que está criando uma nova 'febre do ouro'**. 2018. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/internacional-45019188>>. Acesso em: 01 out. 2019.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais**: Uma introdução. Editora LTC, 5ª Edição, 2000.

CHENEY, Richard F.; BANSAL, Anil. **Method of recovering metal carbides**. U.S. Patent n. 4,466,945, 21 ago. 1984.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre - RS. Editora Edipucrs, 2007.

DINIZ, Anselmo Eduardo; MARCONDES, Francisco Carlos; COPPINI, Nivaldo Lemos. **Tecnologia da usinagem dos materiais**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2001.

DOBRZAŃSKI, Leszek A. et al. Tribological properties of the PVD and CVD coatings deposited onto the nitride tool ceramics. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, n. 1-3, p. 179-185, 2006.

DOBRZAŃSKI, Leszek A.; MIKULA, Jaroslaw. Structure and properties of PVD and CVD coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ TiC mixed oxide tool ceramics for dry on high speed cutting processes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 164, p. 822-831, 2005.

EDTMAIER, Christian 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.

FARRELL, George; ANDERSON, Diana M.; WALTON, Michael E. **Tungsten recovery from carbides**. U.S. Patent n. 4,533,527, 6 ago. 1985.

FERNANDES, Cristina. M.; SENOS, Ana. M. R. Cemented carbide phase diagrams: a review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 29, n. 4, p. 405-418, 2011.

FRUCHTER, Moshe; MOSCOVICI, Anutza. **Process for the recovery of tungsten in a pure form from tungsten containing materials**. U.S. Patent n. 4,629,503, 16 dez. 1986.

GU, Wang-Hoi 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.

GURMEN, Sebahattin; FRIEDRICH, Bernd. 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.

GÜRMENT, Sebahattin; FRIEDRICH, Bernd; STOPIĆ, Srećko. 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, Albert G.; CAMPBELL, John A.; MAGEL, Theodore T. **Process for reclaiming cemented metal carbide**. U.S. Patent n. 3,953,194, 27 abr. 1976.

HEIDER, Mathias. **Perspectivas do cobalto**. 2018. In: Revista In The Mine. Disponível em: <<https://www.inthemine.com.br/site/perspectivas-do-cobalto/>>. Acesso em: 01 out. 2019.

HOLLECK, Helmut. Constitutional aspects in the development of new hard materials. In: **Science of Hard Materials**. Springer, Boston, MA, 1983. p. 849-861.

ITIA, Associação Internacional da Indústria de Tungstênio. **Informações sobre tungstênio: fontes, propriedades e usos**. 2011. Disponível em: <<http://www.itia.info/mining-beneficiation.html>>. Acesso em 3 mar. 2019.

JONSSON, Kurt Alfred. **Process for chlorination of material containing hard metal**. U.S. Patent n. 3,560,199, 2 fev. 1971.

JOSEPH, Trapp George. **Method of recovering hard metal carbides from sintered masses**. U.S. Patent n. 2,485,175, 18 out. 1949.

JENKINS, R.; GOULD; R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

KAMIMOTO, Yuki et al. Electrochemical leaching of tungsten from hard metal alloy using molten sodium hydroxide. **Materials Transactions**, v. 56, n. 5, p. 733-737, 2015.

KIM, Sunjung; SEO, Bosung; SON, Seong-Ho. Dissolution behavior of cobalt from WC–Co hard metal scraps by oxidation and wet milling process. **Hydrometallurgy**, v. 143, p. 28-33, 2014.

KINSTLE, George P.; MAGDICS, Alex T. **Process for recovering the carbide metal from metal carbide scrap**. U.S. Patent n. 6,395,241, 28 maio 2002.

KOBAYAKAWA, Yoshitaka. **Method of recovering the component metals from sintered metal carbides**. U.S. Patent n. 4,140,597, 20 fev. 1979.

KOJIMA, Takashi. et al. Recycling process of WC-Co cermets by hydrothermal treatment. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 19, p. 5167-5172, 2005.

KONGOLO, Kitala. et al. Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 12, p. 1371-1374, 2003.

KORLOY, Inc. **Ferramentas de corte Korloy: 2010 – 2011 CA-PO-01**. 2010. Disponível em: <<http://global.korloy.com/newkorloy/eng/file/2011Portuguese.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2019.

KROOK, Joakim; BAAS, Leenard. 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, Erik; SCHUBERT, Wolf-Dieter. Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. **Vienna University of Technology, Vienna, Austria, Kluwer**, p. 124-125, 1999.

LEE, Gil-Geun; KWON, Han-Sang; HA, Gook-Hyun. Oxidation behavior of WC-Co hardmetal. **Journal of Korean Powder Metallurgy Institute**. Inst. v. 11, p. 111-117, 2004.

LEE, Jae-chun 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.

LEE, Jaeryeong; KIM, Suyun; KIM, Byoungjin. 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.

LIN, Jing-Chie; LIN, Jainn-Yuan; LEE, Sheng-Long. **Process for recovering tungsten carbide from cemented tungsten carbide scraps by selective electrolysis**. U.S. Patent n. 5,384,016, 24 jan. 1995.

LIU, Song et al. Binder-free integration of insoluble cubic CuCl nanoparticles with a homologous Cu substrate for lithium ion batteries. **Rsc Advances**, v. 6, n. 5, p. 3742-3747, 2016.

LOHSE, Michael. **Sodium tungstate preparation process**. U.S. Patent n. 5,993,756, 30 nov. 1999.

LUO, Lin. 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.

MACHADO, André da Silveira et al. Quantificação por DRX dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto-forno. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 8, n. 4, p. 254, 2011.

MACINNIS, Martin B.; VANDERPOOL, Clarence D. **Process for the reclamation of uncemented tungsten carbide powders**. U.S. Patent n. 3,947,555, 30 mar. 1976.

MACINNIS, Martin B.; VANDERPOOL, Clarence D.; BOYER, Carl W. **Process for recovering tungsten from tungsten carbides containing an iron group of metals**. U.S. Patent n. 3,887,680, 3 jun. 1975.

MAKINO, Takahiko 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.

MARCONDES, Francisco Carlos. **A história do Metal Duro**. São Paulo: Unidas Artes Gráficas e Editora, 1990.

MARQUES, C. M. F. G.; BOBROVNITCHII, G. S.; HOLANDA, J. N. F. Phase analysis by x-ray diffraction on the WC-10Co doped with rare-earth elements obtained under high pressure. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 18, n. 1, p. 10-18, 2013.

MARTIN, Brice E.; RITSKO, Joseph E.; ACLA, Howard L. **Process for removing tungsten from cemented tungsten carbide**. U.S. Patent n. 4,255,397, 10 mar. 1981.

MENASHI, Jameel; RAPPAS, Alkis S.; DOUGLAS, Donald A. **Vanadium recovery from scrap alloys**. U.S. Patent n. 4,298,582, 3 nov. 1981.

MERCK – **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: Ácido clorídrico 32%**. 2018a. Disponível em: <[http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA\\_CHEM-100319?Origin=PDP](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA_CHEM-100319?Origin=PDP)>. Acesso em 24 mar. 2019.

MERCK – **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: Ácido sulfúrico 98%**. 2017. Disponível em: <[http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA\\_CHEM-112080?Origin=PDP](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA_CHEM-112080?Origin=PDP)>. Acesso em 24 mar. 2019.

MERCK – **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: Sulfato de cobre II**. 2018b. Disponível em: <[http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA\\_CHEM-102790](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA_CHEM-102790)>. Acesso em 24 mar. 2019.

MESQUITA, Maiby Cabral. **Extração de cobalto(II), ferro(III) e níquel(II) na presença de KSCN utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por poli(óxido de etileno) ou copolímero tribloco L35 e sais de sulfato**. 2010. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.

MOOR, Trent Edward. **Process of separating hard constituents from sintered hard metals**. U.S. Patent n. 2,407,752, 17 set. 1946.

MORADI, E. Habibzadeh 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.

NIE, Zuoren; XI, Xiaoli. **Process for recycling waste carbide**. U.S. Patent Application n. 14/908,495, 21 jul. 2016.

NUTZEL, Hans G.; KUHL, Rudolf. **Process for decomposing hard metal scrap**. U.S. Patent n. 4,349,423, 14 set. 1982.

PEE, Jae-Hwan 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, 2015a.

PEE, Jae-Hwan et al. Extraction factor of pure Ammonium Paratungstate from tungsten scraps. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 60, n. 2, p. 1403-1405, 2015b.

PIERSON, Hugh O. **Handbook of refractory carbides and nitrides**: properties, characteristics, processing and applications. William Andrew, 1996.

PINTO, Duarte 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, Lucretia R. **Process for recovering tungsten from cemented tungsten carbide**. U.S. Patent n. 4,256,708, 17 mar. 1981.

RINTARO, Takahashi; TAKEHIKO, Yuize. **Method of chemically disintegrating and pulverizing solid material**. U.S. Patent n. 2,848,313, 19 ago. 1958.

RINTARO, Takahashi; TAKEHIKO, Yuize. **Method of chemically disintegrating and pulverizing solid material**. U.S. Patent n. 2,848,313, 19 ago. 1958.

ROSOF, Barry H. **Process for recovering valuable metals from superalloy scrap**. U.S. Patent n. 4,138,249, 6 fev. 1979.

SADER, Ana Paula de Oliveira. **Estudo espectrofotométrico do sistema cobalto (II)/tiocianato e seu aproveitamento analítico**. 2002. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo - SP

SANDS, Raymond Leonard; SHAKESPEARE, Charles Roy. **Powder metallurgy: practice and applications**. Newnes, 1966.

SANDVIK, Hyperion. **A ciência da reciclagem de carboneto de tungstênio**. 2016. Disponível em: <<http://www.hyperion.sandvik.com/pt-br/tecnologia/programa-dereciclagem-de-metal-duro/ciencia-da-reciclagem/>>. Acesso em: 17 mar. 2019.

SANDVICK. **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.

SANTOS, Alessandra Agna Araújo Dos. **Estudo da sinterização de carbeto de tungstênio utilizando ligantes alternativos 316L e FeNi com adição de cromo**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN.

SANTOS, Angélica da Cunha dos. **Estudo da cinética de sinterização em estado sólido de ligas metal duro WC-Co e WC-Fe-Ni-Co via plasma pulsado**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes - RJ.

SANTOS, Elenir Souza et al. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.

SECO, Tools. **Metal Duro: Treinamento Seco**. São Paulo: Elanders, 1990.

SEEGOPPAUL, Purnesh; GAO, Lin. **Method of forming nanograin tungsten carbide and recycling tungsten carbide**. U.S. Patent n. 6,524,366, 25 fev. 2003.

