

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

JOÃO FELIPE SILVA PASQUA

Análise de métodos de refino de sucata de cobre para uso em fundições contínuas

São Paulo

2021

JOÃO FELIPE SILVA PASQUA

Análise de métodos de refino de sucata de cobre para uso em fundições contínuas

Trabalho apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Franco de Monlevade

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Pasqua, João Felipe

Análise de métodos de refino de sucata de cobre para uso em fundições contínuas / J. F. Pasqua -- São Paulo, 2021.

70 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Metalurgia 2.Cobre 3.Refino I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

É cientificamente comprovado que pessoas que expressam gratidão são, em média, mais felizes. Agradecer, na pureza do ato, é uma tentativa de retribuir qualquer apoio que, de alguma forma, nos transforma em um ser humano melhor. São palavras simples, mas que, tão autênticas, trazem à tona expressividade sem igual.

Finais de ciclos trazem reflexões e ponderações sobre a vida. É por tal motivo que, ao escrever este trabalho, não hesito em deixar meu muito obrigado. Obrigado a Deus por iluminar meu caminho mesmo nos momentos mais sombrios. Obrigado à minha família por me dar toda a base que uso como sustentação para construir minha história. Obrigado a meus grandes amigos pela parceria incondicional em todos os instantes.

Aqui na Escola Politécnica, reviver os últimos anos é agradecer por cada história que vivi. Agradecer aos professores e funcionários pela contribuição em minha formação acadêmica. Agradecer a Poli Júnior, por me permitir viver experiências que nunca imaginei que viveria, assim como fazer amigos que levo comigo para a vida. Agradecer ao Prof. Dr. Eduardo Monlevade pela orientação não apenas deste trabalho, mas de carreira e visão profissional.

Olhando mais a fundo, porém, vejo que mais do que qualquer coisa, agradeço a todos que, com um sincero sorriso, forte aperto de mão ou abraço apertado, me deram a energia fundamental para que, agora, eu escrevesse essas palavras.

Obrigado, vida, por me permitir agradecer.

O futuro não pode ser previsto, mas pode ser inventado. É a nossa habilidade de inventar o futuro que nos dá esperança para fazer de nós o que somos.

(Dennis Gabor)

RESUMO

PASQUA, João Felipe. **Análise de métodos de refino de sucata de cobre para uso em fundições contínuas**. 2021. 70 f. Trabalho de Formatura TCC (Graduação). Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Noticiários e estudos nos provam, todos os dias, que os modos humanos de produção e consumo, se permanecidos a longo prazo da forma como são hoje, levarão o Planeta Terra à sua aniquilação. Por isso, pesquisadores de todo o mundo propõem métodos de vida e de produção sustentáveis. Dentre tais métodos, a Economia Circular e a Mineração Urbana são temas recorrentes. No que diz respeito a esses dois temas, a introdução de processos sustentáveis no fim da cadeia de metais não-ferrosos é de grande relevância e é um dos papéis que a indústria de materiais e metalúrgica deve assumir, com foco em refinar ao máximo metais já utilizados para a produção de novos produtos, sem a perda de propriedades. Com esse objetivo, neste trabalho, são analisados os métodos para refino de sucata de cobre com foco em fundições contínuas para produção de vergalhões refinados a fogo. Para isso, técnicas já empregadas pela indústria foram revisadas, e um teste experimental foi realizado em seis diferentes amostras, com o intuito de simular o processo e observar os resultados.

Palavras-chave: Sustentabilidade. Metalurgia. Cobre. Refino.

ABSTRACT

PASQUA, João Felipe. **Analysis of copper scrap refining methods for use in continuous castings**. 2021. 70 f. Trabalho de Formatura TCC (Graduação). Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Daily news and studies prove to us, every day, that human modes of production and consumption, if they remain in the long term as they are today, will lead Planet Earth to its annihilation. For this reason, researchers from all over the world propose sustainable methods of life and production. Among such methods, Circular Economy and Urban Mining are recurring themes. Regarding these two themes, the introduction of sustainable processes at the end of the non-ferrous metal chain is of great relevance and is one of the roles that the materials and metallurgy industry should assume, with a focus on refining metals to the maximum. With this objective, in this work, methods for refining copper scrap are analyzed with a focus on continuous castings for the production of fire-refined rods. Techniques already employed by the industry were revised and an experimental test was carried out in six different samples, in order to simulate the process and observe the results.

Keywords: Sustainability. Metallurgy. Copper. Refining.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação Esquemática da Economia Circular (adaptada de [8]).....	14
Figura 2 - Processo produtivo de cobre (adaptada de [19]).....	19
Figura 3 - Filtros cerâmicos de aplicação metalúrgica [22].....	22
Figura 4 - Variação do coeficiente de atividade de alguns metais na escória [24].....	23
Figura 5 - Variação do coeficiente de atividade de alguns metais em cobre fundido [24]....	23
Figura 6 – Introdução de toras de madeira em fundição de cobre para desoxidação [30]....	25
Figura 7 – Diagrama Cu-O [21].....	29
Figura 8 – Microestrutura de liga Cu-O contendo 1800 ppm de oxigênio [36].....	29
Figura 9 – Microestrutura de liga Cu-O contendo 500 ppm de oxigênio [36].....	30
Figura 10 – Microestrutura de liga Cu-O contendo 240 ppm de oxigênio [36].....	30
Figura 11 - Diagrama esquemático do mecanismo de degaseificação e desoxidação por cavitação ultrassônica (adaptada de [41]).....	32
Figura 12 - Esquema de possíveis rotas de produção de cobre refinado a fogo na produção de anodos (adaptada de [44]).....	34
Figura 13 - Esquema de possíveis rotas de produção de cobre refinado a fogo na produção de vergalhões (adaptada de [44]).....	35
Figura 14 - Ilustração de exemplo de Forno Revérbero (adaptada de [45]).....	36
Figura 15 - Diferentes visões de um forno basculante (adaptada de [46]).....	37
Figura 16 - Disposições de forno basculante durante o processo de refino (adaptada de [47]).....	37
Figura 17 - Visualização 3D de forno rotativo da empresa Andritz Maertz [47].....	38
Figura 18 - Visão de corte de forno rotativo em posições distintas (adaptada de [47]).....	39
Figura 19 - Visões transversal e longitudinal de forno rotativo (adaptada de [48]).....	39
Figura 20 - Visões de cortes de forno elíptico em diferentes posições [47].....	40
Figura 21 - Análise térmica de banho metálico em diferentes fornos (adaptada de [47]).....	40
Figura 22 - Projeto de sistema de roda de solidificação em fundição contínua de cobre (adaptada de [26]).....	41
Figura 23 - Sistema de roda de solidificação em fundição contínua de cobre (adaptada de [26]).....	42
Figura 24 - Ilustração de projeto de sistema de fundição contínua para produção de vergalhões de cobre [49].....	42

Figura 25 - 2 kg de granalha de cobre refinado a fogo utilizados como matéria-prima.....	44
Figura 26 - Amostra de sucata "mel".....	45
Figura 27 - Amostra de sucata "mista".....	46
Figura 28 - Cadinho de carbetto de silício após algum tempo no forno.....	47
Figura 29 - Material semi-fundido retirado do cadinho de carbetto de silício.....	47
Figura 30 - Cobre completamente fundido no cadinho de grafita.....	48
Figura 31 - Cobre sendo resfriado em lingoteira.....	48
Figura 32 - Material remanescente no cadinho com corte ao meio.....	49
Figura 33 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 0 - RAF sem desgaseificação).....	56
Figura 34 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 0 - RAF sem desgaseificação).....	57
Figura 35 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 1 - RAF com desgaseificação por 2 minutos).....	57
Figura 36 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 1 - RAF com desgaseificação por 2 minutos).....	58
Figura 37 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 2 – <i>blend</i> sem desgaseificação).....	59
Figura 38 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 2 - <i>blend</i> sem desgaseificação).....	59
Figura 39 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 3 - <i>blend</i> com desgaseificação por 2 minutos).....	60
Figura 40 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 3 - <i>blend</i> com desgaseificação por 2 minutos).....	60
Figura 41 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 4 - <i>blend</i> sem desgaseificação).....	61
Figura 42 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 4 - <i>blend</i> sem desgaseificação).....	62
Figura 43 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 5 - <i>blend</i> com desgaseificação por 4 minutos).....	62
Figura 44 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 4 - <i>blend</i> com desgaseificação por 4 minutos).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de diferentes tipos de sucata de cobre (adaptada de [19]).....	18
Tabela 2 - Comparação entre as principais impurezas encontradas em alumínio e cobre (adaptada de [20]).....	21
Tabela 3 – Variação da Energia Livre de Gibbs no estado padrão (ΔG) referente à retirada de oxigênio de cobre fundido [28].....	27
Tabela 4 – Parâmetros e referências para vergalhão de cobre RAF (adaptada de [35]).....	28
Tabela 5 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 0 (RAF sem desgaseificação).....	51
Tabela 6 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 1 (RAF com desgaseificação por 2 minutos).....	52
Tabela 7 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 2 (<i>blend</i> de sucata sem desgaseificação 1).....	52
Tabela 8 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 2 (<i>blend</i> de sucata com desgaseificação por 2 minutos).....	53
Tabela 9 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 2 (<i>blend</i> de sucata sem desgaseificação 2).....	53
Tabela 10 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 2 (<i>blend</i> de sucata com desgaseificação por 4 minutos).....	54
Tabela 11 - Dados de nível de oxigênio dissolvido nas amostras.....	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Sustentabilidade, Economia Circular e Mineração Urbana	12
2	OBJETIVO	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Cobre	17
3.2	Presença de Impurezas em Cobre Fundido	20
3.3	Técnicas de Refino em Fundições de Cobre	22
3.3.1	Oxidação seletiva	22
3.3.2	Desoxidação	24
3.4	Outros métodos de refino	30
3.4.1	Introdução de Fluxo de Gás Inerte	31
3.4.2	Desgaseificação por Ultrassom	32
3.4.3	Desgaseificação a Vácuo	33
3.5	Principais Fornos de Fundição e Refino de Sucata de Cobre	33
3.5.1	Fornos Revérberos	36
3.5.2	Fornos Basculantes	36
3.5.3	Fornos Rotativos	38
3.6	Principais Fornos de Fundição e Refino de Sucata de Cobre	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	MATERIAIS	43
4.2	METODOLOGIA	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Passagem de Imã	51
5.2	Espectroscopia Óptica	51
5.3	Análise da Taxa de Oxigênio	55
5.4	Análise Metalográfica	56
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sustentabilidade, Economia Circular e Mineração Urbana

Sustentabilidade vem se tornando uma das palavras-chave do século XXI. Por anos, como legado da Revolução Industrial, a economia mundial foi construída sobre a base do processo linear de extrair, transformar, produzir, usar e descartar [1]. De acordo com um relatório de 2012 da WWF, a população mundial utiliza cerca de 1,5 planetas Terra para extrair recursos consumíveis e absorver os resíduos que são gerados. Assim, o planeta precisa de aproximadamente um ano e seis meses para regenerar tudo o que é consumido em apenas um ano [1]. Esse modo de produzir e viver, evidentemente, vem sendo colocado em xeque.

As perspectivas de crescimento da população do planeta são exponenciais. Há previsões de que, em 2050, o planeta Terra chegue a abrigar 9 bilhões de seres humanos [1] e que até 2030, 3 bilhões de pessoas atingirão a classe média [2]. Com isso em mente, torna-se incontestável a insustentabilidade do modelo de produção vigente, dada a disponibilidade finita de recursos naturais para atender o padrão de consumo da humanidade. Pesquisas e projeções apontam um enorme desequilíbrio entre os atuais níveis de produção e a disponibilidade de recursos para as gerações futuras.

Quando se trata da insustentabilidade do modo contemporâneo de viver, muitas vezes o foco é diretamente no consumo. O outro lado da cadeia, no entanto, sofre tanto quanto e pode causar catástrofes ainda mais devastadoras. A geração de lixo e de resíduos sólidos vem se tornando um transtorno cada vez mais presente nas discussões de políticas públicas e ambientais. Somente no Brasil, em 2018, foram geradas 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos [3]. Esse lixo representa um dos maiores agentes da degradação ambiental, seja pela grande quantidade gerada ou pelo tratamento e destinação quase sempre inadequados [4].

Não só no aspecto ambiental, os danos causados pela insustentabilidade contemporânea também podem ser observados economicamente. Acima de tudo, tamanha insustentabilidade obriga os governos a, compulsoriamente, despenderem mais e mais recursos na contenção de consequências causadas pela geração acelerada de resíduos. Por outro lado, numa perspectiva macroeconômica, essa conjuntura provoca alterações relevantes nos preços das commodities. Pela lei fundamental da oferta e da procura, a competição mundial por recursos e a concentração da oferta vêm aumentando. Isso tem como consequência uma dependência da indústria e da sociedade pelas importações e exportações a preços flutuantes e vulneráveis, causando uma

volatilidade no mercado mundial e dificultando a situação político-econômico-social em diversos países [1].

Neste contexto, em meio a debates internacionais sobre a continuidade do planeta Terra e dos seres humanos, a expressão "Economia Circular" e o pensamento inerente a ela foram criados. Embora a discussão a respeito da necessidade de repensar a cadeia de consumo seja mais antiga e complexa, há quem diga que o termo "Economia Circular" foi citado pela primeira vez por Pearce e Turner, em 1990 [5].

De acordo com o relatório *Towards the Circular Economy*, da *Ellen MacArthur Foundation*, documento prestigiado dentro desse segmento, uma economia circular é um sistema industrial em que o conceito de "fim de vida" é abolido e dá lugar à noção de regeneração [6]. Dessa forma, inspirando-se no próprio funcionamento da natureza, transferem-se os meios de produção para o uso de energias renováveis, elimina-se o uso de produtos que tem o reaproveitamento dificultado e visa à extinção de resíduos através de um design superior de materiais e processos, criando novos modelos de negócio [6].

Pode-se dizer que a Economia Circular está baseada em alguns grupos de princípios. O primeiro grupo é composto por três preceitos. O primeiro alega que este tipo de economia é baseado no fato de que resíduos não devem existir, uma vez que os produtos devem ser desenvolvidos com a possibilidade de serem reutilizados e facilmente reciclados. O segundo defende que os produtos devem ser divididos entre "consumíveis" (geralmente nutritivos) e "utilizados" (que não podem retornar facilmente à biosfera e devem ser integralmente reciclados). Por fim, o terceiro preceito argumenta que a energia usada como combustível para os processos deve ser sempre renovável [6].

A Figura 1 ilustra a estrutura idealizada para a Economia Circular. Nela, podemos observar que o ciclo de vida dos produtos é praticamente sempre fechado. Isso permite uma redução no uso de recursos energéticos e matérias-primas, além de minimizar a geração de resíduos. Dessa maneira, aumenta-se a interligação entre materiais, empresas e negócios, criando uma nova rede em que as companhias podem ser fornecedoras e consumidoras ao mesmo tempo. Evidenciando a importância do conceito, a China, com sua tamanha potência industrial, adotou práticas da economia circular em seus planos estratégicos de futuro para diversos setores [7].