SEEGOPPAUL, Purnesh; WU, Li. **Reclamation process for tungsten carbide and tungsten-based materials**. U.S. Patent n. 5,613,998, 25 mar. 1997.

SEO, Bosung; KIM, Sunjung. 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.

SHARMA, Indrakumar G. et al. Electrowinning of cobalt from sulphate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 80, n. 1-2, p. 132-138, 2005.

SHEMI, Alan et al. Recycling of tungsten carbide scrap metal: A review of recycling methods and future prospects. **Minerals Engineering**, v. 122, p. 195-205, 2018.

SHWAYDER, Warren M. **Method of disintegrating sintered hard carbide masses**. U.S. Patent n. 3,438,730, 15 abr. 1969.

SHWAYDER, Warren M. **Process for recovering refractory carbide particles from pieces of cemented carbides**. U.S. Patent n. 3,635,674, 18 jan. 1972.

SUMITOMO, Group. **Reciclagem de ferramentas de metal duro**. 2015a. Disponível em: <<http://www.sumitool.com/br/csr/recycling-of-carbide-tools/>>. Acesso em: 27 fev. 2019.

\_\_\_\_\_. **Refino eficiente do tungstênio**. 2013. Disponível em: <<http://www.sumitool.com/br/csr/recycling-of-carbide-tools/necessary.html>>. Acesso em: 27 fev. 2019.

\_\_\_\_\_. **Processo de zinco**. 2015b. Disponível em: <<http://www.sumitool.com/br/csr/recycling-of-carbide-tools/recycling.html>>. Acesso em: 27 fev. 2019.

TERTULIANO, Ruan Sávio da Costa. **Síntese, caracterização e avaliação cinética da obtenção de WC-Co através de reação gás-sólido**. 2017. Dissertação de Mestrado. Brasil.

TORRES, Camila S.; SCHAEFFER, Lírio. 7. Sinterização do composto metal duro WC - Co. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, 2009.

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa. **Imagens da tabela periódica: Cobalto em eritrita**. 2019. Disponível em: < <https://imagens.tabelaperiodica.org/cobalto-em-eritrita/>>. Acesso em: 01/10/2019

VANDERPOOL, Clarence D. **Electrolytic disintegration of sintered metal carbides**. U.S. Patent n. 4,385,972, 31 maio 1983.

VANDERPOOL, Clarence D.; KIM, Tai K. **Electrolytic method for producing ammonium paratungstate from cemented tungsten carbide**. U.S. Patent n. 5,021,133, 4 jun. 1991.

VANDERPOOL, Clarence D.; MCCLINTIC, Robert P. **Recovery of tungsten from heavy metal alloys**. U.S. Patent n. 4,338,126, 6 jul. 1981.

VENKATESWARAN, Sankaran 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.

WANG, H.; WEBB, T.; BITLER, J.W. Study of thermal expansion and thermal conductivity of cemented WC–Co composite. **International Journal of refractory metals and hard materials**, Rogers – Arkansas - Eua, v. 49, n. 10, p.170-177, mar. 2015.

WONGSISA, Saharat; SRICHANDR, Panya; POOLTHONG, Nuchthana. Development of manufacturing technology for direct recycling cemented carbide (WC-Co) tool scraps. **Materials Transactions**, v. 56, n. 1, p. 70-77, 2015.

XAVIER, Lúcia Helena; LINS, Fernando A. Freitas. Mineração Urbana de resíduos eletroeletrônicos: uma nova fronteira a explorar no Brasil. **Brasil Mineral**, n. 379, p. 22-26, 2018.

XU, Xiangming 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.

YANG, Xingbo; XIONG, Jie; SUMI, Toshinari. **Recycling tungsten carbide**. U.S. Patent Application n. 12/760,859, 3 mar. 2011.

ZHANG, Yongqiang 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.

## APÊNDICE A - Ensaio preliminares ao experimento

### SUMÁRIO

<b>1 OBTENÇÃO DE MATERIAIS PARA AS AMOSTRAS.....</b>	<b>92</b>
1.1 REMOÇÃO DAS CAMADAS EXTERNAS POR CORROSÃO.....	93
1.2 FRAGMENTAÇÃO DOS INSERTOS POR CHOQUE TÉRMICO .....	93
1.3 OXIDAÇÃO TÉRMICA E MOAGEM .....	94
1.4 MOAGEM DOS INSERTOS INTEIROS.....	95
1.5 FRAGMENTAÇÃO COM AUXÍLIO DE PRENSA MANUAL E MOAGEM .....	96
<b>2 ENSAIOS DE PROCESSOS.....</b>	<b>97</b>
2.1 OXIDAÇÃO TÉRMICA .....	97
2.2 ELETRÓLISE .....	99
2.3 LIXIVIAÇÃO .....	101

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pó produzido por moagem no moinho de insertos .....	96
Tabela 2 – Resultados para fluorescência de raios X - 14 <sup>o</sup> ensaio.....	106

### LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Experimentos prévios - Oxidação térmica.....	98
Quadro 2 – Experimentos prévios - Lixiviação.....	101

## 1 OBTENÇÃO DE MATERIAIS PARA AS AMOSTRAS

Os materiais para as amostras foram obtidos junto a grandes empresas de usinagem e restauração de ferramentas, instaladas em Caxias do Sul, no período entre 06/06/2018 a 20/06/2018. Foram coletados 10 kg de sucata dura, em forma de insertos intercambiáveis para usinagem, descartados após operações de torneamento, fresamento e furação (Figura 1) e sucatas macias, sendo 2 kg em forma de lodo (Figura 2) e 0,065 kg de pó (Figura 3), oriundos da afiação de ferramentas.

Figura 1 – Insertos



Fonte: O autor.

Figura 2 – Lodo



Fonte: O autor.

Figura 3 – Pó



Fonte: O autor.

O desafio inicial foi a escolha do tipo de sucata a ser processada. As amostras de sucata macia, coletadas em forma de pó e lodo, possuíam boas condições de processamento devido as suas características físicas, porém estes materiais apresentavam uma grande quantidade de elementos contaminantes como abrasivos, aglomerantes, óleos e demais resíduos oriundos do ambiente de afiação. Além dos contaminantes, considerou-se que o material foi submetido a transformações de fases, devido às altas temperaturas provocadas pela a abrasão, no processo de afiação. Assim, optou-se pelo uso da sucata de insertos intercambiáveis, porém sem a separação por classes, buscando uma aproximação com a realidade industrial.

Vários ensaios foram realizados na tentativa de obtenção de material para utilização nas amostras do experimento, entre eles:

- Remoção das camadas externas por corrosão;
- Fragmentação dos insetos por choque térmico;
- Oxidação térmica e moagem;
- Moagem dos insertos inteiros;
- Fragmentação com auxílio de prensa manual e moagem posterior.

### 1.1 REMOÇÃO DAS CAMADAS EXTERNAS POR CORROSÃO

O trabalho de reciclagem poderia ser facilitado se a sucata permitisse o processamento dos insertos inteiros, porém estes são recobertos por finas camadas de materiais extremamente resistentes ao desgaste, atrito, elevadas temperaturas e ataque químico.

Tentou-se romper estas camadas por corrosão. Assim, três conjuntos com 70 g de insertos inteiros foram submetidos ao ataque por agentes químicos. Os insertos foram lavados com detergente neutro para retirar resíduos e oleosidades oriundas do ambiente de usinagem e posteriormente com água destilada. As peças foram então submetidas aos ácidos sulfúrico (Figura 4), clorídrico (Figura 5) e a hidróxido de sódio (Figura 6), em meio aquoso, com concentrações de 1 mol/L e temperatura ambiente entre 15 e 25° C, onde permaneceram por um período de 30 dias.

Figura 4 – Ácido sulfúrico



Fonte: O autor.

Figura 5 – Ácido clorídrico



Fonte: O autor.

Figura 6 – Hidróxido de sódio



Fonte: O autor.

Após a observação das reações, com pequenas mudanças visuais, percebeu-se que as camadas praticamente permaneceram inalteradas.

### 1.2 FRAGMENTAÇÃO DOS INSERTOS POR CHOQUE TÉRMICO

Com base na literatura em Seo e Kim (2016) e Gu et al. (2012), que realizaram a tarefa de fragmentação dos insertos por meio de choque térmico utilizando o nitrogênio líquido, foi realizado um ensaio no intuito de provocar a quebra por choque térmico.

Alguns insertos foram aquecidos por chama, em temperatura superior a 1000 °C (Figura 7) e resfriados rapidamente em água, com temperatura entre 5 °C e 10 °C (Figura 8).

Figura 7 – Inseto aquecido



Fonte: O autor.

Figura 8 – Insetos após resfriamento



Fonte: O autor.

Nos ensaios que provocaram o choque térmico, foram obtidos apenas fragmentos de grandes dimensões (Figura 8) e a temperatura de aquecimento foi superior a 1000 °C (Figura 7), expondo o material a possíveis mudanças de fases.

### 1.3 OXIDAÇÃO TÉRMICA E MOAGEM

A oxidação térmica, com posterior moagem em moinho de bolas, apresenta-se como um possível caminho para a obtenção do pó de insertos de metal duro (SEO e KIM, 2016; LEE, KIM e KIM, 2017; KIM, SEO e SON, 2014; KOJIMA et al., 2005; CHENEY e BANSAL, 1984).

Este procedimento também foi adotado para a obtenção do pó das amostras. Duas oxidações foram realizadas em forno elétrico, com temperaturas de 900 ° e 1200 °C, durante 2 h em cada etapa. (Figuras 9, 10 e 11).

Figura 9 – Insetos antes do aquecimento



Fonte: O autor.

Figura 10 – Insetos no forno



Fonte: O autor.

Figura 11 – Insetos oxidados



Fonte: O autor.

No primeiro ensaio, com temperatura de 900 °C, não houve o rompimento das camadas externas dos insertos. Um segundo ensaio foi realizado, na temperatura de

1200 °C, buscando romper as resistentes coberturas, fator que ocasionou perda de massa do material.

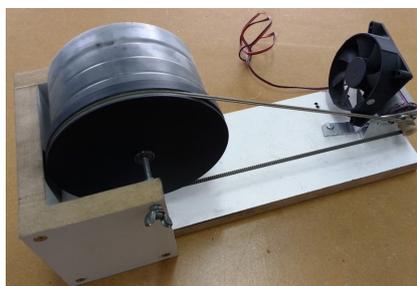
Após seu resfriamento, o material foi submetido à moagem, em moinho especialmente desenvolvido para este fim. Este equipamento foi confeccionado em carcaça de poliamida, com os próprios insertos sendo utilizados como elementos de atrito, evitando possível contaminação com outros materiais. A operação foi realizada a seco, durante 4 h a 60 rpm (Figuras 12, 13 e 14).

Figura 12 –  
Material oxidado



Fonte: O autor.

Figura 13 – Moinho



Fonte: O autor.

Figura 14 –  
Material moído



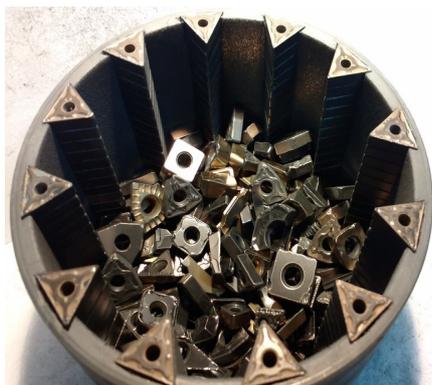
Fonte: O autor.

A moagem foi bem sucedida, porém alguns núcleos de insertos permaneceram sólidos (Figura 14).

#### 1.4 MOAGEM DOS INSERTOS INTEIROS

Para obter amostras sem interferência de calor, buscando manter o material da sucata sem alterações na sua composição, foi realizada a moagem dos insertos inteiros, por um período de 120 h a 60 rpm (Figuras 15 e 16).

Figura 15 – Moagem de insertos inteiros



Fonte: O autor.

Figura 16 – Pó obtido na moagem



Fonte: O autor.

A moagem em moinho de insertos não obteve grande produção de pó, devido à resistência mecânica do material. Após o arredondamento inicial das arestas dos insertos, notou-se gradativa redução da obtenção do pó.

O controle foi feito por coleta de material e pesagem durante o processo. Os resultados apresentam-se na tabela 1.

Tabela 1 – Pó produzido por moagem no moinho de insertos

Ordem de coleta	Produção (g/h)
1ª	1,80
2ª	1,25
3ª	1,00
4ª	0,30
5ª	0,16

Fonte: O autor.

Obs.: Pó coletado a cada 24 h de moagem;  
Tempo total 120 h.

### 1.5 FRAGMENTAÇÃO COM AUXÍLIO DE PRENSA MANUAL E MOAGEM

Observados os resultados de baixo rendimento desta moagem foi realizada a quebra dos insertos. Os insertos foram quebrados por impacto e esmagamento, com o uso de prensa manual, tipo balancim (Figuras 17 e 18).

Figura 17 –  
Prensa manual (Balancim)



Fonte: O autor.

Figura 18 –  
Metal duro fragmentado



Fonte: O autor.

O material apresentou grande resistência mecânica, com características de elevada dureza e tenacidade ao ser fragmentado por meio de prensa manual, porém, por meio deste procedimento foram preservadas as suas características físicas e químicas.

Esta tarefa é executada industrialmente através de esmagamento e impacto, em moinhos tipo britadores, de martelo ou de mandíbula (SANDVICK, 2018). No estudo realizado, 74% das publicações abordaram a reciclagem de insertos com a necessidade de fragmentação, porém esta fragmentação é relatada como de difícil processamento.

A utilização dos insertos fragmentados apresentou bom resultado na moagem, devido a grande quantidade de arestas. Assim, unindo-se os dois procedimentos, obteve-se o material utilizado nas amostras.

## **2 ENSAIOS DE PROCESSOS**

Vários experimentos preliminares foram realizados concomitantemente a revisão de literatura, explorando os processos através das produções científicas pesquisadas. Os ensaios buscaram a reprodução dos métodos de:

- Oxidação térmica;
- Eletrólise;
- Lixiviação.

### **2.1 OXIDAÇÃO TÉRMICA**

Tendo como base os estudos referentes à oxidação térmica, no intuito de obter óxidos de tungstênio, no período entre 08/08/2018 a 04/10/2018, foram realizados quinze experimentos. Destes, oito foram por meio da combustão gerada através de carvão vegetal e sete em forno elétrico.

Os ensaios iniciaram pelos experimentos em carvão vegetal e corrente de ar, sendo este aspirado pela própria combustão, no interior de uma câmara de material refratário, sobre uma grade de ferro fundido cinzento. Foram utilizadas amostras de insertos inteiros. Cada conjunto pesou aproximadamente 200g.

As variações de temperatura e tempo de exposição ao calor estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Experimentos prévios - Oxidação térmica.

Experimentos	N.	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Oxidação por meio de combustão de carvão vegetal	1	Entre 900 e 1100	2
	2		10
	3		20
	4		25
	5		12
	6		2
	7		4
	8		3
Oxidação em forno elétrico	1	1200	2
	2		4
	3		10
	4	900	2
	5		2
	6		2
	7		5

Fonte: O autor.

O controle da temperatura foi realizado por termômetro (OMEGA, mod. HH309A) e sensores termopar tipo K. Um dos sensores (T2) foi posicionado no interior do conjunto de insertos, montados a um eixo de aço carbono, enquanto que os outros dois, nas laterais (Figura 19). A temperatura registrada no interior dos insertos foi mantida entre 900 °C e 1100 °C, atingindo um pico de 1118 °C (Figuras 20 e 21). As camadas externas dos insertos sofreram oxidação (Figura 22).

Figura 19 –  
Sensores



Fonte: O autor.

Figura 20 –  
Insertos aquecidos



Fonte: O autor.

Figura 21 –  
Leitura



Fonte: O autor.

Figura 22 –  
Insertos oxidados



Fonte: O autor.

Na segunda etapa, foram realizados sete experimentos em forno elétrico, marca Brasimet, modelo PXW-5, com capacidade de aquecimento até a temperatura

de 1300 °C (Figura 23). Conjuntos de insertos com as mesmas características e peso, foram expostos ao calor (Figuras 24 e 25)

A literatura pesquisada apresentou o uso do gás oxigênio (GU et al., 2012), sendo este utilizado puro ou em misturas com o ar (HARTLINE, CAMPBELL e MAGEL, 1976), como agentes promotores da oxidação térmica. Porém, não foi possível adaptar a injeção de corrente de ar ou gás oxigênio, no forno utilizado. O aspecto dos insertos após oxidação apresenta-se na Figura 26.

Figura 23 –  
Forno elétrico



Fonte: O autor.

Figura 24 –  
Insertos



Fonte: O autor.

Figura 25 –  
Insertos ao calor



Fonte: O autor.

Figura 26 –  
Insertos oxidados



Fonte: O autor.

Nos ensaios de oxidação térmica, obteve-se uma grande quantidade de material oxidado, que facilmente foi transformado em pó no tambor de insertos, porém este pó necessita de reprocessamento para separação de seus componentes. Algumas amostras foram colocadas em ensaios de lixiviação, mas não apresentaram reação com os componentes utilizados.

Para promover a oxidação térmica utilizou-se grande quantidade de energia, tanto por combustão de carvão, quanto por consumo de energia elétrica no forno. Outro aspecto importante foi a dificuldade de rompimento das camadas externas, que levou ao emprego de temperaturas acima de 1000 °C, influenciando na mudança de fases do material das amostras.

## 2.2 ELETRÓLISE

Com base nos estudos relacionados à eletrólise, como método de reciclagem do metal duro, em especial aos autores que utilizaram o meio aquoso como eletrólito, foi realizado um experimento utilizando esta técnica em 31/10/2018.

Um conjunto de insertos inteiros pesando 70 g foi lavado e montado a um

eletrodo de cobre. Estes insertos possuíam um furo central, que permitiu a passagem do eletrodo (Figura 27). O contato elétrico ocorreu pelas superfícies superior e inferior dos insertos e das paredes do furo cilíndrico.

O eletrodo com os insertos foi conectado ao polo positivo da fonte, funcionando como ânodo da célula eletrolítica (Figura 28). O segundo eletrodo, também de cobre, foi utilizado como cátodo, sendo conectado a uma fonte de corrente contínua de 1 A, com tensão de 5 V.

Figura 27 – Insertos montados ao eletrodo



Fonte: O autor.

Figura 28 – Célula eletrolítica



Fonte: O autor.

Seguindo estudos voltados à preservação ambiental, com o uso de diversos ácidos de origem vegetal, como o acético (EDTMAIER et al., 2005), málico (SEO e KIM, 2016) e cítrico (MORADI et al., 2015), o eletrólito escolhido foi o ácido acético em solução aquosa, oriundo da fermentação de maçãs, com teor de acidez aproximado de 4%.

O eletrólito foi colocado dentro de um recipiente de vidro, com capacidade de 500 ml. A célula eletrolítica foi acondicionada dentro de um recipiente de contenção e colocada em funcionamento por 24 h, com temperatura ambiente entre 20 °C e 25 °C. O ensaio de eletrólise utilizando o eletrólito de origem orgânica apresentou resultado satisfatório em somente um dos insertos utilizados como ânodo. Este estava com algumas partes da cobertura danificada. Nos demais, as coberturas obstruíram o processo atuando como isoladores das reações.

A fixação dos insertos ao eletrodo também depende de sua geometria, no caso, utilizou-se apenas os insertos inteiros e com um furo central, o que restringiria uma aplicação industrial. O método também exige o reprocessamento do eletrólito para a recuperação do carboneto de tungstênio e a raspagem do cátodo para a coleta do cobalto.