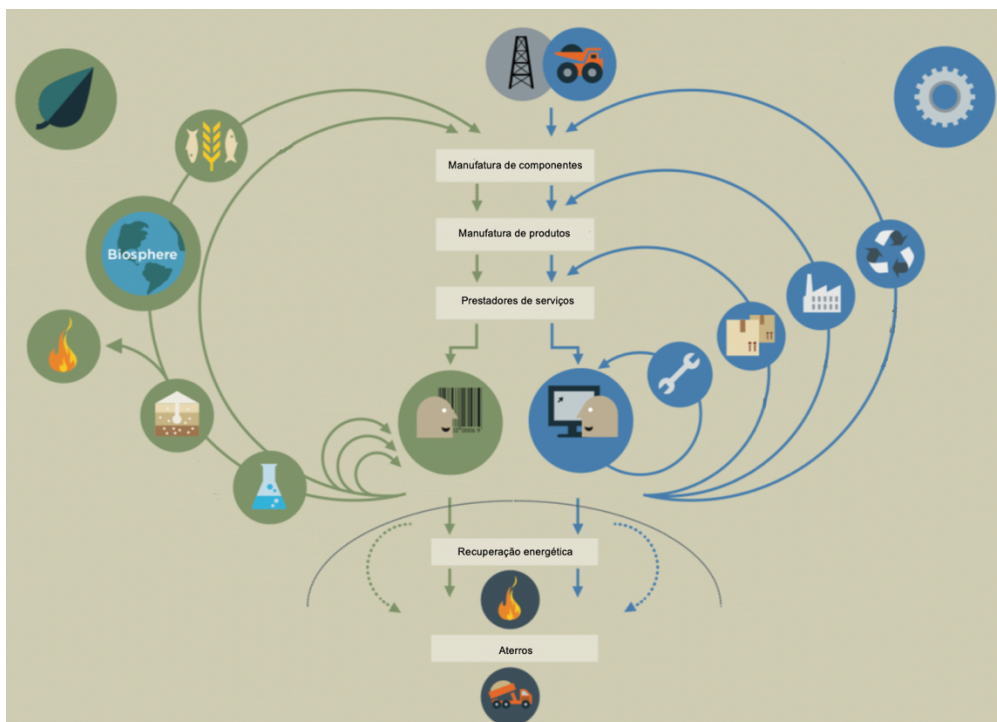


Figura 1 - Representação Esquemática da Economia Circular [8]

Analisando-se por tal perspectiva econômica, essa tendência de produção estimula profissionais de todo o mundo a se conectarem cada vez mais, a criarem produtos e *designs* de processo cada vez mais inovadores, com base em técnicas de Pesquisa e Desenvolvimento, e a coordenarem os protagonistas da cadeia de suprimentos identificando os de maior valor [2]. Mais do que isso, governos de todo o mundo já vêm definindo uma série de legislações a fim de estimular e garantir que as empresas adotem práticas mais sustentáveis. A sociedade, por sua vez, vem se tornando mais atenta a essas questões e tem o forte papel de impor, às indústrias, a aplicação de práticas da economia circular. No longo prazo, empresas que ignorarem esses fatores terão seu fim decretado.

Tomando como referência a conjuntura em que vive o mundo contemporâneo, ela une os conceitos de sustentabilidade, detalhados nos parágrafos acima, com uma grande evolução tecnológica. Computadores, fios, celulares e outros eletrônicos tomam espaço na vida das pessoas e mostram que a tendência do mundo é se tornar mais eletrificado e eletrônico. O desenvolvimento de eletroeletrônicos, por sua vez, depende do fornecimento de grandes cargas de energia, além de materiais metálicos em sua composição. Do outro lado da cadeia, os resíduos eletroeletrônicos são uma das categorias de lixo que mais cresce. Em 2016, é estimado que foram geradas 44,7 milhões de toneladas desse tipo de resíduo [8].

Enormemente presentes na vida das pessoas, os metais representam uma classe de materiais de vital importância ao mundo que conhecemos. Sua forma de obtenção, por meio da exploração de jazidas ao redor do mundo, no entanto, é claramente uma maneira insustentável de obter matéria-prima a longo prazo. A indústria da metalurgia, então, vê-se num momento dramático de sua história: com a necessidade de reciclar e de tornar os processos circulares, o conhecimento da reciclagem de metais é cada vez mais fundamental.

Com a mineração tradicional exploratória sendo colocada em discussão, eis que surge, na Economia Circular, o conceito da Mineração Urbana. Ela tem como premissa a obtenção de recursos e matéria-prima tendo como fonte resíduos eletroeletrônicos e da construção civil, com o objetivo de reintroduzi-los na cadeia, gerando novos produtos [9]. Os desafios do desenvolvimento de uma estrutura de captação desses resíduos, assim como metodologias de separação e reciclagem, tornam-se oportunidades para a indústria do século XXI, com grande potencial técnico e econômico.

Com os metais em foco na Mineração Urbana, a análise de suas diversas propriedades exige atenção minuciosa. Dentre as diversas propriedades que um material pode ter, a capacidade de ser reciclado inúmeras vezes sem perder suas características é extremamente relevante. Nessa situação, o cobre se destaca.

2 OBJETIVO

Dada a importância de se desenvolver processos sustentáveis no contexto da Metalurgia de não-ferrosos, o presente trabalho tem como objetivo o estudo acerca de métodos de refino para sucata de cobre em fundições que tem como foco a produção de vergalhões para produção de fios elétricos. Nesse sentido, os objetivos desse trabalho são:

- Revisar bibliografia relacionada ao tema;
- Conduzir teste experimental de desoxidação por inserção de eucalipto, avaliando seus efeitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cobre

De acordo com evidências científicas e arqueológicas, o cobre foi o primeiro metal minerado e trabalhado pelo ser humano [10]. Há indícios de que este metal já era utilizado a cerca de 10.000 anos a.C., na Ásia Ocidental. Desde os primórdios da sua utilização, ele veio mostrando sua importância na fabricação de ferramentas, ornamentos e utensílios em geral. Não à toa, a Era do Cobre e do Bronze (aproximadamente 3300 a 1200 a.C.) [11] representou um dos períodos mais importantes de evolução para a humanidade. Para os egípcios, o cobre, com sua grande durabilidade, era representado por Ankh, o símbolo da vida eterna [10].

Com alta condutibilidade térmica e elétrica, o cobre é um metal de transição, pertencente ao grupo 11, de número atômico 29 e massa atômica 63,54 u. À temperatura ambiente, ele se encontra em estado sólido e apresenta coloração avermelhada bastante característica [10].

Na natureza, os principais minérios de cobre encontrados são a calcocita, a calcopirita, a cuprita, a malaquita, a covelita e a bornita, sendo que processos metalúrgicos atuam na extração do metal puro a partir desses minerais. A calcocita (Cu_2S) e a calcopirita (CuFeS_2) são os minerais mais relevantes comercialmente, com 79,3% e 34,5% do metal, respectivamente. As principais jazidas economicamente viáveis de cobre no mundo encontram-se no Chile, Estados Unidos, Rússia, Zâmbia e Canadá [12]. O Brasil tem uma posição modesta na extração de minério em relação a outros países, mas possui jazidas no Rio Grande do Sul, Bahia, Pará, São Paulo, Goiás e Minas Gerais [13].

Atrás somente do ferro e do alumínio, o cobre se apresenta como o terceiro metal mais utilizado no mundo [14]. Isso se deve, essencialmente, às suas várias propriedades, que o tornam um metal bastante versátil. Dentre elas, podemos citar: maleabilidade, ductilidade, excelência na condução de calor e energia elétrica, resistência à corrosão, conformabilidade a frio e a quente, durabilidade, capacidade de ser reciclado sem perder suas propriedades, além da possibilidade de combinação com outros elementos para formação de ligas metálicas (como bronze e latão) [15].

Historicamente, o cobre atingiu sua posição de metal imprescindível ao desenvolvimento da indústria no ano de 1831, ano em que Michael Faraday criou o gerador elétrico. A partir desse momento, a necessidade desse metal passou a crescer de maneira notável [16]. Hoje, é empregado em diversas aplicações na indústria elétrica, eletrônica e na construção civil, no

formato de placas, fios, barramentos, cabos, tubos, entre outros. Sabe-se, ainda, que 66% do consumo de cobre anual é ligado a aplicações elétricas [14].

A questão que nos intriga, em meio a grande evolução que vemos no mundo da tecnologia, é se existe cobre o suficiente para suprir uma demanda que só aumenta. As estatísticas apontam para um crescimento na demanda por cobre entre 275% e 350% até 2050 [17]. De acordo com dados da US Geological Survey (USGS), de 2019, as reservas globais de cobre são estimadas em 830 milhões de toneladas e a demanda anual de cobre é de cerca de 28 milhões de toneladas. Embora sejam recursos para muitos anos, a economia circular entra em cena e vem se tornando protagonista. Atualmente, 35% da demanda é coberta por sucata de cobre reciclada, e sabe-se que esse percentual pode e tende a aumentar, o que reduz significativamente a necessidade de cobre extraído da natureza (primário) [18].

A reciclagem de cobre é baseada em uma série de materiais usados como matéria-prima, variando desde sucata com baixas porcentagens de cobre até materiais com alta pureza. A Tabela 1 apresenta uma divisão para as diversas categorias de sucata.

Tabela 1 - Exemplos de diferentes tipos de sucata de cobre (adaptada de [19])

Material	% típica de cobre	Fonte
Sucata de cobre n°1	99%	Produtos semi-acabados, fios elétricos
Sucata de cobre n°2	94–98%	Misturas de fios elétricos
Sucata de cobre n°3	88–92%	Misturas de fios elétricos
Sucata de latão	75–85%	Válvulas, partes de equipamentos
Sucata moída	60–65%	Partes de carros e fios elétricos
Sucata eletrônica	5–30%	Eletrônicos
Escória de cobre	1–8%	Escória de fundição de cobre
Pó de cobre	1–50%	Resíduos de fundição de cobre

Os processos de refinamento, por sua vez, dependem em grande parte da matéria-prima utilizada, sendo que a sucata pode ser fundida em fundições primárias ou secundárias. O forno a ser utilizado e as etapas de processamento irão depender essencialmente do teor de cobre da matéria-prima empregada. No caso de sucata com alto grau de oxidação, podem ser necessárias condições redutoras, com a utilização de carbono e ferro com agentes fundentes. Em outros

casos, metais como Zn, Pb e Sn podem ainda ser recuperados a partir dos fumos. Também, em sucatas com alto grau de impurezas, uma etapa posterior de refino eletrolítico pode se fazer necessária.

A sucata de cobre pode ser fundida em diferentes tipos de fornos: revérberos, rotativos ou fornos elétricos. Por exemplo, pequenos conversores Peirce-Smith são usados na fundição de sucatas impuras [19]. Em fornos revérberos ou rotativos, um blend de sucatas pode ser inserido, onde passa por um processo de refino a fogo, com tratamento oxidativo, com injeção de fluxos e retirada de escória, e segue num processo de desoxidação, a fim de obter um cobre com quase 100% de pureza. Para aplicações elétricas, é estabelecido um grau de pureza necessário de 99,99% para cobre eletrolítico e de 99,90% para cobre refinado a fogo (secundário).

A Figura 2, a seguir, apresenta o caminho de processamento na indústria de cobre.

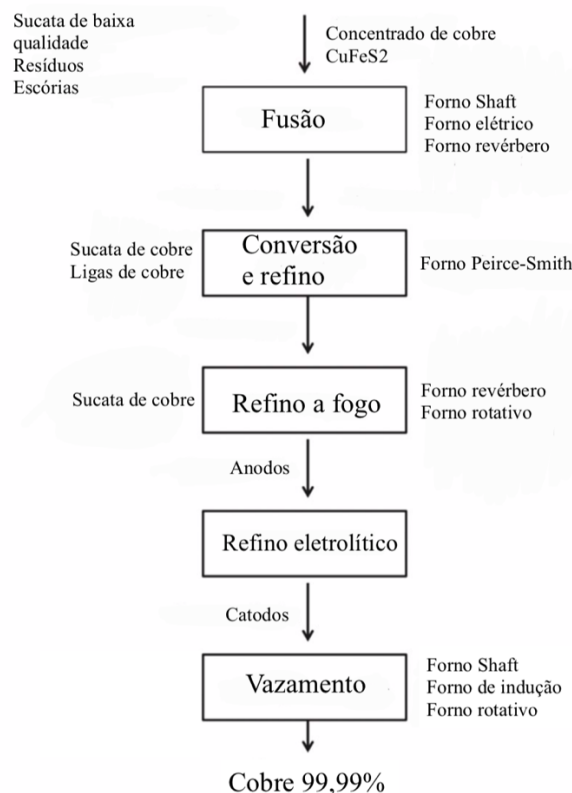


Figura 2 - Processo produtivo de cobre (adaptada de [19])

O crescimento da utilização de sucatas mais complexas, por conta das mudanças na composição dos materiais, assim como a utilização de matérias-primas com menor pureza, é um desafio para a reciclagem de cobre. Durante os processos de tratamento, espera-se remover

a maior quantidade possível de elementos indesejados, mas nem sempre esse objetivo é atingido. Ainda na fundição, partículas de refratário e de óxidos da escória podem se misturar no material fundido, trazendo más consequências. Como exemplo, concentrações de Al no banho aumentam a presença de alumina na escória, o que afeta propriedades como viscosidade e densidade, dificultando o controle durante o processamento [19]. A dificuldade de se retirar do banho elementos como Ni é outro fator que traz obstáculo à indústria da metalurgia do cobre.

Quando tratamos de uma aplicação de cobre em que se exige alta pureza, como, por exemplo, a trefilação de vergalhões de cobre para aplicações elétricas, a presença de partículas e elementos de segunda fase é bastante prejudicial. Nesse sentido, ter claro quais são os métodos e técnicas de refino é extremamente relevante.

3.2 Presença de Impurezas em Cobre Fundido

O cobre surge como elemento não-ferroso de grande interesse comercial. Portanto, a presença de elementos indesejados na metalurgia do cobre deve ser investigada, da mesma forma que a utilização de técnicas de refino em fundições deste metal.

A questão da existência de impurezas no cobre pode ser dividida em dois grupos: impurezas remanescentes em cobre primário (ou coletadas após eletrólise) e impurezas oriundas do refino não eletrolítico de cobre secundário (sucata) [20].

O processo de refino eletrolítico, no caso do primeiro grupo, produz catodos de cobre com pureza de 99,99%. Ainda assim, mesmo que em quantidades ínfimas, é possível encontrar impurezas remanescentes, como Ag, Ni, S e até Fe. Nos processos de refusão e fundição, pode ser que haja contaminação de impurezas como os gases hidrogênio e oxigênio, assim como inclusões não-metálicas [20].