## 2.3 LIXIVIAÇÃO

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

*Acesso restrito*

## APÊNDICE B – Relatórios das análises de DRX

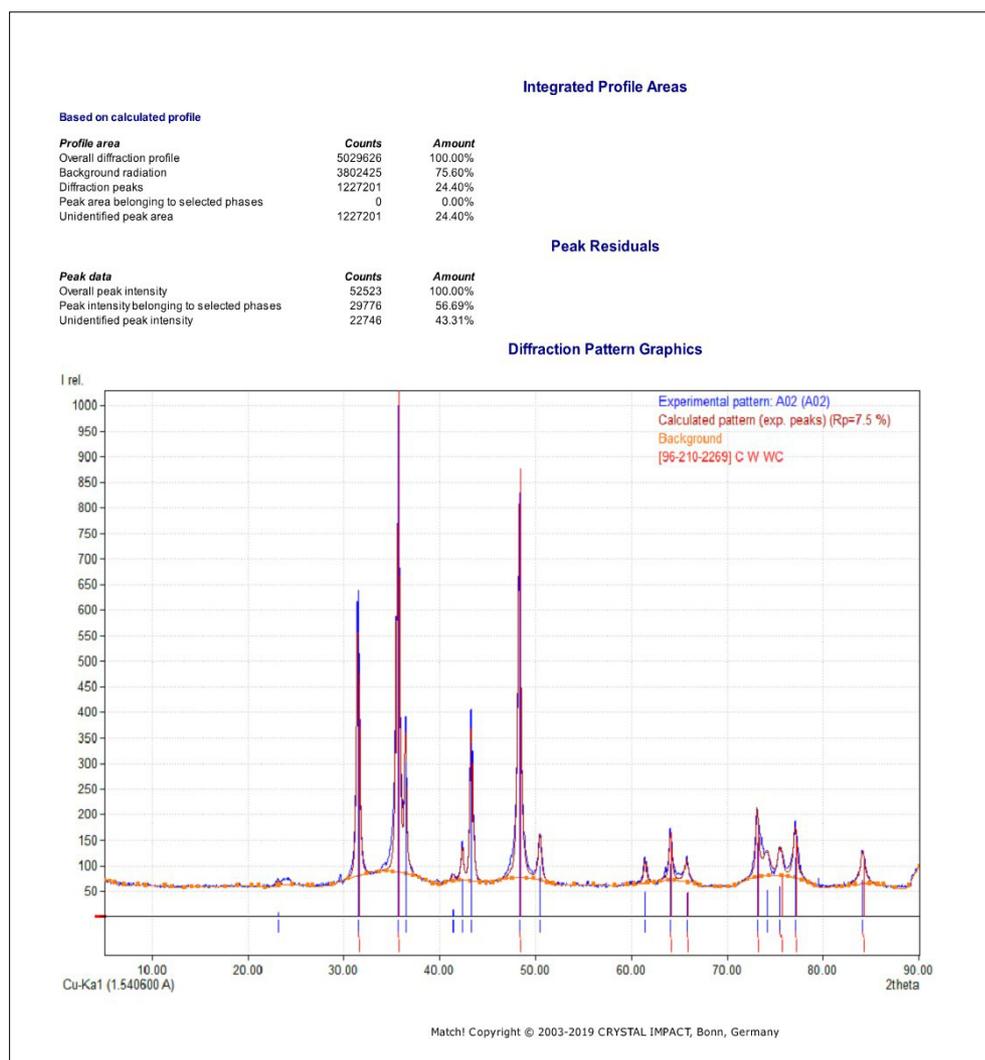
Os relatórios das análises das fases de carboneto de tungstênio e cobalto, por difração de raios X e programa Match! 3 – Phase Identification From Powder Diffraction, para as amostras números 2, 6 e 10 apresentam-se nos Quadros 1 a 6.

Quadro 1 - Fase WC – Amostra n° 2

(Continua)

Sample Data		Sample: A02 (A02)		
File name	A02.RAW			
File path	C:/Users/Guerra DM 1/Desktop/A02			
Data collected	Jul 3, 2019 17:03:18			
Data range	5.040° - 90.040°			
Original data range	5.000° - 90.000°			
Number of points	1701			
Step size	0.050			
Rietveld refinement converged	No			
Alpha2 subtracted	No			
Background subtr.	No			
Data smoothed	No			
2theta correction	0.04°			
Radiation	X-rays			
Wavelength	1.540600 Å			
Candidates				
Name	Formula	Entry No.	FoM	
WC	C W	96-210-0655	0.9424	
	C W	96-210-2263	0.9419	
	C W	96-150-1519	0.9417	
(W0.75 Al0.25) C	C Al0.25 W0.75	96-153-3238	0.9406	
	C W	96-150-1518	0.9374	
	C W	96-150-1517	0.9369	
	C W	96-150-1520	0.9357	
	C W	96-210-0637	0.9316	
	C W	96-150-1589	0.9313	
(W0.51 Al0.49) C	C Al0.49 W0.51	96-153-3239	0.9295	
	C W	96-900-7457	0.9271	
(W0.15 Al0.85) C	C Al0.85 W0.15	96-153-3241	0.9242	
	C W	96-230-0253	0.9238	
	C W	96-210-0658	0.9221	
(W0.9 Al0.1) C	C Al0.1 W0.9	96-153-3237	0.9216	
WC	C W	96-210-2266	0.9215	
(W0.26 Al0.74) C	C Al0.74 W0.26	96-153-3240	0.9212	
WC	C W	96-210-2284	0.9207	
Qusongite	C W	96-901-3304	0.9195	
WC	C W	96-210-2269	0.9171	
	C W	96-150-1568	0.9124	
WC	C W	96-210-2248	0.9114	
WC	C W	96-210-2287	0.9112	
	C W	96-150-1575	0.9102	
WC	C W	96-210-2254	0.9095	
WC	C W	96-210-2293	0.9087	
	C W	96-150-1582	0.9085	
WC	C W	96-210-2245	0.9077	
	C W	96-150-1590	0.9068	
WC	C W	96-210-2281	0.9050	
WC	C W	96-210-2290	0.9027	
WC	C W	96-210-2251	0.9019	
WC	C W	96-210-2296	0.8972	
	C W	96-210-0640	0.8965	
WC	C W	96-210-2257	0.8962	
WC	C W	96-210-2272	0.8943	
WC	C W	96-210-2299	0.8942	
WC	C W	96-210-2260	0.8934	
	C W	96-210-0652	0.8907	
	C W	96-150-1537	0.8827	
WC	C W	96-210-2275	0.8759	
	C W	96-150-1530	0.8624	
WC	C W	96-210-2302	0.8621	
	C W	96-210-0646	0.8598	
	C W	96-150-1521	0.8541	
	C W	96-210-0643	0.8463	
WC	C W	96-210-2278	0.8455	
	C W	96-150-1583	0.8413	
	Co3 Ti	96-152-3988	0.8390	
(Ga0.6 Ti0.4) Ni3	Ga0.6 Ni3 Ti0.4	96-152-2542	0.8342	
	B N	96-900-8835	0.8337	
	Au Dy	96-151-0120	0.8327	
and 150 others...				
Search-Match				
Settings				
Reference database used	COD-Inorg REV214414 2019.03.29			
Automatic zeropoint adaptation	Yes			
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60			
2theta window for peak corr.	0.30 deg.			
Minimum rel. int. for peak corr.	1			
Parameter/influence 2theta	0.50			
Parameter/influence intensities	0.50			
Parameter multiple/single phase(s)	0.50			
Peak List				
No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM
1	23.22	3.8277	8.42	0.3000
2	31.51	2.8366	551.03	0.3000
3	35.88	2.5146	1000.00	0.3000
4	36.47	2.4620	302.79	0.3000
5	41.40	2.1792	13.36	0.3000
6	42.37	2.1316	73.64	0.3000
7	43.35	2.0855	339.21	0.3000
8	48.34	1.8812	829.80	0.4000
9	50.47	1.8067	99.11	0.4000
10	61.47	1.5072	49.03	0.3000
11	64.10	1.4517	104.20	0.4000
12	65.89	1.4181	47.07	0.5000
13	73.20	1.2920	144.34	0.4000
14	74.14	1.2778	52.68	0.8000
15	75.57	1.2572	59.82	0.5000
16	77.16	1.2352	114.80	0.5000
17	84.15	1.1495	71.22	0.6000

(Conclusão)



Fonte: O autor.

## Quadro 2 - Fase Co – Amostra n° 2

(Continua)

## Match! Phase Analysis Report

Sample: A02 (A02)

**Sample Data**

File name	A02_RAW
File path	C:/Users/Guerra DM 1/Desktop/A02
Data collected	Jul 3, 2019 17:03:18
Data range	5.040° - 90.040°
Original data range	5.000° - 90.000°
Number of points	1701
Step size	0.050
Rietveld refinement converged	No
Alpha2 subtracted	No
Background subtr.	No
Data smoothed	No
2theta correction	0.04°
Radiation	X-rays
Wavelength	1.540600 Å

## Candidates

Name	Formula	Entry No.	FoM
Co3 (Ta0.17 Ti0.83)	Co3 Ti	96-152-3988	0.8390
Cobalt	Co3 Ta0.17 Ti0.83	96-152-4814	0.8197
Cobalt	Co	96-901-2948	0.7959
Cobalt	Co	96-901-2947	0.7489
Sm6 Co2 Si3	Co	96-901-1624	0.7484
	Co2 Si3 Sm6	96-152-6049	0.7434
	Co O	96-153-3088	0.7413
Ba5 Co5 Cl O13	Ba5 Cl Co5 O13	96-153-3540	0.7354
Fe Co Cr O4	Co Cr Fe O4	96-153-7129	0.7299
Mn (Cr Co) O4	Co Cr Mn O4	96-210-6073	0.7242
	Co7 Gd2	96-152-4067	0.7239
(Co0.21 Fe0.09 Cr0.70) (Co0.79 Fe0.11 Cr0.30 Ga0.80) O4	Co Cr Fe0.2 Ga0.8 O4	96-153-3584	0.7227
	Co0.92 Pd1.08 Zn11	96-400-1933	0.7214
	Co O	96-900-8619	0.7110
(Co Fe) Sn	Co Fe Sn	96-152-4171	0.7068
	Co Ga3 Lu2	96-152-7420	0.7064
	Co Te	96-900-8888	0.7039
Gd6 Co3 Si2	Co3 Gd6 Si2	96-152-6047	0.7026
(Co2.5 Ni2.5) Y	Co2.5 Ni2.5 Y	96-152-4282	0.6978
(Co0.9 Fe0.1)5 (La0.5 Y0.5)	Co4.5 Fe0.5 La0.5 Y0.5	96-152-4030	0.6975
Ba5 Co5 Cl O13	Ba5 Cl Co5 O13	96-152-6997	0.6975
	Co5 Y	96-152-4435	0.6965
Cochromite	Co Cr2 O4	96-901-3148	0.6938
Cochromite	Co1.2 Cr1.7 O4 Sb0.1	96-901-3149	0.6933
barium cobalt oxyfluorure	Ba5 Co5 F O13	96-400-1371	0.6918
(Ce0.5 La0.5) Co5	Co0.5 Co5 La0.5	96-152-4678	0.6908
Dilead cobalt tellurate	Co O6 Pb2 Te	96-200-2813	0.6903
(Co3.5 Cu1.5) (Pr0.5 Y0.5)	Co3.5 Cu1.5 Pr0.5 Y0.5	96-152-4443	0.6872
(Co4 Ga) Gd	Co4 Ga Gd	96-152-4216	0.6839
Ba (Ir0.3 Co0.7) O3	Ba Co0.7 Ir0.3 O3	96-153-0718	0.6818
	Co5 Y	96-154-0134	0.6813
	Co2.5 Pd2.5 Zn8	96-400-1934	0.6810
Ba5 Co4.028 Pt0.972 Cl O13	Ba5 Cl Co4.028 O13 Pt0.972	96-153-3543	0.6795
	Co O	96-154-1663	0.6785
(Co2.5 Cu2.5) Sm	Co2.5 Cu2.5 Sm	96-152-4987	0.6780
	Ba0.208 Co0.208 F0.042 O0.54296-410-2185	96-410-2185	0.6773
	Co5 Y	96-231-1047	0.6761
Cobalt	Co	96-901-2946	0.6736
(Co2 Ni3) (Sm0.5 Y0.5)	Co2 Ni3 Sm0.5 Y0.5	96-152-5018	0.6727
	Co0.63 Te	96-152-8122	0.6723
(Fe2.38 Co0.62 O4)	Co0.62 Fe2.38 O4	96-153-4942	0.6699
La Sr3 Ga Co2 O9	Co2 Ga La O9 Sr3	96-722-2202	0.6695
Co2 (Nb Sn)	Co2 Nb Sn	96-152-7186	0.6673
Ba (Ir0.3 Co0.7) O2.828	Ba Co0.7 Ir0.3 O2.828	96-152-2107	0.6644
(Li0.743 Co0.247) (Co1.381 Li0.619) (Ti2.67 Co0.343 O8)	Co1.971 Li1.362 O8 Ti2.67	96-153-2958	0.6606
Co5 (La0.5 Y0.5)	Co5 La0.5 Y0.5	96-152-4029	0.6587
(Co0.39 Fe0.13 Cr0.48) (Co0.61 Fe0.27 Cr0.52 Ga0.60) O4	Co Cr Fe0.4 Ga0.6 O4	96-153-3580	0.6585
Co5 (Nd0.5 Pr0.5)	Co5 Nd0.5 Pr0.5	96-152-7848	0.6571
Cobalt	Co	96-901-2945	0.6568
(Cr0.95 Ga0.05) (Co Cr0.05 Ga0.95) O4	Co Cr Ga O4	96-153-3587	0.6567
Co4.75 Si2 B	B Co4.75 Si2	96-151-1074	0.6561
(Co Ni) Zr	Co Ni Zr	96-152-4243	0.6558