Quando tratamos do processamento de cobre secundário, objeto de estudo desta pesquisa, no entanto, o tema da presença de contaminantes é um pouco mais complexo. Uma vez que a composição química da sucata recebida como matéria-prima pode variar, com a utilização de ligas de cobre, cobre puro e até outras ligas, não há uma uniformidade na composição e, ainda, há a presença de muitos outros elementos indesejados. Sn e Zn, por exemplo, presentes nas ligas de bronze e latão, respectivamente, são elementos contaminantes comumente encontrados em fundições secundárias de cobre. Esses contaminantes podem formar fases intermetálicas na matriz de cobre e prejudicar, então, as propriedades esperadas no produto final, principalmente quando tratamos da produção de fios elétricos de cobre.

Considerando o fato de que o cobre apresenta caráter nobre, na escala de eletronegatividade, alguns elementos estranhos são facilmente levados a um nível muito pequeno por oxidação seletiva, como é o caso de elementos menos nobres, como o Si, Al e Fe. Elementos como o Ni, Co, Sn e Pb, por apresentarem propriedades físico-químicas mais semelhantes às do cobre, têm sua remoção dificultada. O Pb, por exemplo, pode ainda precipitar nos contornos de grão da matriz cúprica e levar a uma fragilização do material.

Ademais, a presença de gás oxigênio leva à formação de óxido de cobre (Cu_2O), que tende a precipitar na forma de inclusões. Gás hidrogênio, grande vilão em fundições de alumínio, também pode ser um transtorno em fundições de cobre, dada sua tendência de causar fragilização na matriz [21].

Inclusões sólidas não-metálicas são outro problema a ser considerado. Apesar de esses óxidos terem menor densidade em relação ao cobre e tenderem a flotar no banho, pequenas partículas podem se misturar no banho e passarem para o produto final. A própria Lei de Stokes prediz que mesmo em uma matriz de alta densidade, partículas de tamanho muito pequeno podem permanecer no banho. Isso pode levar a futuras quebras de fios com diâmetros muito finos, no processo de trefilação [20].

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as principais impurezas em alumínio e cobre líquidos.

Tabela 2 - Comparação entre as principais impurezas encontradas em alumínio e cobre (adaptada de [20])

Tipo de Impureza		Alumínio	Cobre
Gás		H_2	H_2 , O_2
Metais dissolvidos	Menos nobres	Li, Na, Mg, K	Pb, Sn, Ni, Zn, Fe, Si, Cr, etc.
	Mais nobres	Fe, Mn, Si, Cu, Ni	Au, Ag, PGM
Inclusões	Exógenas	Al_3C_4 , Al_2O_3 , MgO, Silicatos	SiO_2 , Al_2O_3 , SiC etc.
	Endógenas	Al_2O_3 , MgO, AlB_3	Cu_2O , Me_xO_y

Dessa maneira, faz-se necessário analisar técnicas que promovam o refino e a remoção de impurezas numa escala muito pequena, a fim de garantir a pureza máxima do cobre. Métodos de refino, com oxidação seletiva e desoxidação subsequente já são amplamente utilizados pela metalurgia do cobre. Também, a utilização de filtros cerâmicos, assim como mostra a Figura 3

a seguir, é uma solução já frequentemente adotada. Outros métodos de refino ainda podem ser empregados.



Figura 3 - Filtros cerâmicos de aplicação metalúrgica [22]

3.3 Técnicas de Refino em Fundições de Cobre

Destacada a presença de impurezas em banhos cúpricos, a necessidade de se refinar o fundido torna-se mais relevante, dada a necessidade de se obter um produto com 99,9% de pureza de cobre. Sendo assim, ao longo da evolução da metalurgia de cobre, métodos de refino foram sendo estudados, sendo que nos últimos 140 anos essa indústria teve seus maiores avanços tecnológicos [23]. De modo bastante amplo, o processo básico de refino a fogo de cobre envolve duas etapas principais: oxidação seletiva e desoxidação do banho. Tais etapas são tratadas a seguir.

3.3.1 Oxidação seletiva

Carregados os fornos e fundido o material de cobre (com foco, aqui, na sucata de cobre) até cerca de 1200°C, inicia-se o processo de oxidação seletiva do fundido. Esse procedimento é uma forma de se remover impurezas que foram adicionadas ao banho durante o carregamento dos fornos. Afinal, assim como visto, uma série de outros metais, como Ni, Pb, Sn, Zn, Al e Fe podem estar misturados à sucata de cobre em diferentes composições químicas [24].

Esse processo tem a termodinâmica como base fundamental. Sabemos que a atividade de um óxido metálico (a_{mo}) atua como força motriz para a dissolução do metal correspondente na escória formada. Além disso, o coeficiente de atividade é inversamente proporcional à solubilidade e é uma função da temperatura, do potencial de oxigênio e da composição da escória. As Figura 4 e 5 apresentam a relação da atividade com a temperatura. Também, é de

conhecimento que a lei de Henry é válida para baixos teores de um metal M no banho de cobre e de um óxido metálico MO na escória [24].

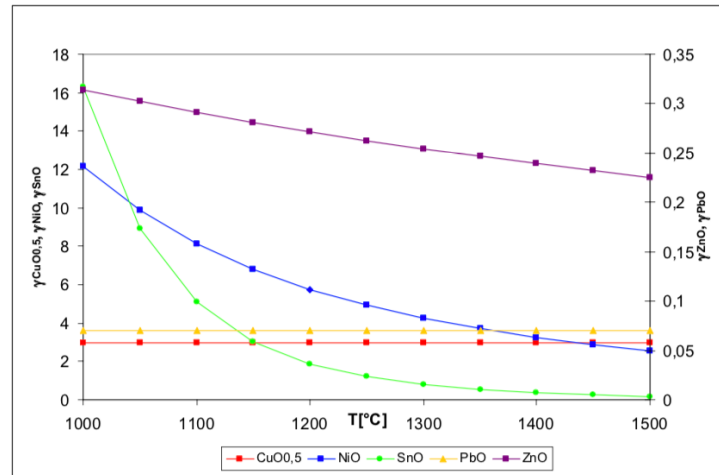


Figura 4 – Variação do coeficiente de atividade de alguns metais na escória [24]

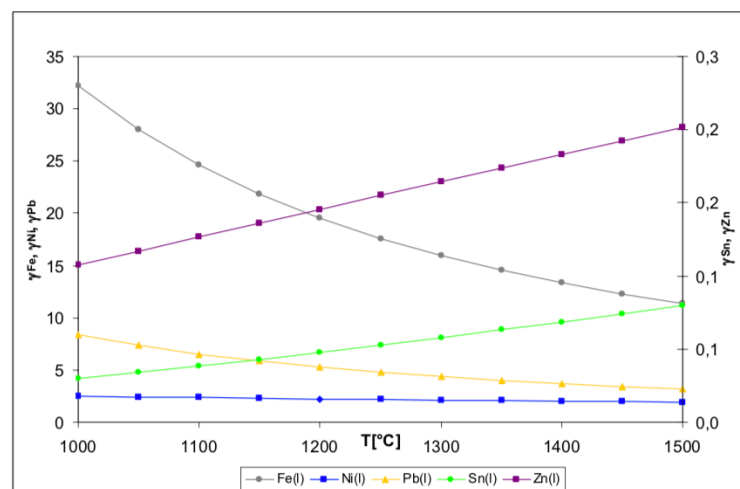
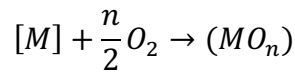


Figura 5 – Variação do coeficiente de atividade de alguns metais em cobre fundido [24]

Na escória, os metais estão, principalmente, na forma de óxidos. Dessa maneira, a formação desses óxidos se dá por meio da injeção de oxigênio por meio de lanças no banho e é a maneira principal de se retirar metais indesejados do banho de cobre. No geral, pode-se inserir O_2 puro ou mesmo ar comprimido. A premissa é a de que metais menos nobres que o cobre e com alta entalpia de formação de óxidos tendem a reagir primeiramente com o oxigênio, formando material escorificado, como é o caso de Fe, Al e Zn. Metais com nobreza similar ou superior à do cobre, como Pb e Ag, em contrapartida, são de difícil remoção do fundido.

A Equação 1 apresenta a equação básica de reação dos metais com o oxigênio introduzido. A Equação 2, por sua vez, demonstra a obtenção da constante de equilíbrio para tal reação, que utiliza as atividades dos óxidos e dos metais dissolvidos em seu cálculo, além da pressão parcial de gás oxigênio [24].



Equação 1

$$K_{MO_n} = \frac{a_{MO_n}}{a_M * p_{O_2}^{n/2}}$$

Equação 2

Formados os óxidos metálicos, seu deslocamento no fundido e a formação de escória são controlados cineticamente pela transferência de massa [25]. Nessas circunstâncias, parâmetros como a temperatura do banho e a viscosidade da escória devem ser avaliados continuamente. Esse metal escorificado tende a se manter como sobrenadante no banho, facilitando sua remoção. Em modos práticos, algumas metalúrgicas utilizam ainda os chamados fluxantes, substâncias empregadas nessa etapa para ajudar na remoção de metais e formação da escória. Por exemplo, um fluxo alcalino de Na_2CO_3 , $CaCO_3$ ou CaO auxiliam na remoção de Sb e As, enquanto a adição de sílica (muitas vezes na forma de quartzo) auxilia na remoção de Pb. Um teor médio de composição de escória é dado por 10-30% Cu, 5-15% Sn, 5-15% Pb, 3-6% Zn e 1-5% Ni, mas pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada [26].

Industrialmente, o processo de oxidação-escorificação para o refino de sucata de cobre é realizado várias vezes até que a composição química para fins elétricos, de 99,9%, seja atingida [27]. Um ponto de grande importância econômica para as indústrias de cobre, no entanto, é entender a porcentagem de perda metálica de cobre envolvida durante esse processo. Afinal, cobre perdido na forma de escória deixa de se tornar produto final.

3.3.2 Desoxidação

Oxidado o banho de cobre e removida a escória, o fundido deve apresentar uma composição química metálica com pureza definida por normas aplicáveis que regem o mercado de cobre. Usualmente, em fundições de sucata para produção e vergalhões refinados a fogo (RAF), nessa etapa o material já deve apresentar pureza de 99,9% de cobre. A presença de

oxigênio no banho, entretanto, está em altas taxas e, por isso, o fundido deve ser desoxidado. Se mantido em altas taxas, o oxigênio tende a precipitar em inclusões de Cu_2O durante a solidificação, por conta da baixa solubilidade do oxigênio em cobre no estado sólido [26]. Essas inclusões ainda tornam o metal suscetível a fragilização quando em contato com atmosferas ricas em hidrogênio, dado que o hidrogênio tende a se difundir pelo metal e reagir com as inclusões de óxido, gerando pressões internas na microestrutura [28].

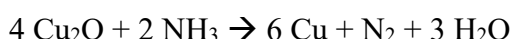
O processo de desoxidação tem como fundamento a introdução de substâncias que reagem com o oxigênio do banho, reduzindo Cu_2O a Cu metálico, e também formando gases que saem do fundido. No passado, uma técnica bastante comum consistia na introdução de madeira verde (principalmente eucalipto) nos fornos, para que o material carbonáceo reagisse com o oxigênio para formar CO e CO_2 , que saem para a atmosfera. A Figura 6 ilustra o método. Entretanto, mesmo que ainda presente, esse processo vem se tornando cada vez mais obsoleto por ser um processo perigoso, que envolve custos altos de frete do material e inseguro para os operadores [29].



Figura 6 – Introdução de toras de madeira em fundição de cobre para desoxidação [30]

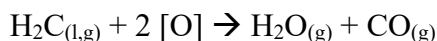
Dados os transtornos de se utilizar os troncos de madeira, foram estudados outros métodos de se desoxidar banhos de cobre. O uso de amônia em estado gasoso é um deles, sendo

que sua vantagem está no fato de que esse gás não contém impurezas que podem afetar a qualidade do cobre. Reagindo com o óxido de cobre, a amônia sofre craqueamento, sendo que o hidrogênio produzido atua como agente redutor (Equação 3) [29]. Vale destacar que o nitrogênio, por sua vez, como gás inerte, ainda tem um papel interessante na mistura e subsequente homogeneização do banho. Sabe-se que a desvantagem da técnica está associada à perda de cobre por volatilização, uma vez que é formado hidreto de cobre [28].



Equação 3

Mesmo que o uso de amônia ou de madeira verde sejam viáveis em muitos casos, o principal método de desoxidação de banhos de cobre se dá pela introdução de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos por meio de lanças no fundido. Esses hidrocarbonetos reagem com oxigênio, produzindo vapor d'água e monóxido de carbono (CO), sendo que este ainda tende a reagir mais uma vez com oxigênio e liberar gás carbônico. As principais reações que acontecem no fundido são dadas a seguir.



Equação 4

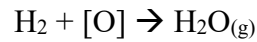


Equação 5

De forma geral, diferentes hidrocarbonetos podem ser empregados nessa etapa, mas gás natural, gás liquefeito de petróleo, propano e butano vêm sendo maiormente utilizados. Alguns estudos ainda reiteram que gás butano tem eficiência superior aos demais hidrocarbonetos [31]. Gás natural e propano levam a eficiências de desoxidação semelhantes, mas a emissão de fuligem pode ser um transtorno ambiental. A utilização de gás natural reformado não apresenta esse problema, mas os equipamentos requerem maiores investimentos [28]. No geral, são necessários cerca de 5kg de gás ou de hidrocarbonetos líquidos por tonelada de cobre [26]. Sabe-se ainda que a duração do período de redução do cobre é determinada pelo grau de saturação de oxigênio do fundido de cobre durante a oxidação [32].

Além de madeira, amônia e hidrocarbonetos, outros agentes redutores ainda podem ser utilizados. Assim como apresenta a Equação 6, respectivamente, o borbulhamento direto de gás

hidrogênio também é uma opção viável. Em maio de 2021, a empresa Aurubis, maior recicladora de sucata de cobre da Europa, conduziu um dos seus primeiros testes com o uso de H_2 na desoxidação de banhos de cobre, obtendo resultados satisfatórios [33]. O esforço da empresa em tal prática se dá no sentido de garantir menos emissões de CO_2 e melhorar sua pegada de carbono, dadas novas legislações e tendências de consumo.



Equação 6

Termodinamicamente, a retirada de oxigênio do banho de cobre pode ser avaliada pelos potenciais termodinâmicos das reações que ocorrem durante o processo, por meio da variação da energia livre de Gibbs no estado padrão. A Tabela 3 apresenta tais potenciais. Observa-se, pelos valores apresentados, que as reações que acontecem são espontâneas e exotérmicas dentro da faixa de temperatura considerada (e supondo sistema isotérmico e isobárico).

Tabela 3 – Variação da Energia Livre de Gibbs no estado padrão (ΔG) referente à retirada de oxigênio de cobre fundido [28]

reações	ΔG° (cal) (T : 1373-1773 K)
$\underline{C} + \underline{O} = CO_{(g)} \quad \{05\}$	$-16350 - 36,6.T \quad \{13\}$
$CO_{(g)} + \underline{O} = CO_{2(g)} \quad \{06\}$	$-46155 + 15,8.T \quad \{14\}$
$H_{2(g)} + \underline{O} = H_2O_{(g)} \quad \{07\}$	$-39800 + 9,5.T \quad \{15\}$
$2\underline{Al} + 3\underline{O} = Al_2O_{3(s)} \quad \{08\}$	$-323040 + 91,3.T \quad \{16\}$
$\underline{Ca} + \underline{O} = CaO_{(s)} \quad \{09\}$	$-110250 + 29,6.T \quad \{17\}$
$\underline{Mg} + \underline{O} = MgO_{(s)} \quad \{10\}$	$-114150 - 29,6.T \quad \{18\}$
$\underline{Si} + 2\underline{O} = SiO_{2(s)} \quad \{11\}$	$-170700 + 46,1.T \quad \{19\}$
$2\underline{P} + 5\underline{O} = P_2O_{5(s)} \quad \{12\}$	$-18463 + 6,21.T \quad \{20\}$

No que tange à cinética da formação das bolhas no processo de injeção de gases no fundido, KANG *et. al.* avaliou em as características do sistema em um modelo água. Os resultados apresentados indicaram que o diâmetro, a área superficial e a velocidade de subida das bolhas aumentaram com o aumento do fluxo de gás. Além disso, em experimento complementar, os autores conseguiram, com a injeção de CO , chegar a uma taxa de oxigênio inferior a 6ppm [34].

De acordo com estudos da Properzi, produtora mundial de fornos e estruturas para metalúrgicas de cobre, a taxa de oxigênio no banho antes do vazamento em fundição contínua deve estar entre 150 e 250 ppm, assim como apresenta a tabela a seguir.

Tabela 4 – Parâmetros e referências para vergalhão RAF de 8mm (adaptada de [35])

Parâmetro	Referência/Unidade	Valor
Composição química	Cu+Ag%	>99,9
Oxigênio	ppm	150-250
Alongamento	A ₁₀₀ %	45-51
	A ₂₀₀ %	38-43
Resistência à tração	Kg/mm ²	22,58-23,5
Condutividade	IACS%	100,5-101,3
Temperatura de recristalização	°C	250-280

Tomando tal dado como referência, somos capazes, ainda, de avaliar o que se espera da estrutura metalográfica da matriz de cobre produzida nesse processo. Observando-se a Figura 7, ela apresenta o diagrama da liga binária Cu-O, aqui em questão. Uma vez que a composição final da liga deve conter entre 150 e 250 ppm de oxigênio, trata-se de uma composição hipoeutética. As Figuras 8 a 10, ainda, ilustram a metalografia de ligas hipoeutéticas, com concentrações de 1800 ppm, 500ppm e 240ppm. Pode-se notar na Figura 8, que o produto eutético encontrado nos espaçamentos interdendríticos é composto de duas fases – Cu- α e Cu₂O (segundo o diagrama de equilíbrio).

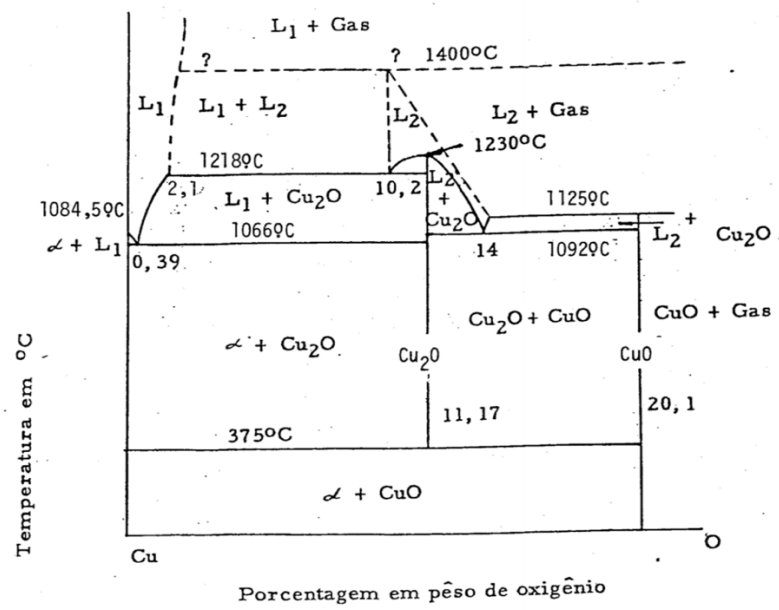


Figura 7 – Diagrama Cu-O [21]

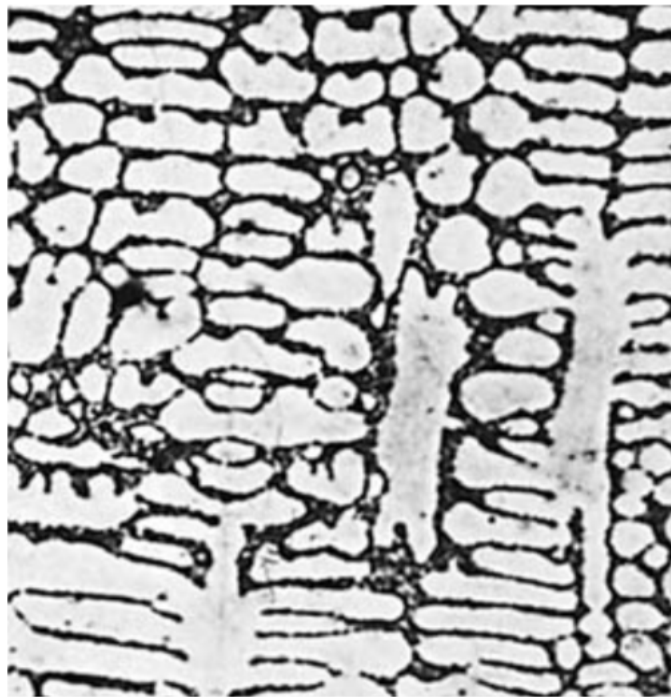


Figura 8 – Microestrutura de liga Cu-O contendo 1800 ppm de oxigênio [36]

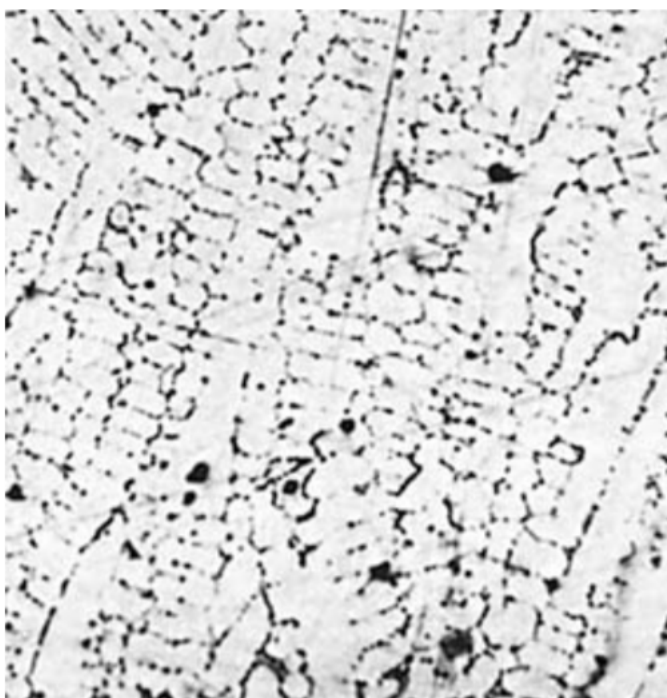


Figura 9 – Microestrutura de liga Cu-O contendo 500 ppm de oxigênio [36]

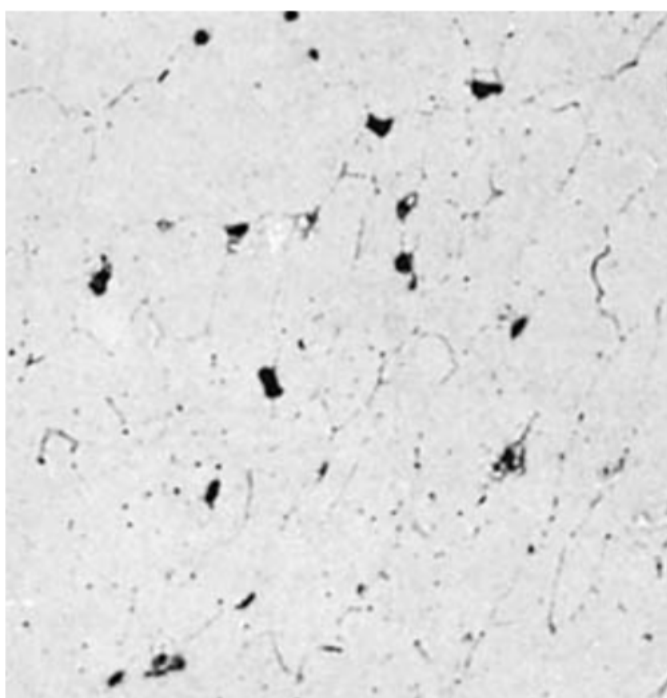


Figura 10 – Microestrutura de liga Cu-O contendo 240 ppm de oxigênio [36]

3.4 Outros métodos de refino

Os métodos de refino apresentados nos itens anteriores fazem parte de um grupo de técnicas bastante conhecidas e aplicadas na metalurgia do cobre ao redor do mundo. Há, no

entanto, outros procedimentos que vêm sendo estudados no intuito de se buscar um resultado incremental na pureza da matriz cobre, quando utilizada sucata como matéria-prima para produção de vergalhões.

3.4.1 Introdução de Fluxo de Gás Inerte

Processo largamente aplicado na indústria de alumínio para remoção de gás hidrogênio do banho, o sistema consiste em basicamente inserir uma lança no fundido, com fluxo de gás inerte, com o objetivo de gerar bolhas que arrastam impurezas para a superfície. De modo geral, é utilizado para remoção de gás hidrogênio, mas há estudos que indicam eficácia na flotação de inclusões [20].

A ação de borbulhamento de gás argônio ou gás nitrogênio coleta o gás hidrogênio que se difunde para a superfície da bolha, sendo que o hidrogênio é removido conforme as bolhas de gás inerte sobem para a superfície derretida. A eficiência da reação depende da quantidade de gás injetado, da profundidade à qual o tubo de fluxo ou lança é mergulhado e do tamanho das bolhas de gás [26].

Historicamente, as primeiras aplicações desta técnica se mostram bastante simplificadas. Eram utilizadas somente lanças simples para injetar o gás de purga no metal. Um pouco a frente, métodos de aplicação do gás em alta velocidade foram desenvolvidos, assim como mecanismos de rotação rápida, com o intuito de gerar mais bolhas e aumentar a eficiência do processo [20]. Vale destacar, por conseguinte, que a eficiência dos métodos de desgaseificação dependem da área interfacial total entre as bolhas e o líquido (isto é, o tamanho das bolhas) e na sua taxa de transferência de massa que, por sua vez, depende dos padrões de fluxo de fluido e da turbulência no sistema [37].

Outro benefício da utilização do sistema de injeção de gás inerte que pode ser avaliado é a homogeneização da temperatura e da composição química do metal fundido, visto que as movimentações físicas propiciam essa ocorrência [38]. Com o intuito de se ampliar a eficácia do sistema, em nível industrial, múltiplas lanças podem ser empregadas em fornos maiores, aumentando o fluxo de gás, favorecendo a dispersão das bolhas e melhorando a qualidade do metal fundido.

Vale ressaltar, contudo, que no processamento estudado nesse trabalho, grandes taxas de hidrogênio são removidas durante a etapa de refino que oxida o banho de cobre [24]. Sendo assim, a técnica de inserção de fluxo de gás inerte, quando utilizada, busca um resultado incremental, embora possa ser utilizada para homogeneização do fundido.

3.4.2 Desgaseificação por Ultrassom

Independentemente da eficácia dos métodos de introdução de gás em metais fundidos, outras tecnologias foram desenvolvidas ao longo do tempo, de forma a combater os mesmos defeitos causados pela presença de impurezas. Dentre tais tecnologias, podemos citar o projeto de desgaseificação por ultrassom.

Desde a década de 1920, o fenômeno do refino por cavitação acústica vem sendo estudado por profissionais da metalurgia. Nesse tempo, a falta de conhecimento fundamental sobre a desgaseificação ultrassônica e a baixa confiabilidade nos equipamentos utilizados eram bastante presentes. As aplicações industriais para esse sistema, em escala piloto, foram encontradas nas décadas de 1960 e 1970 [39].

O fenômeno que ocorre durante esse método de desgaseificação está centrado no conceito da cavitação gerada pela vibração ultrassônica no banho. Quando uma onda ultrassônica se propaga no material fundido, ela gera regiões alternativas de compressão e rarefação. Na fase de rarefação, então, ela gera o fenômeno de cavitação, constituindo a formação de bolhas [40]. À vista disso, foi investigado que a remoção de hidrogênio e impurezas de ligas metálicas depende fortemente do poder de transferência acústica para o fundido, que tem a capacidade de produzir a cavitação [39].

De modo a facilitar o entendimento da situação, a Figura 11 ilustra um processo de desgaseificação em fundição de cobre.

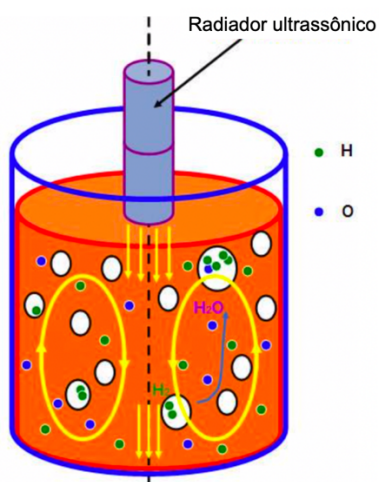


Figura 11 - Diagrama esquemático do mecanismo de desgaseificação e desoxidação por cavitação ultrassônica (adaptada de [41])

Considerando uma escala industrial, o processo de desgaseificação por ultrassom pode ter suas complicações. Uma vez que as ondas ultrassônicas não conseguem atuar num raio muito grande de metal, a aplicação em grandes volumes de material metálico é prejudicada, fazendo-se necessário o desenvolvimento de projetos que constituam mais de um emissor de ondas. Uma possível aplicação seria a desgaseificação em uma calha rasa que transporta o metal. Provavelmente, vários radiadores deveriam ser usados para desgaseificar um volume maior de metal fundido [42]. O interesse em se aprofundar a utilização desse método é por sua característica sustentável.

3.4.3 Desgaseificação a Vácuo

Ainda na tentativa de se obter metais cada vez mais refinados, técnicas de desgaseificação a vácuo também foram desenvolvidas. Essa técnica se consagra como uma metodologia bastante utilizada na Europa em fundições de alumínio e se mostra um meio sustentável e benéfico de gerar metais com maior grau de pureza [43].

De modo geral, o conceito da técnica envolve o uso de uma câmara de vácuo que reduz a pressão parcial do sistema e auxilia na remoção de gás hidrogênio, por meio de difusão, dadas as diferenças de pressão. Embora não seja um procedimento muito aplicado em fundições de cobre, a técnica pode se mostrar eficiente nesse caso. Os altos custos dos equipamentos, porém, são um obstáculo à aplicação da técnica em escala industrial [36].