and 109 others...

## Search-Match

**Settings**

Reference database used	COD-Inorg REV214414 2019.03.29
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
2theta window for peak corr.	0.30 deg.
Minimum rel. int. for peak corr.	1
Parameterinfluence 2theta	0.50
Parameterinfluence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

## Selection Criteria

## Elements:

**Elements that must be present:** Co  
**Elements that may be present:** All elements not mentioned above

## Criteria for entries added by user

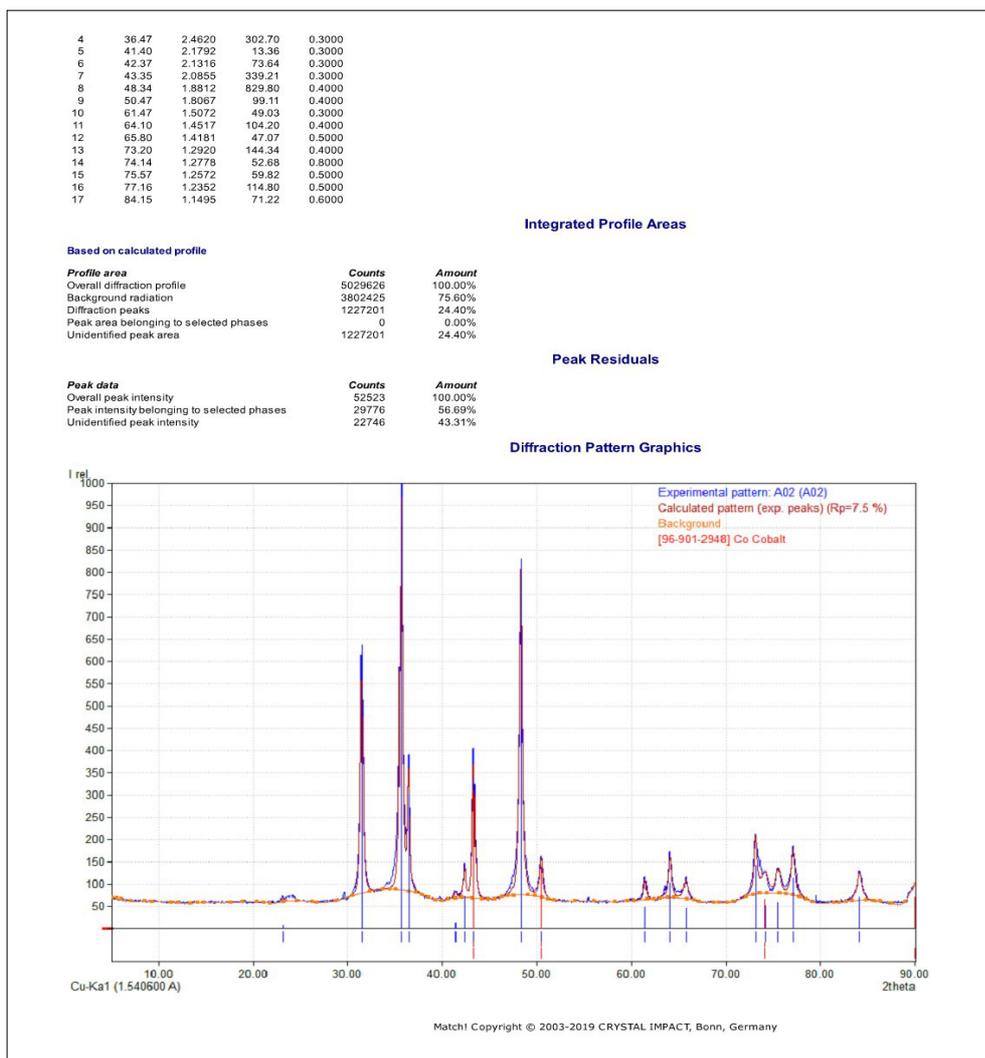
## Elements:

**Elements that must be present:** C, O, Co, W  
**Elements that may be present:** All elements not mentioned above

## Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM
1	23.22	3.8277	8.42	0.3000
2	31.51	2.8366	551.03	0.3000
3	35.68	2.5146	1000.00	0.3000

(Conclusão)



Fonte: O autor.

## Quadro 3 - Fase WC – Amostra nº 6

(Continua)

## Match! Phase Analysis Report

Sample: A06 (A06)

**Sample Data**

File name	A06.RAW
File path	C:/Users/Guerra DM 1/Downloads/DXR - UCS/A06
Data collected	Jul 4, 2019 21:22:34
Data range	5.010° - 90.010°
Original data range	5.000° - 90.000°
Number of points	1701
Step size	0.050
Rietveld refinement converged	No
Alpha2 subtracted	No
Background subtr.	No
Data smoothed	No
2theta correction	0.01°
Radiation	X-rays
Wavelength	1.540600 Å

## Candidates

Name	Formula	Entry No.	FoM
WC	C W	96-210-0655	0.9517
WC	C W	96-210-2263	0.9513
WC	C W	96-150-1519	0.9488
(W0.75 Al0.25) C	C Al0.25 W0.75	96-153-3238	0.9458
WC	C W	96-150-1518	0.9453
WC	C W	96-210-0637	0.9449
WC	C W	96-150-1517	0.9448
WC	C W	96-150-1589	0.9399
WC	C W	96-150-1520	0.9387
WC	C W	96-230-0253	0.9357
WC	C W	96-900-7457	0.9353
(W0.51 Al0.49) C	C Al0.49 W0.51	96-153-3239	0.9340
WC	C W	96-210-2266	0.9326
WC	C W	96-210-2284	0.9298
(W0.9 Al0.1) C	C Al0.1 W0.9	96-153-3237	0.9293
WC	C W	96-210-0658	0.9290
WC	C W	96-210-2269	0.9251
Qusongite	C W	96-901-3304	0.9246
WC	C W	96-210-2287	0.9215
(W0.26 Al0.74) C	C Al0.74 W0.26	96-153-3240	0.9204
WC	C W	96-210-2248	0.9204
(W0.15 Al0.85) C	C Al0.85 W0.15	96-153-3241	0.9202
WC	C W	96-210-2245	0.9180
WC	C W	96-210-2254	0.9180
WC	C W	96-210-2281	0.9161
WC	C W	96-210-2293	0.9157
WC	C W	96-150-1582	0.9133
WC	C W	96-150-1568	0.9132
WC	C W	96-150-1575	0.9125
WC	C W	96-210-2290	0.9115
WC	C W	96-210-2251	0.9092
WC	C W	96-210-0640	0.9086
WC	C W	96-150-1590	0.9082
WC	C W	96-210-2257	0.9061
WC	C W	96-210-2296	0.9061
WC	C W	96-210-0652	0.9031
WC	C W	96-210-2299	0.9028
WC	C W	96-210-2272	0.9021
WC	C W	96-210-2260	0.9013
WC	C W	96-150-1537	0.8823
WC	C W	96-210-2275	0.8742
WC	C W	96-210-2302	0.8688
WC	C W	96-210-0646	0.8624
WC	C W	96-150-1530	0.8608
WC	C W	96-210-0643	0.8577
WC	C W	96-150-1521	0.8486
WC	C W	96-210-2278	0.8360
WC	C W	96-150-1583	0.8176
WC	C W	96-210-0661	0.8174
(Gd0.5 Tm0.5) Zn	Au Dy	96-151-0120	0.8107
Pr Ag As2	Gd0.5 Tm0.5 Zn	96-152-7068	0.8105
and 150 others...	Ag As2 Pr	96-720-9314	0.8052

## Search-Match

**Settings**

Reference database used	COD-Inorg REV214414 2019.03.29
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
2theta window for peak corr.	0.30 deg.
Minimum rel. int. for peak corr.	1
Parameter/influence 2theta	0.50
Parameter/influence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