Quando analisada a literatura referente à desgaseificação por métodos à vácuo, é notório o fato de que, raramente, é um processo desenvolvido unicamente. De modo geral, esta é uma metodologia utilizada de forma a complementar outro processo de desgaseificação, facilitando a remoção de gás dissolvido e inclusões do fundido. Mais uma vez, vale ressaltar que a técnica é utilizada principalmente em casos experimentais, dado que a remoção de hidrogênio acontece principalmente na etapa de oxidação do banho.

3.5 Principais Fornos de Fundição e Refino de Sucata de Cobre

Uma vez analisados os mecanismos e principais estudos e tendências acerca dos processos de desgaseificação em fundições de cobre e alumínio, faz-se necessária uma análise que transponha tais conhecimentos a uma escala aplicável. Desta vez, então, são observadas as fundições de cobre secundário.

Industrialmente, o ciclo de fundição de sucata de cobre pode seguir algumas rotas diferentes. De acordo com a fabricante austríaca de fornos Andritz MAERZ, o percurso realizado pelo cobre pode acontecer em diferentes tipos de fornos [44]. Ademais, sabe-se que a composição química da sucata pode influenciar a passagem do material por rotas menores ou maiores de fundição. A Figura 12 ilustra algumas sequências possíveis.

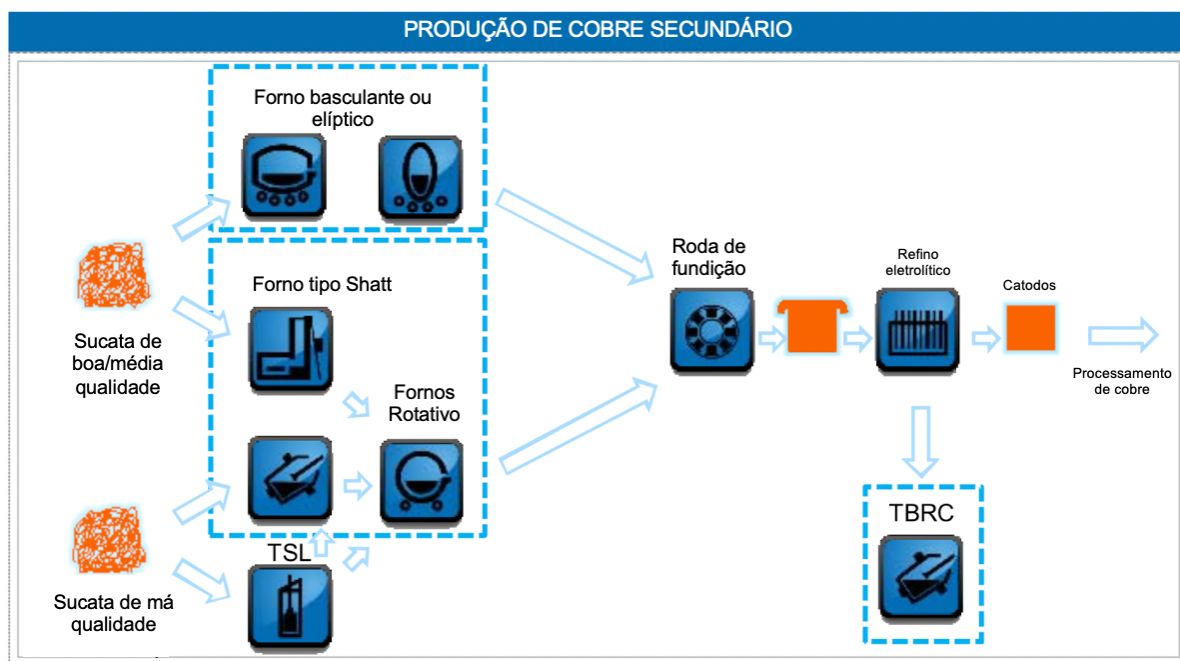


Figura 12 - Esquema de possíveis rotas de produção de cobre refinado a fogo na produção de anodos (adaptada de [44])

Ainda na Figura acima, podemos observar que, no caso apresentado, o fundido é vazado em anodos. No caso do estudo em questão, devemos examinar, entretanto, o caso em que o fundido é vazado continuamente para a produção de vergalhões de cobre. A Figura 13 apresenta essa situação.

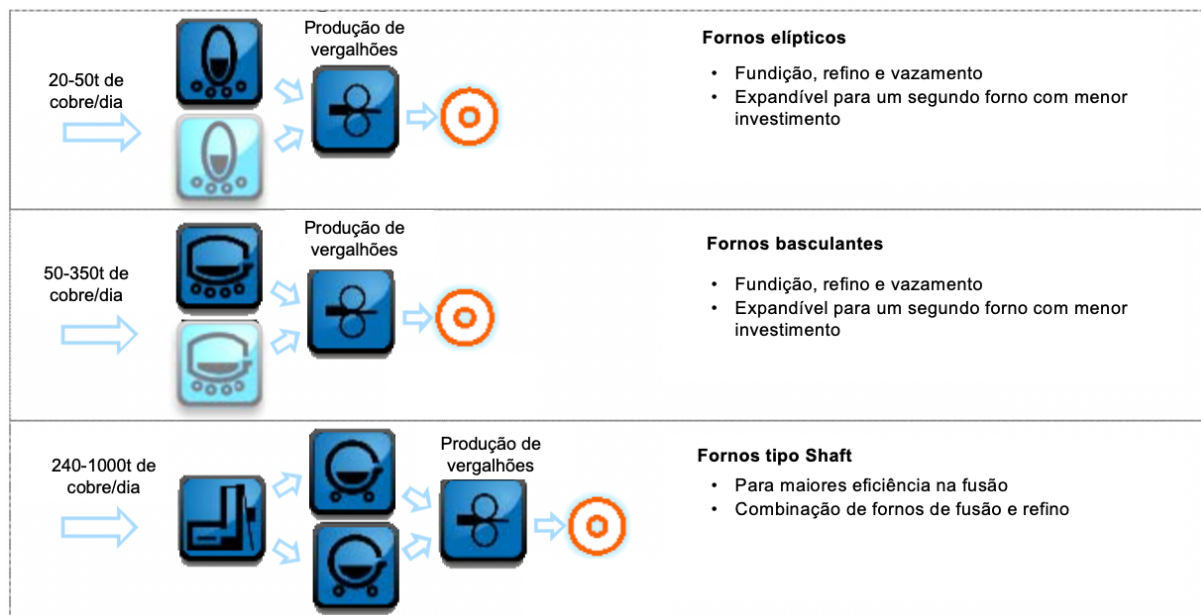


Figura 13 - Esquema de possíveis rotas de produção de cobre refinado a fogo na produção de vergalhões (adaptada de [44])

Nas indústrias que utilizam cobre secundário como única matéria-prima, primeiramente, o material é misturado em um blend. A composição da mistura é variável de acordo com os segredos industriais e implicam em maior ou menor tempo dos processos de oxirredução do banho ao longo do processo.

Os fornos que recebem esse material podem ser de diferentes modelos. A definição do forno a ser utilizado por uma indústria metalúrgica é um tema que deve ser tratado com cautela, dado que diversas variáveis são analisadas no processo, dentre as quais podemos citar:

- Investimento financeiro;
- Método de carregamento de matéria-prima;
- Fornecedores;
- Manutenção;
- Mão-de-obra e operação;
- Disponibilidade de combustível;
- Estrutura;
- Capacidade do forno;
- Consumo de energia elétrica;

Dadas as variáveis citadas acima, a indústria possui alguns fornos que são recorrentemente mais utilizados neste tipo de fundição. Os principais gêneros de fornos utilizados na fundição de sucata de cobre são apresentados a seguir.

3.5.1 Fornos Revérberos

Os fornos revérberos são tipicamente fornos planos construídos em uma estrutura própria de material refratário mantida por um sistema de grandes vigas metálicas. Suas dimensões variam de acordo com a capacidade do forno, geralmente entre 8 a 10 metros de largura, 10 até 30 metros de comprimento e 3 a 4 metros de altura. No interior da fundação do forno um sistema de resfriamento é inserido de modo a resfriar as estruturas para garantir um aumento na sua vida útil. A Figura 14 apresenta um esquema desse tipo de forno.

Os combustíveis utilizados nestes fornos são de origem fóssil, com destaque para o gás liquefeito de petróleo, e geram chamas em seu interior que aquecem a matéria-prima até cerca de 1200°C. O principal mecanismo de transferência de calor é a radiação do material refratário para o fundido, mas a convecção de calor ainda agrega energia ao banho de metal.

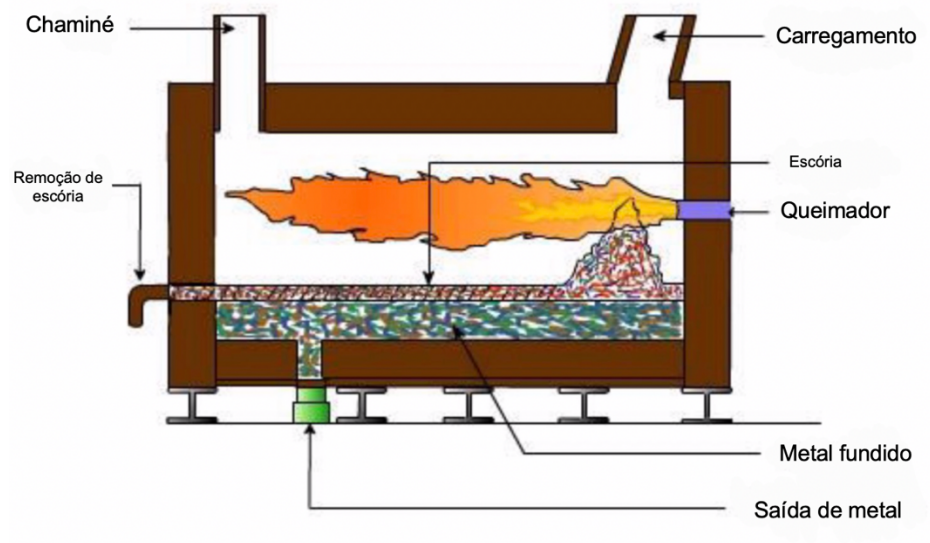


Figura 14 - Ilustração de exemplo de Forno Revérbero (adaptada de [45])

Esse tipo de forno foi muito utilizado durante o século XX em fundições de cobre. Após a década de 1970, entretanto, sua utilização começou a decair por conta do surgimento de opções energeticamente mais eficientes e que garantem melhores condições de trabalho [24]. Ainda há, entretanto, uma série de indústrias que o mantém em seu sistema fabril.

3.5.2 Fornos Basculantes

Contrariando a posição estática do tipo de forno apresentado anteriormente, os fornos basculantes surgem como um segundo tipo de forno utilizado na fundição de sucata de cobre. Podem ser conhecidos como fornos revérberos basculantes, dado que tem uma estrutura relativamente similar à do anterior, mas seu diferencial está em seus cilindros hidráulicos, que movimentam o forno em diferentes posições permitindo acessos distintos ao material fundido. A Figura 15 apresenta ilustra duas visões do objeto em questão.

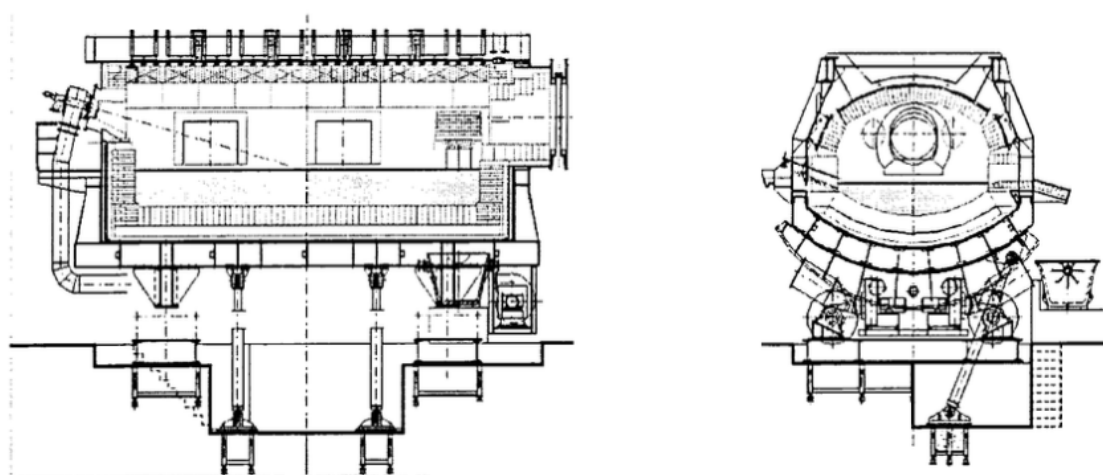


Figura 15 - Diferentes visões de um forno basculante (adaptada de [46])

A capacidade desses fornos está entre 50 e 500 toneladas de matéria-prima, que também é aquecida a uma temperatura de cerca de 1200°C , acima da temperatura de fusão do cobre. A eficiência térmica é assegurada em grande parte pela grande superfície e pequena profundidade de banho, que se complementa com a construção em arco que reflete o calor irradiado para o fundido [47].

A movimentação do forno, por meio do sistema hidráulico, faz com que ele mude de posição para permitir diferentes ações ao longo do processo, assim como apresenta a Figura 16.

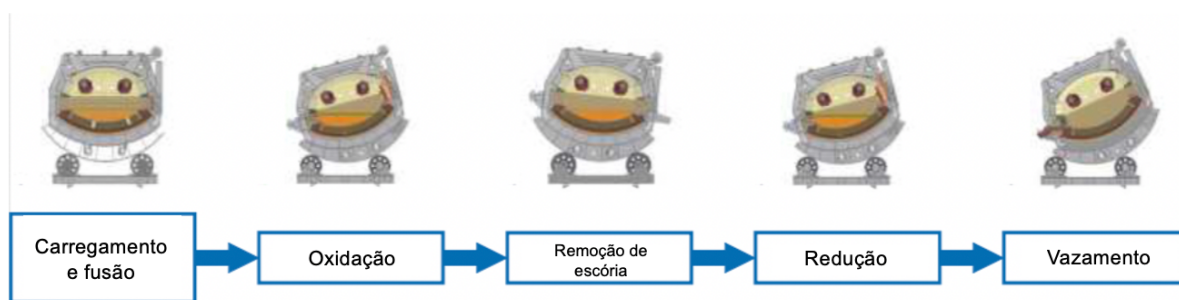


Figura 16 - Disposições de forno basculante durante o processo de refino (adaptada de [47])

3.5.3 Fornos Rotativos

Assim como o próprio nome evidencia, os fornos rotativos são fornos cilíndricos horizontais com a capacidade de girar em torno de seu próprio eixo. Sua estrutura é metálica, construída a partir de aços, mas revestida internamente com material refratário específico. Suas dimensões, de modo geral, variam entre 9 e 11 metros de comprimento e 4 a 5 metros de diâmetro. No que diz respeito à sua nomenclatura, podem ser considerados conversores de Peirce-Smith. As Figuras 17 a 19 ilustram o forno em questão.

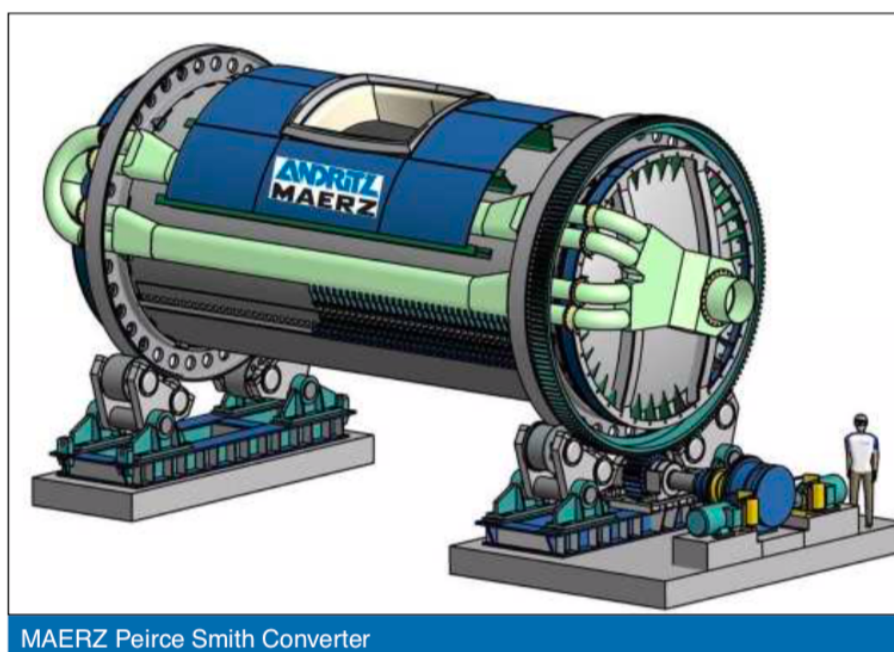


Figura 17 - Visualização 3D de forno rotativo da empresa Andritz Maertz [47]

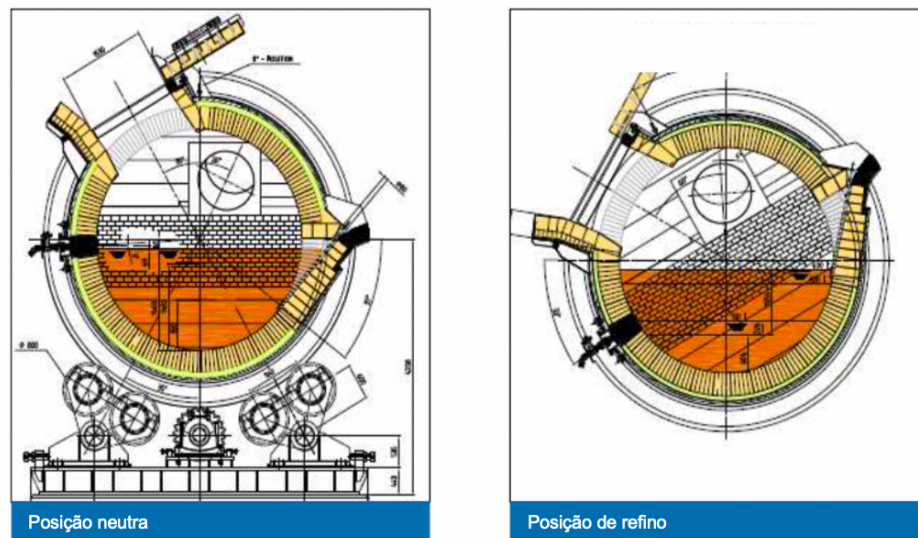


Figura 18 - Visão de corte de forno rotativo em posições distintas (adaptada de [47])

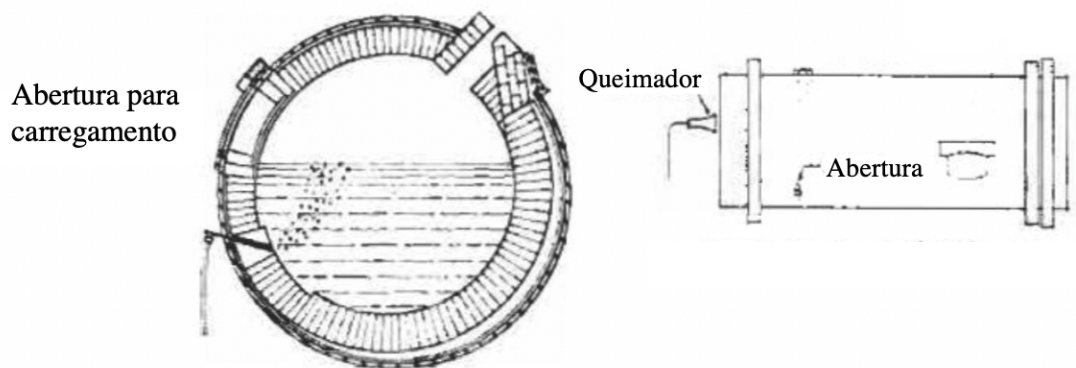


Figura 19 - Visões transversal e longitudinal de forno rotativo (adaptado de [48])

O carregamento desse tipo de forno se dá por vias superiores ou laterais e os processos de oxidação e desoxidação acontecem por meios de tubos inseridos até o interior, que injetam ar, oxigênio e carbonetos líquidos no banho.

Sabe-se ainda que ele apresenta menores custos de operação, demanda menos mão-de-obra durante o processamento e garante maior homogeneização do banho de metal, o que é extremamente relevante no caso analisado, de um *blend* de sucata de cobre.

De modo análogo a essa estrutura, algumas empresas, hoje, estudam a viabilidade e as vantagens da utilização de fornos rotativos elípticos (Figura 20). Assim como apresentam estudos da fornecedora internacional MAERZ, os fornos elípticos garantem melhor eficiência térmica (Figura 21) e diminuem os tempos de tratamento do fundido.

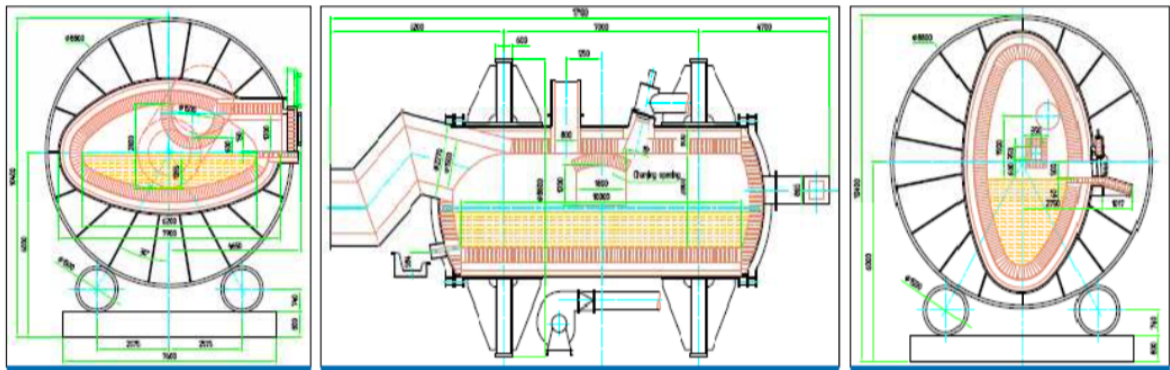


Figura 20 - Visões de cortes de forno elíptico em diferentes posições [47]

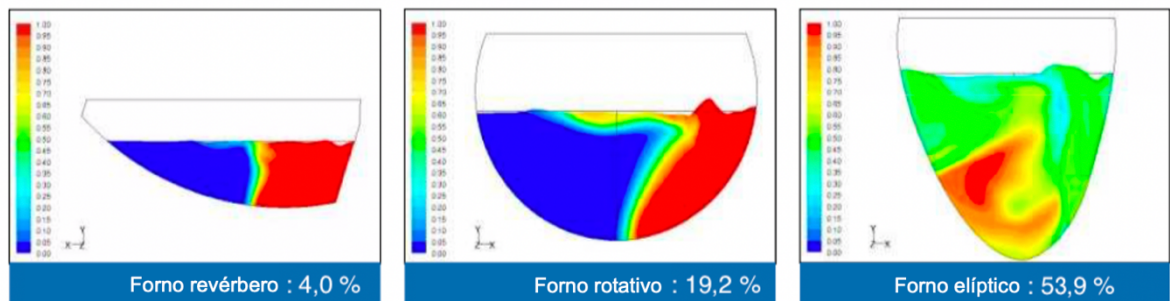


Figura 21 - Análise térmica de banho metálico em diferentes fornos (adaptada de [47])

3.6 Principais Fornos de Fundição e Refino de Sucata de Cobre

Fundida e refinada nos fornos, a matéria-prima de cobre agora pronta deve, então, ser vazada em um sistema de fundição e laminação contínua, com o objetivo de conformar o material em lingotes e em vergalhões de cobre. Esse processo é realizado continuamente.

Nesse sistema de fundição contínua, após a saída do forno, o cobre fundido escorre, pela ação da gravidade, por uma calha em atmosfera controlada, de modo a garantir que o metal não oxide com o ar ambiente. Após escorrer por este canal, ele cai em um reservatório em formato de bacia, também com atmosfera controlada, onde é medido o fluxo de passagem de fundido para as rodas de solidificação (muitas vezes conhecidas na indústria como rodas de cristalização). A Figura 22 exemplifica esse processo no caso da indústria americana Southwire, referência neste campo de estudo.

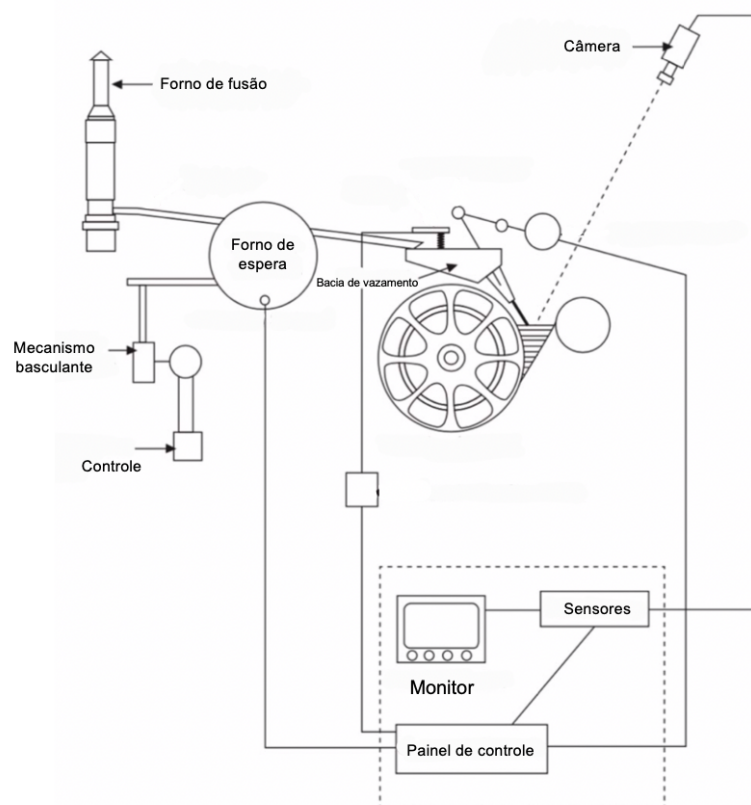


Figura 22 - Projeto de sistema de roda de solidificação em fundição contínua de cobre (adaptada de [26])

Com uma passagem inferior ou lateral neste reservatório, o material cúprico é vazado e cai diretamente na roda de solidificação. Vale ressaltar que a inserção de filtros cerâmicos pode ser realizada neste ponto do processo, com o intuito de prevenir, mais uma vez, a passagem de inclusões para a barra solidificada.

Caíndo na roda de solidificação, o material, ainda fundido, é moldado num formato de lingotes e suportado por uma fita metálica lubrificada com gás acetileno. Durante o período que gira junto com a roda, jatos de água são direcionados a ela, a fim de resfriar as bordas do lingote e iniciar a solidificação. É válido lembrar que, durante todo esse processo, o controle da temperatura é de extrema importância. A Figura 23 apresenta essa etapa.

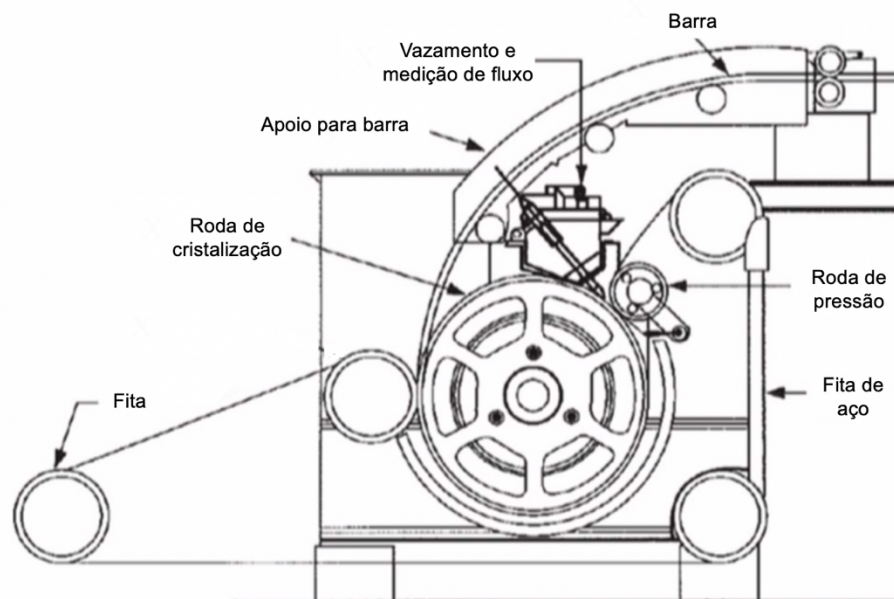


Figura 23 - Sistema de roda de solidificação em fundição contínua de cobre (adaptada de [26])

Depois de girar de 180° a 250° junto à roda, a barra de cobre, ainda com aspecto incandescente, sai e parte para um processo contínuo de conformação, em que seu tamanho é continuamente reduzido até o diâmetro de 8 milímetros, padrão para um vergalhão de cobre. A Figura 24 ilustra o processo de fundição contínua como um todo, incluindo as visões de fornos do tipo Shaft e rotativo, no início do processo.