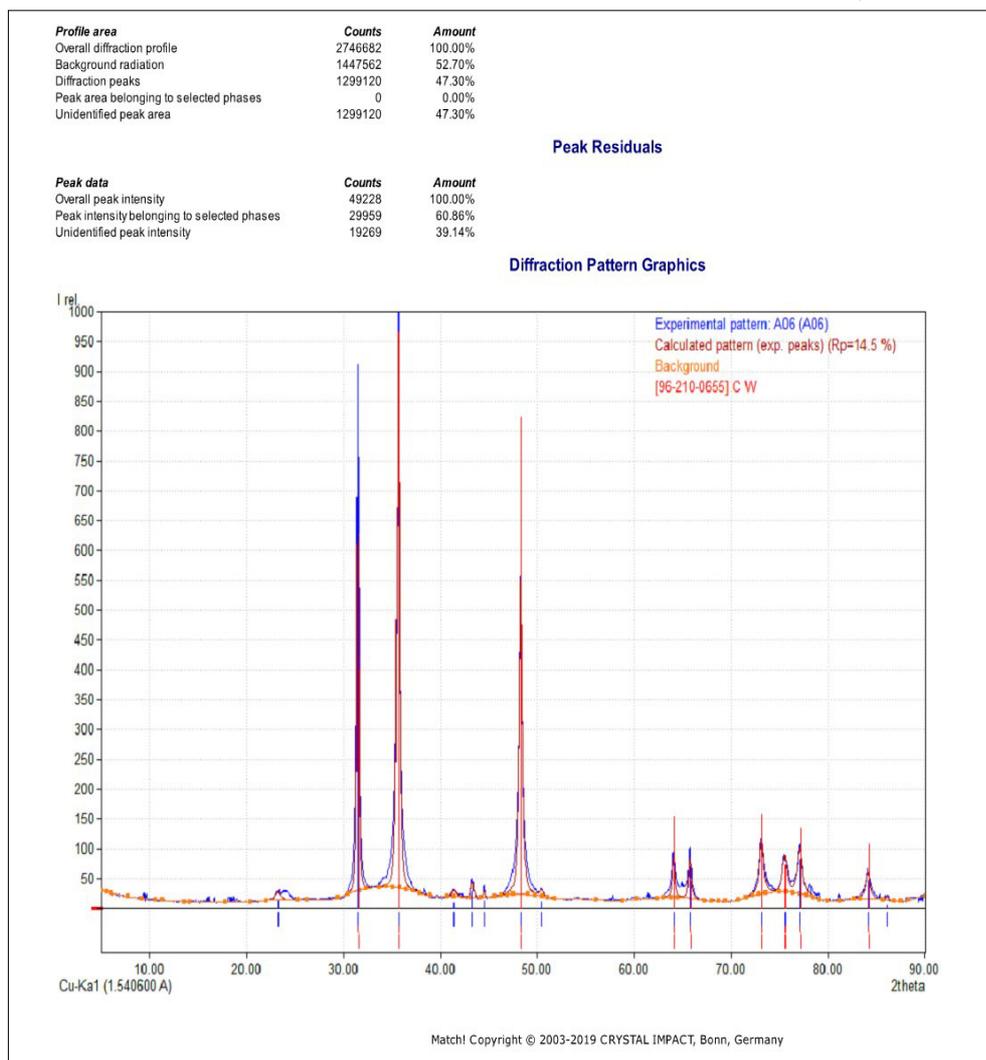
## Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM
1	23.24	3.8245	13.79	0.6000
2	31.51	2.8368	776.88	0.2000
3	35.66	2.5154	1000.00	0.3000
4	41.37	2.1808	11.06	0.6000
5	43.34	2.0859	29.03	0.3000
6	44.57	2.0312	13.01	0.2000
7	48.32	1.8819	566.46	0.4000
8	50.45	1.8076	11.76	0.4000
9	64.09	1.4518	72.12	0.3000
10	65.80	1.4182	71.70	0.3000
11	73.17	1.2924	96.63	0.5000
12	75.56	1.2574	63.72	0.5000
13	77.13	1.2356	81.77	0.6000
14	84.14	1.1496	47.60	0.5000
15	86.11	1.1283	6.93	0.3000

## Integrated Profile Areas

Based on calculated profile

(Conclusão)



Fonte: O autor.

## Quadro 4 - Fase Co – Amostra n° 6

(Continua)

## Match! Phase Analysis Report

Sample: A06 (A06)

## Sample Data

File name A06.RAW  
 File path C:/Users/Guerra DM 1/Downloads/DXR - UCS/A06  
 Data collected jul 4, 2019 21:22:34  
 Data range 5.010° - 90.010°  
 Original data range 5.000° - 90.000°  
 Number of points 1701  
 Step size 0.050  
 Rietveld refinement converged No  
 Alpha2 subtracted No  
 Background subtr. No  
 Data smoothed No  
 2theta correction 0.01°  
 Radiation X-rays  
 Wavelength 1.540600 Å

## Candidates

Name	Formula	Entry No.	FoM
Sm6 Co2 Si3	Co2 Si3 Sm6	96-152-6049	0.7480
Ba5 Co5 Cl O13	Ba5 Cl Co5 O13	96-153-3540	0.7377
Fe Co Cr O4	Co Cr Fe O4	96-153-7129	0.7189
(Co0.21 Fe0.09 Cr0.70) (Co0.79 Fe0.11 Cr0.30 Ga0.80) O4	Co Cr Fe0.2 Ga0.8 O4	96-153-3584	0.7133
Mn (Cr Co) O4	Co Cr Mn O4	96-210-6073	0.7129
Ba5 Co5 Cl O13	Ba5 Cl Co5 O13	96-152-6997	0.7031
Gd6 Co3 Si2	Co3 Gd6 Si2	96-152-6047	0.7009
Cochromite	Co1.2 Cr1.7 O4 Sb0.1	96-901-3149	0.7008
barium cobalt oxyfluorure	Ba5 Co5 F O13	96-400-1371	0.6932
Dilead cobalt tellurate	Co O6 Pb2 Te	96-200-2813	0.6931
La Sr3 Ga Co2 O9	Co2 Ga La O9 Sr3	96-722-2202	0.6874
	Co Te	96-900-8888	0.6871
	Co3 Ti	96-152-3988	0.6789
Ba5 Co4.028 Pt0.972 Cl O13	Ba5 Cl Co4.028 O13 Pt0.972	96-153-3543	0.6727
Cochromite	Co Cr2 O4	96-901-3148	0.6725
Ba (Ir0.3 Co0.7) O3	Ba Co0.7 Ir0.3 O3	96-153-0718	0.6675
Co2 (Nb Sn)	Co2 Nb Sn	96-152-7186	0.6663
(Co0.39 Fe0.13 Cr0.48) (Co0.61 Fe0.27 Cr0.52 Ga0.60) O4	Co Cr Fe0.4 Ga0.6 O4	96-153-3580	0.6660
	Co0.63 Te	96-152-8122	0.6648
Ba (Ir0.3 Co0.7) O2.828	Ba Co0.7 Ir0.3 O2.828	96-152-2107	0.6615
	Ba0.208 Co0.208 F0.042 O0.542	96-410-2185	0.6597
(Li0.743 Co0.247) (Co1.381 Li0.619) (Ti2.67 Co0.343 O8)	Co1.971 Li1.362 O8 Ti2.67	96-153-2958	0.6578
Co3 (Ta0.17 Ti0.83)	Co3 Ta0.17 Ti0.83	96-152-4814	0.6574
Nd5 Co0.31 Si2.69	Co0.31 Nd5 Si2.69	96-153-1386	0.6569
La5 Co0.3 Si2.7	Co0.3 La5 Si2.7	96-153-1382	0.6566
Ba5 Co3.916 Pt1.084 Cl O13	Ba5 Cl Co3.916 O13 Pt1.084	96-153-3546	0.6546
Cobalt	Co	96-901-2948	0.6440
	Ba Co O2.6	96-152-7584	0.6431
(Co0.68 Fe0.18 Cr0.14) (Co0.32 Fe0.62 Cr0.86 Ga0.2) O4	Co Cr Fe0.8 Ga0.2 O4	96-153-3576	0.6418
	Ba0.417 Co0.417 F0.083 O1.083	96-410-2186	0.6373
barium cobalt oxyfluorure	Ba6 Co6 F O16	96-400-1370	0.6366
Ti3 Co Li2 O8	Co Li2 O8 Ti3	96-152-8614	0.6351
Co3 YD	Co3 D Y	96-153-9696	0.6348
	Ce0.02 Co4 Sb11.81	96-153-1150	0.6326
Kieffite	Cl0.03 Co0.91 Cu0.02 Fe0.02 Ni0.05 Sb2.9796-900-4290	96-900-4290	0.6325
	Ca0.1 Co4 Sb12	96-153-3020	0.6319
Co (Sb2.997 Te0.003)	Co Sb2.997 Te0.003	96-153-2762	0.6292
Co (Sb2.91 Te0.09)	Co Sb2.91 Te0.09	96-153-2765	0.6291
(Cr0.95 Ga0.05) (Co Cr0.05 Ga0.95) O4	Co Cr Ga O4	96-153-3587	0.6290
(Co0.5 Ni0.5 Pt)	Co0.5 Ni0.5 Pt	96-152-5470	0.6261
Ce0.08 (Fe0.68 Co3.32) Sb11.83	Ce0.08 Co3.32 Fe0.68 Sb11.83	96-153-1148	0.6249
	Co Er Ga	96-152-5272	0.6228
Kieffite	Co Sb3	96-901-5514	0.6224
Co Te Mo O6	Co Mo O6 Te	96-152-6819	0.6219
Cobalt	Co	96-901-1624	0.6215
Co2 Ti4 O	Co2 O Ti4	96-154-1468	0.6205
Co4.75 Si2 B	B Co4.75 Si2	96-151-1074	0.6193
Co (Sb2.7 Te0.3)	Co Sb2.7 Te0.3	96-153-2767	0.6161
Barium cobalt dinedymium oxide	Ba Co Nd2 O5	96-200-2440	0.6149
Co (Sb0.5 Te0.5)	Co Sb0.5 Te0.5	96-152-8121	0.6137
Linnaeite	Co3 S4	96-591-0108	0.6125
	Co Zr2	96-152-4515	0.6119

and 6 others...

## Search-Match

## Settings

Reference database used COD-Inorg REV214414 2019.03.29  
 Automatic zeropoint adaptation Yes  
 Minimum figure-of-merit (FoM) 0.60  
 2theta window for peak corr. 0.30 deg.  
 Minimum rel. int. for peak corr. 1  
 Parameter/influence 2theta 0.50  
 Parameter/influence intensities 0.50  
 Parameter multiple/single phase(s) 0.50