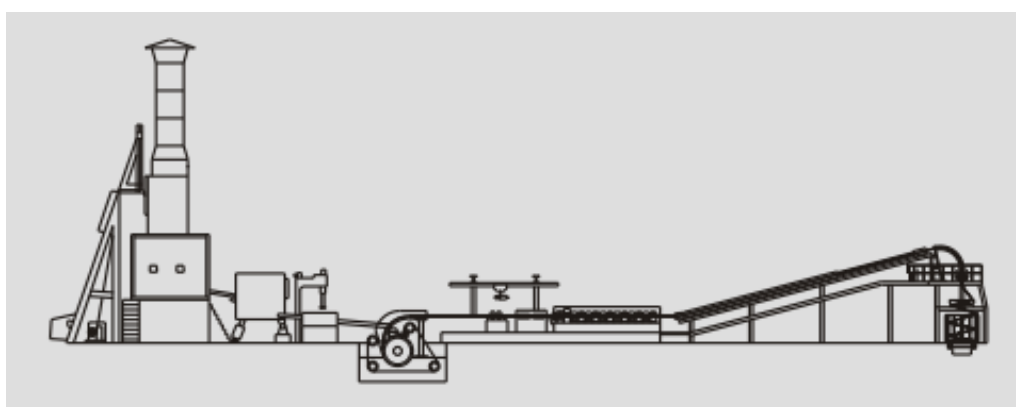


Figura 24 - Ilustração de projeto de sistema de fundição contínua para produção de vergalhões de cobre [49]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Assim como discutido nos itens anteriores deste trabalho, existem, na literatura, uma série de processos de refino amplamente aplicados em fundições de cobre. Outros, por sua vez, vem sendo estudados por metalúrgicas.

Com essa motivação, o Trabalho Experimental desta pesquisa visou a conduzir experimentos de refino de cobre, em escala laboratorial, a fim de se obter resultados que concluam a eficácia, a indiferença ou o prejuízo de se aplicar tais métodos, analisando as diferenças de composição química e de remoção de gases e inclusões. . Em particular, devido a limitações impostas pela quarentena, decidiu-se fazer o teste de desoxidação com imersão de eucalipto verde, método ainda bastante utilizado na indústria do cobre.

4.1 Materiais

A matéria-prima utilizada para o primeiro experimento realizado foi granalha de cobre refinado a fogo (RAF). Este material foi obtido por uma fundição de um *blend* de sucata cúprica em forno revérbero estático, com refino químico-oxidativo, seguida de fundição e laminação a quente em vergalhões e, por fim, do corte em granalhas. Vale ressaltar que foram utilizados 2kg de cobre. A Figura 25 apresenta o material.



Figura 25 - 2 kg de granalha de cobre refinado a fogo utilizados como matéria-prima

Durante a condução do teste, tinha-se a noção de que a utilização de matéria-prima refinada a 99,90% poderia dificultar o descobrimento de resultados satisfatórios, dada sua alta pureza. Essa sucata pode ser também chamada no mercado de “cobre especial”. Por isso, resolveu-se testar, também, o mesmo procedimento com um *blend* de sucatas de cobre. Afinal, o esforço da indústria metalúrgica de cobre, como discutido nesta pesquisa, é no sentido de obter maior pureza a partir de matéria-prima secundária.

Dessa forma, parte da matéria-prima utilizada numa segunda etapa de análise foi sucata moída de cobre "mel". No linguajar industrial, sucata "mel" refere-se a uma sucata de grande pureza, com composição química de 99,9% de cobre. Sabe-se ainda que essa sucata é de maior valor agregado, uma vez que é mais pura e mais difícil de ser encontrada. A Figura 26 apresenta a pesagem de 0,7kg deste material, quantidade usada no experimento.



Figura 26 - Amostra de sucata "mel"

Para completar a carga do cadinho, foi utilizada uma sucata "mista" moída. Na indústria do cobre, sucata "mista" é uma mistura de cobre secundário. Sua composição, no entanto, apresenta enorme variação, dado que ela pode conter: cobre puro, ligas diversas de cobre, materiais orgânicos, materiais cerâmicos, além de outros materiais metálicos, como ferro e alumínio. Essa classe de sucata pode ainda ser chamada de “Cobre 3” no mercado.

No caso deste experimento, foi utilizada uma carga de 0,3kg de sucata mista, assim como ilustra a Figura 27. É importante, ainda, ressaltar que a aplicação do *blend* 70% mel + 30% mista foi baseada em benchmarkings industriais. Sendo assim, ao todo, o cadinho foi preenchido com 1kg de sucata de cobre.



Figura 27 - Amostra de sucata "mista"

Assim como analisado na Revisão Bibliográfica, é fato que empresas do setor utilizam imersão de madeira em seus processos produtivos. Isso se dá pelo fato de que a queima do tronco de eucalipto no banho de cobre fundido atua diretamente na desoxidação do material não-ferroso, além de gerar uma grande quantidade principalmente de bolhas de gás CO, que desoxidam o fundido e auxiliam na homogeneização do banho. Sendo assim, visando a essa técnica, optou-se por conduzir um teste experimental com a introdução de ripas de eucalipto no fundido, a fim de analisar seus efeitos.

4.2 Metodologia

Com o objetivo de entender o comportamento do forno de indução utilizado na Escola Politécnica, garantir a familiarização com a fundição de cobre e coletar os primeiros resultados, uma primeira etapa de testes foi realizada.

A condução do teste se deu nos seguintes passos:

1. Pesagem da matéria-prima;
2. Introdução do cadinho com o cobre no forno de indução já operante;
3. Fusão do metal;
4. Vazamento do metal líquido em lingoteira;

Vale ressaltar, contudo, alguns entraves encontrados durante o processo. Inicialmente, foi utilizado o cadinho de carbetto de silício, que ficou no forno por algum tempo (Figura 28). Sua baixa eficiência levou à sua remoção do forno, dado que em mais de 40 minutos, os 2 kg de cobre não fundiram completamente. Houve a fusão somente de uma pequena parte de material no fundo do cadinho. A Figura 29 expõe o material retirado deste cadinho, porém já resfriado. O aspecto escuro do material está relacionado a uma camada de óxido formada ao seu redor, por conta da reação com o ar.



Figura 28 - Cadinho de carbetto de silício após algum tempo no forno



Figura 29 - Material semi-fundido retirado do cadinho de carbetto de silício

Para a continuidade do teste, um cadinho de grafita foi colocado dentro do forno. Vale dizer, ainda, que o equipamento que gera a potência do forno teve um déficit de eficiência, por

conta da queda das chaves, o que aconteceu mais de uma vez ao longo do processo. De qualquer forma, o cadinho de grafita ficou inserido no equipamento por 15 minutos para fusão completa do material, que foi retirado a 1180°C. A Figura 30 exibe o metal fundido ainda dentro do forno.



Figura 30 - Cobre completamente fundido no cadinho de grafita

Por fim, o metal foi vazado em uma lingoteira (Amostra 0), assim como mostra a Figura 31. Também notou-se que, no fundo do cadinho, restou um material de base cúprica com aspecto distinto e não completamente fundido. A Figura 32 apresenta esse material, depois de serrado ao meio.



Figura 31 - Cobre sendo resfriado em lingoteira



Figura 32 - Material remanescente no cadinho com corte ao meio

Uma vez familiarizados com a utilização dos equipamentos do laboratório de processos metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da USP, uma segunda etapa de testes foi realizada. Reproduziu-se o teste citado no item anterior, mas, desta vez, o material fundido (cobre RAF) foi submetido a uma etapa de desoxidação, com a inserção da ripa de eucalipto por 2 minutos no banho.

Em última instância, uma terceira etapa de testes foi realizada, desta vez com o uso do *blend* de sucatas de cobre. De forma análoga aos experimentos anteriores, o método desse teste seguiu o seguinte procedimento:

1. Pesagem da matéria-prima;
2. Mistura das duas categorias de sucata de cobre;
3. Introdução do cadinho com o cobre no forno de indução já operante;
4. Fusão do metal;
5. Vazamento do metal líquido em lingoteira - Amostra 1;
6. Inserção da ripa de eucalipto por 2 minutos no material fundido;
7. Vazamento do metal líquido em lingoteira - Amostra 2;

Em momento posterior, os mesmos processos foram refeitos, mas com a diferença de que a aplicação da ripa de eucalipto no banho foi durante 4 minutos, o dobro do tempo.

Após a coleta das amostras, todas elas foram encaminhadas ao laboratório para a realização das análises. Primeiramente, um ímã foi passado ao redor delas, a fim de observar a possibilidade de existência de elementos ferromagnéticos. Em um segundo momento, elas passaram pelo teste de espectroscopia óptica, no equipamento SpectroLab Laxm12 Híbrido, para a devida caracterização da composição química. Em seguida, a taxa de oxigênio dissolvido nas amostras foi medida em um Leco RO-400.

Finalmente, após a realização dos testes descritos no parágrafo anterior, as amostras passaram pelos tratamentos de lixamento e ataque químico com água oxigenada (H_2O_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH), para a posterior análise metalográfica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos testes descritos no item anterior, os seguintes resultados puderam ser encontrados. A partir deles, é possível gerar algumas hipóteses, assim como discutir algumas observações.

5.1 Passagem de Ímã

Um ímã foi passado ao redor de todas as amostras retiradas do forno. Em nenhum caso, contudo, houve atração do ímã. Sendo assim, o fato de ele não ter sido atraído pelas amostras nos leva a crer que a presença de elementos ferromagnéticos é bastante baixa, o que é muito benéfico no caso de um cobre de que se espera grande pureza (>99,9%).

5.2 Espectroscopia Óptica

O teste de Espectroscopia Óptica foi igualmente realizado para todas as amostras, com o objetivo de gerar dados correspondentes às composições químicas dos lingotes.

Os resultados podem ser visualizados abaixo, nas diferentes Tabelas.

Tabela 5 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 0 (RAF sem desgaseificação)

Nome da Amostra		Corrida		Liga		Obs.		Analista	
Amostra 0 - RAF		Sem Eucalipto		NBR 14733		PMT		João Felipe	
Elementos		Conc.							
Meas.	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<X>	0,0050	0,0679	0,0068	<0,00005	0,00004	0,0026	0,0084		
Meas.	Si	Mg	Cr	Te	As	Sb	Bi		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<X>	0,00206	0,00010	0,00022	0,00061	0,00011	0,0035	0,00022		
Meas.	Ag	Co	Al	S	Se	Cu			
	%	%	%	%	%	%			
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.			
Lim. min. Interno						99,900			
<X>	<0.0100	<0.00030	0.00044	0.00157	0.00031	99.890 -			

Tabela 6 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 1 (RAF com desgaseificação por 2 minutos)

Nome da Amostra		Corrida		Liga		Obs.		Analista	
Amostra 01 - RAF		Eucalipto 2 Minutos		NBR 14733		Pmt		João Felipe	
Elementos		Conc.							
Meas.	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<X>	0,0286	0,0037	0,0046	0,00776	0,00051	0,0449	0,0112		
Meas.	Si	Mg	Cr	Te	As	Sb	Bi		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<X>	0,00786	0,00053	0,00016	0,00080	<0,00006	0,0007	0,00015		
Meas.	Ag	Co	Al	S	Se	Cu			
	%	%	%	%	%	%			
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.			
Lim. min. Interno						99,900			
<X>	<0,0100	<0,00030	0,00041	0,00110	0,00039	99,876 -			

Tabela 7 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 2 (blend de sucata sem desgaseificação 1)

Nome da Amostra		Corrida		Liga		Obs.		Analista	
Amostra 02 - Sucata		Sem Eucalipto		NBR 14733				João Felipe	
Elementos		Conc.							
Meas.	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<x>	0,0485	0,0018	0,0403	0,00426	0,00149	0,1228	0,0047		
Meas.	Si	Mg	Cr	Te	As	Sb	Bi		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<x>	0,00647	0,00008	0,00059	0,00013	0,00009	0,0036	0,00012		
Meas.	Ag	Co	Al	S	Se	Cu			
	%	%	%	%	%	%			
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.			
Lim. min. Interno						99,900			
<x>	0,0338	0,00151	0,01518	0,00122	0,00056	99,713 -			

Tabela 8 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 3 (*blend* de sucata com desgaseificação por 2 minutos)

Nome da Amostra	Corrida	Liga	Obs.	Analista			
Amostra 03 - Sucata	Eucalipto 2 Minutos	NBR 14733		João Felipe			
Elementos		Conc.					
Meas.	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni
	%	%	%	%	%	%	%
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
<x>	0,0424	0,0037	0,0323	0,00325	0,00035	0,0884	0,0043
Meas.	Si	Mg	Cr	Te	As	Sb	Bi
	%	%	%	%	%	%	%
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
<x>	0,00867	0,00028	<0,00010	<0,00010	0,00015	0,0047	0,00005
Meas.	Ag	Co	Al	S	Se	Cu	
	%	%	%	%	%	%	
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	
Lim. min. Interno						99,900	
<x>	0,0542	0,00112	0,00461	0,00193	0,00039	99,749 -	

Tabela 9 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 4 (*blend* de sucata sem desgaseificação 2)

Nome da Amostra		Corrida		Liga		Obs.		Analista	
Amostra 04 - Sucata 02		Sem Eucalipto		NBR 14733		Pmt		João Felipe	
Elementos		Conc.							
Meas.	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<X>	0,1119	0,0020	0,1020	0,00759	0,00855	>0,2300	0,0059		
Meas.	Si	Mg	Cr	Te	As	Sb	Bi		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<X>	0,00932	0,00016	0,00372	0,00012	<0,00006	0,0054	0,00006		
Meas.	Ag	Co	Al	S	Se	Cu			
	%	%	%	%	%	%			
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.			
Lim. min. Interno						99,900			
<X>	0,0617	0,00119	0,03438	0,00145	0,00013	99,414 -			

Tabela 10 - Composição química encontrada por espectroscopia óptica para a Amostra 5 (*blend* de sucata com desgaseificação por 4 minutos)

Nome da Amostra		Corrida		Liga		Obs.		Analista	
Amostra 05 - Sucata 02		Eucalipto 4 Minutos		NBR 14733		Pmt		João Felipe	
Elementos		Conc.							
Meas.	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<X>	0,0199	0,0056	0,0224	0,00049	0,00077	0,0846	0,0030		
Meas.	Si	Mg	Cr	Te	As	Sb	Bi		
	%	%	%	%	%	%	%		
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.		
<X>	0,01398	0,00018	0,00011	0,00050	0,00007	0,0025	0,00014		
Meas.	Ag	Co	Al	S	Se	Cu			
	%	%	%	%	%	%			
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.			
Lim. min. Interno						99,900			
<X>	0,0522	<0,00030	0,00243	0,00247	0,00040	99,788 -			

A espectroscopia óptica das amostras comprova a baixa presença de ferro (e mesmo de outros elementos) na matriz. É válido lembrar que a composição química dos *blends* de sucata naturalmente é variável, dado que é impossível garantir a homogeneidade da matéria-prima. Essa variável é ainda verdadeira no caso deste teste, mesmo que tenha sido utilizada uma relação de 70% de sucata mel e 30% de sucata mista, o que eleva a pureza da matriz. Ainda, durante a fundição, a formação e retirada de escória é fato que deve ser levado em consideração, dado que sua constituição e posterior retirada reafirmam a remoção de impurezas do banho.

Inicialmente, então, pode-se comparar os resultados obtidos com as espectroscopias ópticas das Amostras 0 e 1, ambas com o cobre RAF como matéria-prima. Nesse sentido, observamos que houve uma sensível redução da pureza da matriz, que passou de 99,89% para 99,88%, o que não nos permite gerar grandes hipóteses.