## Selection Criteria

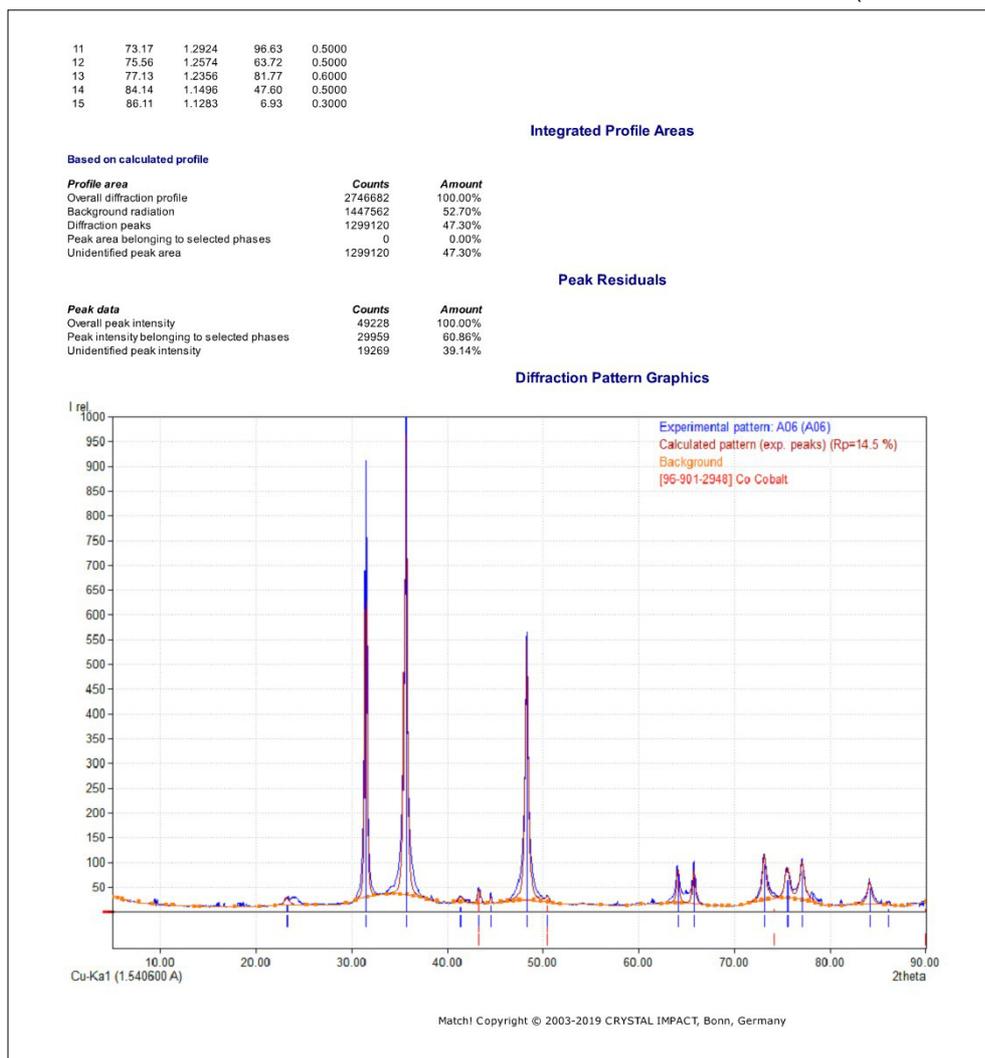
## Elements:

Elements that must be present: Co  
 Elements that may be present: All elements not mentioned above

## Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM
1	23.24	3.8245	13.79	0.6000
2	31.51	2.8368	776.88	0.2000
3	35.66	2.5154	1000.00	0.3000
4	41.37	2.1808	11.06	0.6000
5	43.34	2.0859	29.03	0.3000
6	44.57	2.0312	13.01	0.2000
7	48.32	1.8819	566.46	0.4000
8	50.45	1.8076	11.76	0.4000
9	64.09	1.4518	72.12	0.3000
10	65.80	1.4182	71.70	0.3000

(Conclusão)



Fonte: O autor.

## Quadro 5 - Fase WC – Amostra nº 10

(Continua)

## Match! Phase Analysis Report

Sample: A10 (A10)

**Sample Data**

File name	A10.RAW
File path	C:/Users/Guerra DM 1/Downloads/DXR - UCS/Arquivos originais da DXR/A10
Data collected	Jul 4, 2019 21:22:34
Data range	5.050° - 90.050°
Original data range	5.000° - 90.000°
Number of points	1701
Step size	0.050
Rietveld refinement converged	No
Alpha2 subtracted	No
Background subtr.	No
Data smoothed	No
2theta correction	0.05°
Radiation	X-rays
Wavelength	1.540600 Å

## Candidates

Name	Formula	Entry No.	FoM
	C W	96-210-0655	0.9248
	C W	96-210-0637	0.9246
	C W	96-150-1519	0.9242
WC	C W	96-210-2263	0.9241
(W0.75 A0.25) C	C A0.25 W0.75	96-153-3238	0.9218
	C W	96-150-1589	0.9214
	C W	96-150-1518	0.9208
	C W	96-150-1520	0.9208
	C W	96-150-1517	0.9203
	C W	96-230-0253	0.9175
(W0.51 A0.49) C	C A0.49 W0.51	96-153-3239	0.9169
(W0.15 A0.85) C	C A0.85 W0.15	96-153-3241	0.9160
(W0.26 A0.74) C	C A0.74 W0.26	96-153-3240	0.9115
	C W	96-210-0658	0.9097
WC	C W	96-900-7457	0.9074
(W0.9 A0.1) C	C A0.1 W0.9	96-210-2284	0.9023
	C W	96-153-3237	0.9022
	C W	96-150-1582	0.9016
	C W	96-150-1575	0.9012
WC	C W	96-210-2266	0.9008
WC	C W	96-210-2269	0.9002
	C W	96-150-1568	0.8987
Qusongite	C W	96-901-3304	0.8984
	C W	96-150-1590	0.8971
WC	C W	96-210-2248	0.8941
WC	C W	96-210-2293	0.8932
WC	C W	96-210-2287	0.8929
WC	C W	96-210-2254	0.8927
WC	C W	96-210-2245	0.8899
WC	C W	96-210-2281	0.8865
WC	C W	96-210-2290	0.8865
WC	C W	96-210-2251	0.8863
WC	C W	96-210-2296	0.8816
WC	C W	96-210-2257	0.8804
WC	C W	96-210-2272	0.8790
WC	C W	96-210-2299	0.8789
WC	C W	96-210-2260	0.8781
	C W	96-210-0640	0.8775
	C W	96-210-0652	0.8724
	C W	96-150-1537	0.8723
WC	C W	96-210-2275	0.8537
	C W	96-150-1530	0.8516
Kuramite	Cu <sub>0.999</sub> S <sub>1.5</sub> Sn <sub>0.501</sub>	96-901-2225	0.8514
	C W	96-210-0646	0.8488
WC	C W	96-210-2302	0.8482
	C W	96-150-1521	0.8403
	C W	96-210-0643	0.8392
WC	Au Dy	96-151-0120	0.8328
	C W	96-210-2278	0.8325
	C W	96-150-1583	0.8278
Kesterite	Cu <sub>2</sub> Fe <sub>0.3</sub> S <sub>4</sub> Sn Zn <sub>0.7</sub>	96-900-4749	0.8225
Kesterite	Cu <sub>2</sub> Fe <sub>0.2</sub> S <sub>4</sub> Sn Zn <sub>0.8</sub>	96-900-4750	0.8193
and 150 others...			

## Search-Match

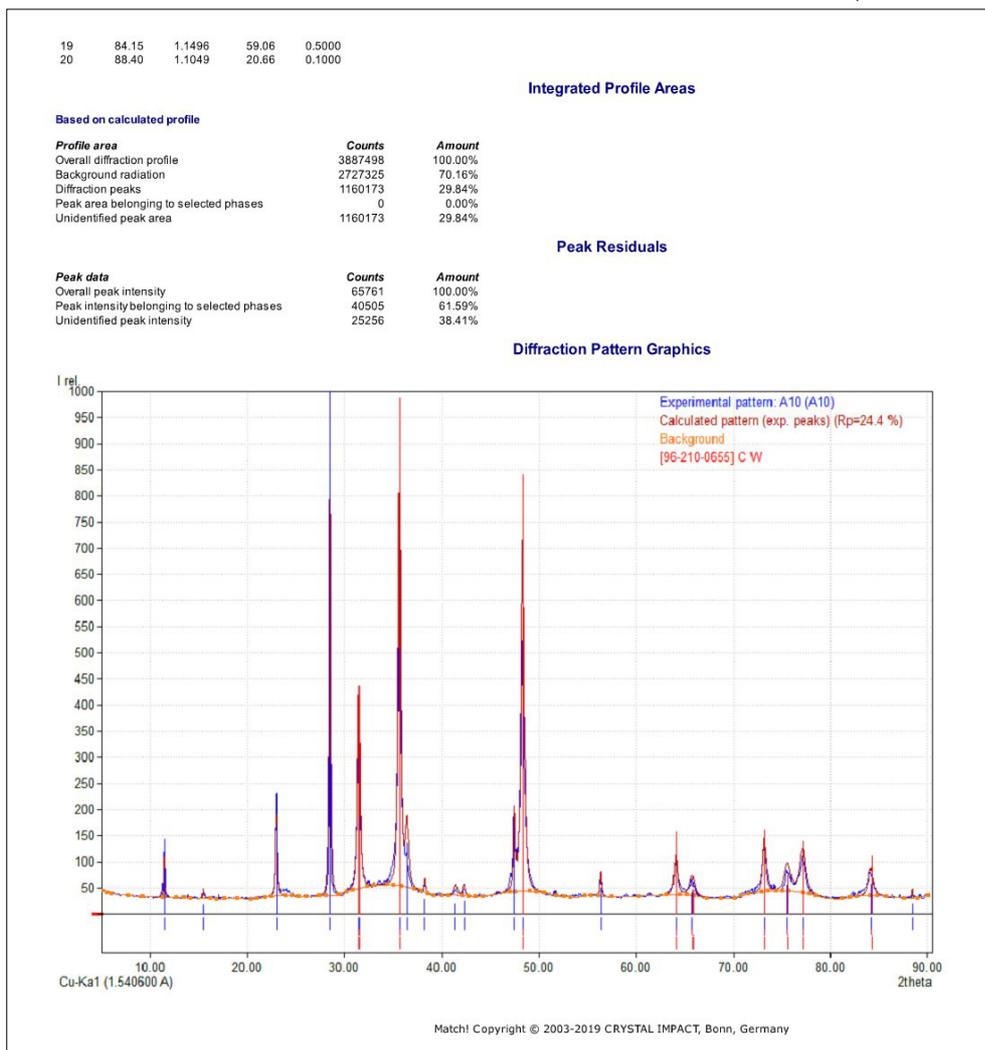
**Settings**

Reference database used	COD-Inorg REV214414 2019.03.29
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
2theta window for peak corr.	0.30 deg.
Minimum rel. int. for peak corr.	1
Parameter/influence 2theta	0.50
Parameter/influence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

## Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I <sub>0</sub>	FWHM
1	11.46	7.7128	89.95	0.1000
2	15.49	5.7148	19.40	0.1000
3	23.05	3.8553	170.93	0.2000
4	28.55	3.1243	1000.00	0.2000
5	31.51	2.8371	407.96	0.3000
6	35.68	2.5145	844.69	0.3000
7	36.45	2.4630	138.22	0.4000
8	38.24	2.3516	29.08	0.2000
9	41.43	2.1777	22.12	0.4000
10	42.32	2.1342	24.75	0.3000
11	47.51	1.9123	161.60	0.2000
12	48.35	1.8811	735.88	0.4000
13	56.34	1.6316	50.88	0.2000
14	64.10	1.4515	84.61	0.4000
15	65.78	1.4185	42.04	0.6000
16	73.20	1.2919	112.63	0.4000
17	75.58	1.2570	56.30	0.7000
18	77.15	1.2354	93.53	0.7000

(Conclusão)



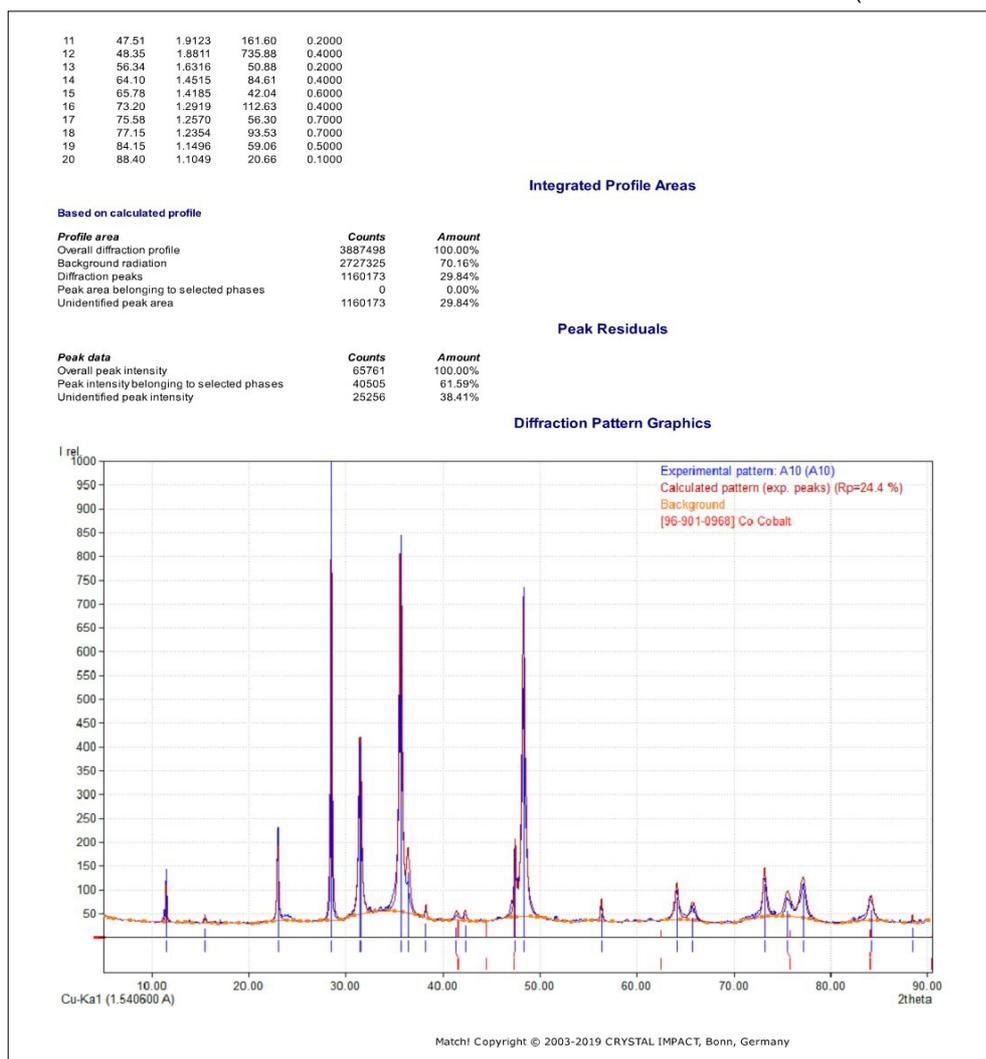
Fonte: O autor.

## Quadro 6 - Fase Co – Amostra nº 10

(Continua)

<b>Match! Phase Analysis Report</b>				
<b>Sample: A10 (A10)</b>				
<b>Sample Data</b>				
File name	A10_RAW			
File path	C:\Users\Guerra DM 1\Downloads\DXR - UCS\Arquivos originais da DXR\A10			
Data collected	jul 4, 2019 21:22:34			
Data range	5.050° - 90.050°			
Original data range	5.000° - 90.000°			
Number of points	1701			
Step size	0.050			
Rietveld refinement converged	No			
Alpha2 subtracted	No			
Background subtr.	No			
Data smoothed	No			
2theta correction	0.05°			
Radiation	X-rays			
Wavelength	1.540600 Å			
<b>Candidates</b>				
<b>Name</b>	<b>Formula</b>	<b>Entry No.</b>	<b>FoM</b>	
Cu2 Co Sn S4	Co Cu2 S4 Sn	96-153-3608	0.7848	
Sm6 Co2 Si3	Co2 Si3 Sm6	96-152-6049	0.7501	
	Ba2 Co Ge2 O7	96-230-0615	0.7471	
	Ba Co O2.6	96-152-7584	0.7459	
Ba5 Co5 Cl O13	Ba5 Cl Co5 O13	96-153-3540	0.7305	
Ba (Mn0.42 Co0.58) O2.83	Ba Co0.58 Mn0.42 O2.83	96-400-2416	0.7303	
Gd6 Co3 Si2	Co3 Gd6 Si2	96-152-6047	0.7299	
	Co Ga3 Lu2	96-152-7420	0.7131	
	Co7 Gd2	96-152-4067	0.7064	
Co2 (Nb Sn)	Co2 Nb Sn	96-152-7186	0.6962	
Cobaltkorinigit	As Co H3 O5	96-901-2337	0.6932	
Ba Ir.5 Co.5 O3	Ba Co0.5 Ir0.5 O3	96-153-0717	0.6878	
(Co0.8 Cr0.2)	Co0.8 Cr0.2	96-152-4165	0.6854	
Ba Ir0.5 Co0.5 O3	Ba Co0.5 Ir0.5 O3	96-152-2105	0.6838	
Lu Co3 B2	B2 Co3 Lu	96-151-0621	0.6835	
(Co2.5 Cu2.5) Sm	Co2.5 Cu2.5 Sm	96-152-4987	0.6806	
	Co2 H8 O11 P2	96-432-3134	0.6793	
(Co2 Cu3) Sm	Co2 Cu3 Sm	96-152-5021	0.6765	
Ba5 Co5 Cl O13	Ba5 Cl Co5 O13	96-152-6997	0.6763	
(Co0.75 Ni0.25)	Co0.75 Ni0.25	96-152-5375	0.6751	
	Co2 Lu	96-152-4388	0.6749	
(Ce0.5 La0.5) Co5	Ce0.5 Co5 La0.5	96-152-4678	0.6732	
Bismuth vanadium cobalt oxide (4/1.70/0.30/10.55)	Bi4 Co0.3 O10.547 V1.7	96-100-8882	0.6722	
	Co2 Yb	96-152-4593	0.6685	
Dilead cobalt tellurate	Co O6 Pb2 Te	96-200-2813	0.6676	
(Ce Pu) Co4	Ce Co4 Pu	96-152-4314	0.6668	
(Co3.5 Cu1.5) (Pr0.5 Y0.5)	Co3.5 Cu1.5 Pr0.5 Y0.5	96-152-4443	0.6657	
(Co0.9 Si0.1)	Co0.9 Si0.1	96-152-4157	0.6648	
(Co4 Ga) Gd	Co4 Ga Gd	96-152-4216	0.6639	
Ba Ir0.2 Co0.8 O2.83	Ba Co0.8 Ir0.2 O2.83	96-152-2108	0.6627	
	Co5.56 Er8 Ga10.44	96-152-7419	0.6603	
(Co0.9 Fe0.1)5 (La0.5 Y0.5)	Co4.5 Fe0.5 La0.5 Y0.5	96-152-4030	0.6596	
(Co0.5 Ni0.5 Pt)	Co0.5 Ni0.5 Pt	96-152-5470	0.6577	
Cobalt	Co	96-900-8493	0.6573	
barium cobalt oxyfluorure	Ba5 Co5 F O13	96-400-1371	0.6560	
	Co3 Y	96-153-9691	0.6547	
Co3 (P O4)2 (H2 O)	Co3 H2 O9 P2	96-434-3555	0.6527	
Co5 (Nd0.5 Pr0.5)	Co5 Nd0.5 Pr0.5	96-152-7848	0.6511	
Cobalt	Co	96-901-0968	0.6504	
Bismuth Cobalt Vanadium Oxide	Bi4 Co0.3 O11 V1.7	96-151-6578	0.6493	
	Ba0.417 Co0.417 F0.083 O1.08396-410-2186	0.6480		
	Co Sn Zr	96-152-5310	0.6462	
Ba (Ir0.3 Co0.7) O3	Ba Co0.7 Ir0.3 O3	96-153-0718	0.6437	
	Co3 Y	96-231-0315	0.6424	
Ce (Co Cu)2.5	Ce Co2.5 Cu2.5	96-152-4419	0.6415	
	Co2 Nb Sn	96-152-5520	0.6413	
Cobalt hydrogenphosphate(III) hydrate	Co H3 O4 P	96-100-9040	0.6411	
	Co0.63 Te	96-152-8122	0.6400	
	Ba0.208 Co0.208 F0.042 O0.54296-410-2185	0.6399		
(Co0.8 Fe0.2)5 (Th0.4 Y0.6)	Co2.5 Pd2.5 Zn8	96-400-1934	0.6387	
Co2 Ti4 O	Co4 Fe Th0.4 Y0.6	96-152-5441	0.6375	
and 47 others...	Co2 O Ti4	96-154-1468	0.6368	
<b>Search-Match</b>				
<b>Settings</b>				
Reference database used	COD-Inorg REV214414 2019.03.29			
Automatic zeropoint adaptation	Yes			
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60			
2theta window for peak corr.	0.30 deg.			
Minimum rel. int. for peak corr.	1			
Parameter/influence 2theta	0.50			
Parameter/influence intensities	0.50			
Parameter multiple/single phase(s)	0.50			
<b>Selection Criteria</b>				
<b>Elements:</b>				
<b>Elements that must be present:</b>	Co			
<b>Elements that may be present:</b>	All elements not mentioned above			
<b>Peak List</b>				
<b>No.</b>	<b>2theta [°]</b>	<b>d [Å]</b>	<b>I/I0</b>	<b>FWHM</b>
1	11.46	7.7128	89.95	0.1000
2	15.49	5.7148	19.40	0.1000
3	23.05	3.8553	170.93	0.2000
4	28.55	3.1243	1000.00	0.2000
5	31.51	2.8371	407.96	0.3000
6	35.68	2.5145	844.69	0.3000
7	36.45	2.4630	138.22	0.4000
8	38.24	2.3516	29.08	0.2000
9	41.43	2.1777	22.12	0.4000
10	42.32	2.1342	24.75	0.3000

(Conclusão)



Fonte: O autor.