Devemos ainda observar a composição química em grupos, ou seja, comparando a princípio as Amostras 2 e 3 e, em momento posterior, as Amostras 4 e 5. Considerando o primeiro par, a Amostra 2 refere-se ao *blend* de sucata fundido, sem inserção de eucalipto. Ela apresentou uma pureza de 99,713% de cobre. A Amostra 3, por sua vez, trouxe um leve aumento na composição, para 99,749%. Esse aumento de pureza, mesmo que incremental, pode ter alguns fatores como causa. A primeira hipótese é a de que o maior tempo de fundição permite maior tempo para formação de escória e, assim, remoção de impurezas. A segunda hipótese é a de que a inserção do eucalipto, nesse caso por 2 minutos, gera gases que, ao subirem para a superfície, carregam consigo partículas de impurezas, homogeneizando e purificando o material.

A mesma avaliação pode ser conduzida para as Amostras 4 e 5. A Amostra 4, também um *blend* de sucatas, tem uma pureza de cobre de 99,414%, bastante baixa para as normas de produção de fios de cobre. A Amostra 5, que foi submetida à inserção de eucalipto pelo dobro do tempo (4 minutos), apresentou uma pureza de 99,788%, significativamente superior. Nesse sentido, as mesmas hipóteses anteriores são aqui reforçadas.

5.3 Análise da Taxa de Oxigênio

Em equipamento especializado, a taxa de oxigênio dissolvida na matriz cúprica também foi medida para as amostras. A Tabela 11 evidencia os resultados encontrados.

Tabela 11 - Dados de nível de oxigênio dissolvido nas amostras

Teste	Amostra	Método	Massa (g)	Nível O ₂ (ppm)	Data
Teste 01	Amostra 0	RAF sem degaseificação	1,11	1233	27-Nov
Teste 02	Amostra 01	RAF com degaseificação (2min)	1,02	241	04-Jun
Teste 02	Amostra 02	Sucata sem degaseificação	1,03	779	04-Jun
Teste 02	Amostra 03	Sucata com degaseificação (2min)	1,03	287	04-Jun
Teste 02	Amostra 04	Sucata sem degaseificação	1,04	734	04-Jun
Teste 02	Amostra 05	Sucata com degaseificação (4min)	1,02	186	04-Jun

A análise da taxa de oxigênio é passível de observações bastante claras. Para todas as amostras que não foram submetidas ao tratamento com eucalipto, a taxa de oxigênio foi superior a 700ppm (em média, 914ppm), uma quantidade bastante alta para os parâmetros de produção de vergalhões RAF. Após a inserção de eucalipto, as taxas foram inferiores a 287ppm. Além disso, vale destacar que a Amostra 4, que teve o eucalipto por 4 minutos em seu banho, foi a que apresentou menor taxa de oxigênio, 186ppm. Esse fenômeno é conhecido e utilizado pela indústria nos processos de desoxidação, assim como analisado anteriormente. Em altas taxas (teores acima de 0,2%), o oxigênio dissolvido leva à precipitação de óxido de cobre na solidificação, devido à baixa solubilidade do oxigênio em cobre no estado sólido. Essas precipitações se instalam subsuperficialmente nos vergalhões de 8mm e leva a defeitos futuros. Esses óxidos subsuperficiais, já no processo de trefilação dos fios, pode levar a quebras ou esfoliações, inutilizando o material. Isso se torna mais crítico quanto menor a espessura do fio. Além disso, no caso de fios que são esmaltados para a produção de motores e transformadores, a camada de verniz aplicada não permite que haja nenhum tipo de defeito superficial, o que torna a necessidade de reduzir tais óxidos ainda mais relevante.

5.4 Análise Metalográfica

Após o tratamento com lixamento e ataque químico, as amostras foram levadas ao microscópio para observação de suas características metalográficas. As Figuras 33 a 43 apresentam observações distintas de regiões diferentes das seções dos lingotes.

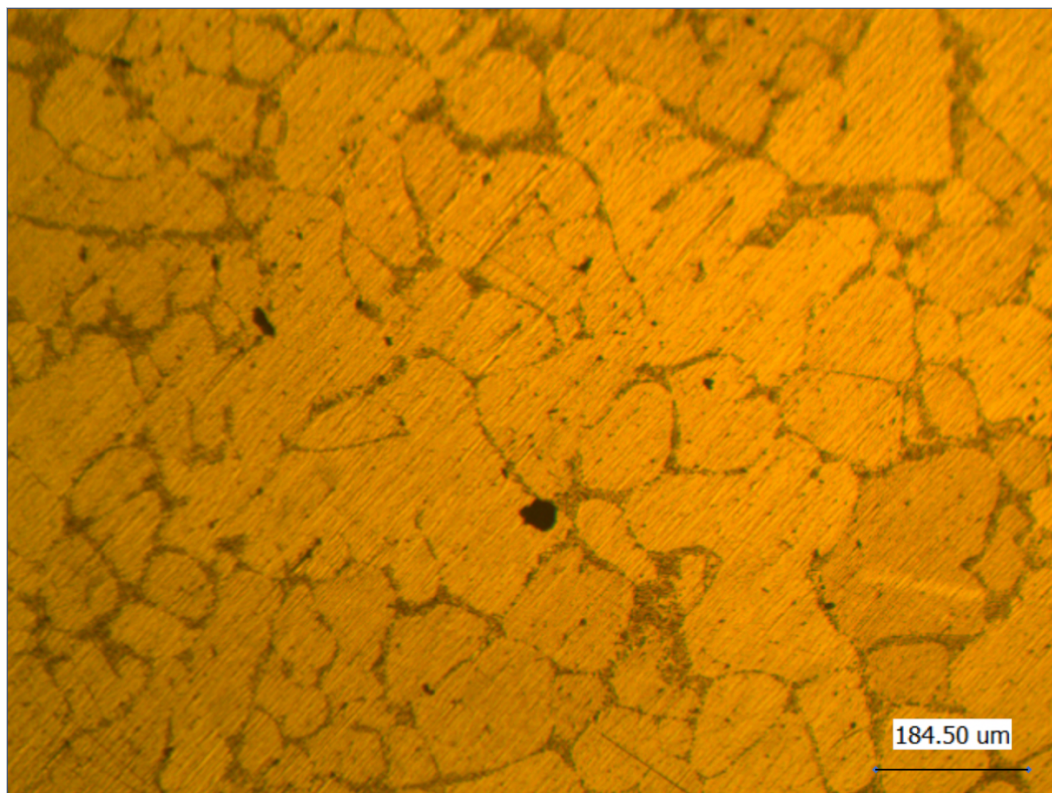


Figura 33 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 0 - RAF sem degaseificação)

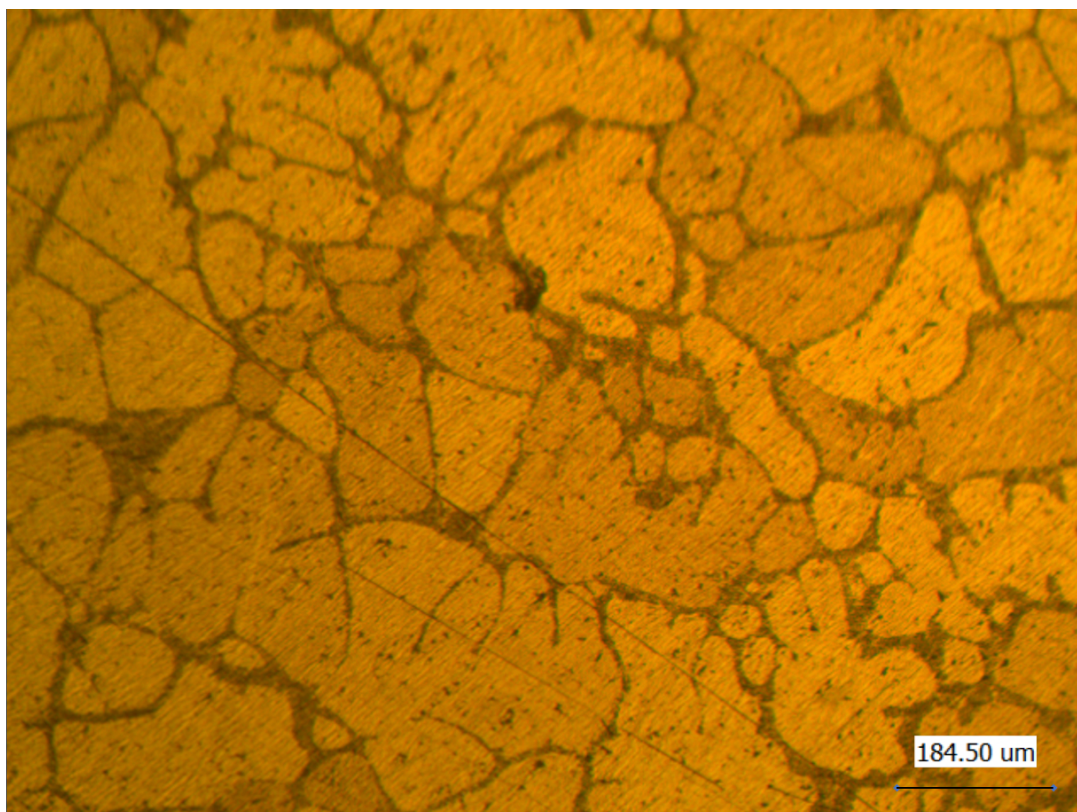


Figura 34 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 0 - RAF sem degaseificação)

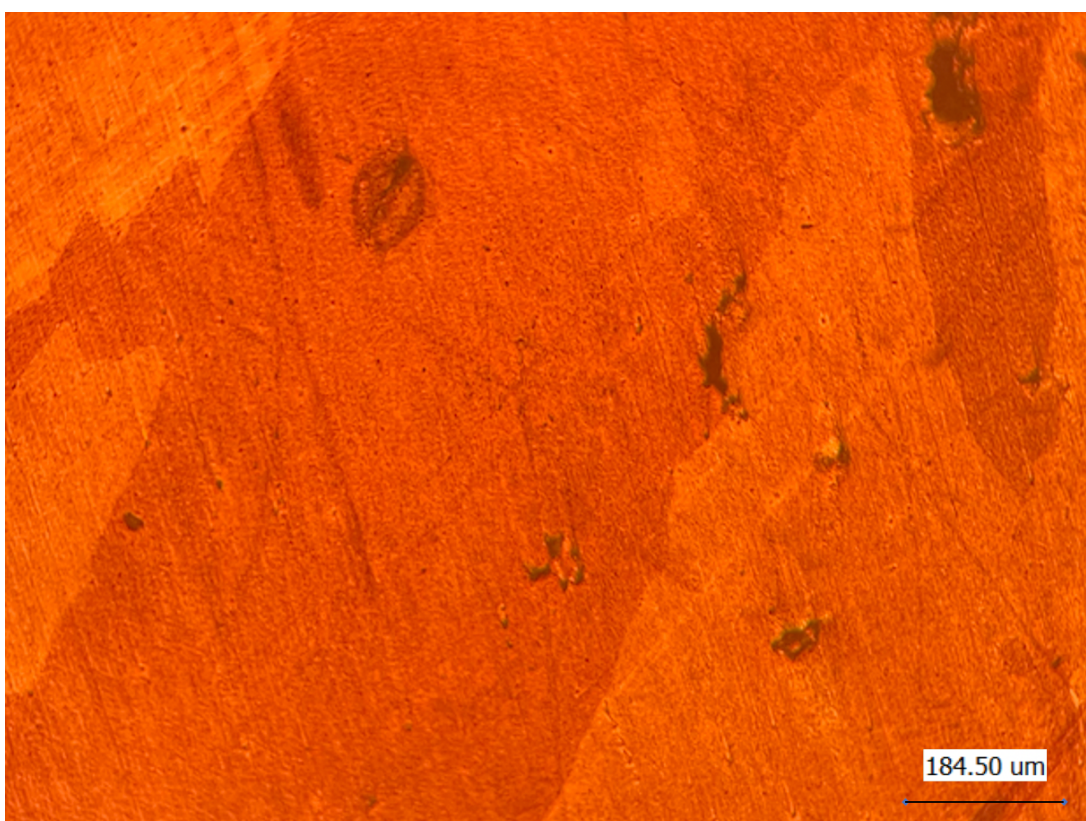


Figura 35 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 1 - RAF com degaseificação por 2 minutos)

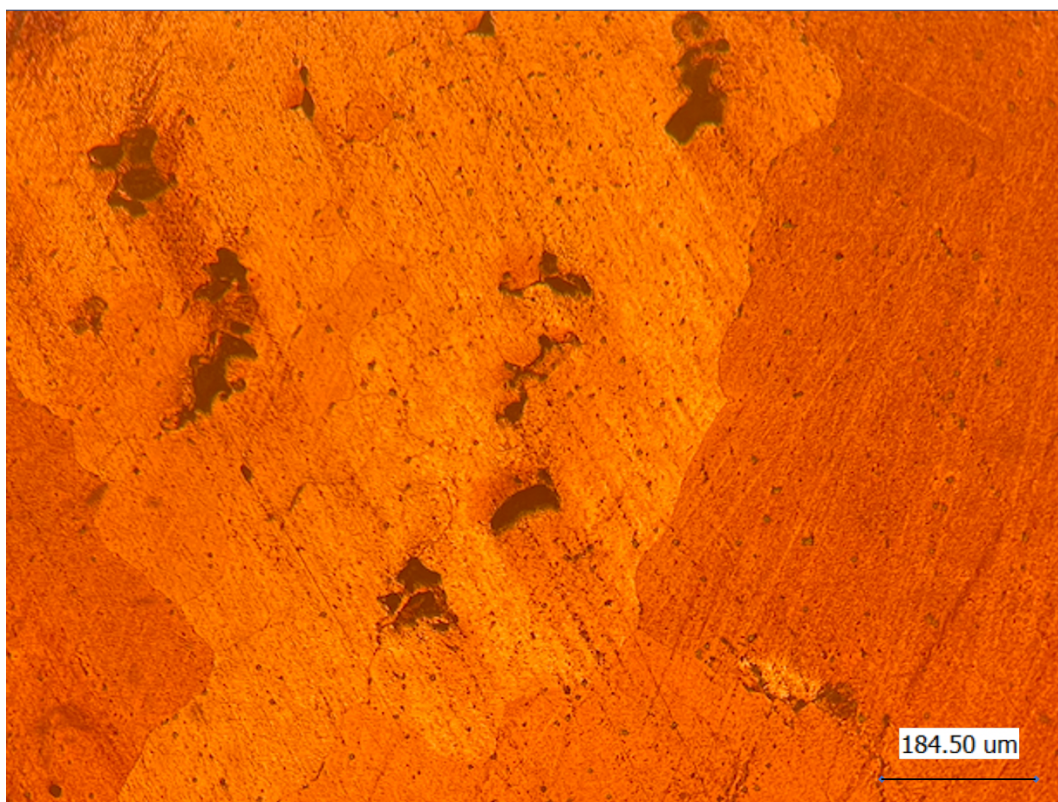


Figura 36 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 1 - RAF com degaseificação por 2 minutos)

Segmentando-se a avaliação dos resultados metalográficos, observa-se as micrografias das Amostras 0 e 1, inicialmente. De acordo com a taxa de oxigênio encontrada para elas, de 1233 e 241, respectivamente, elas apresentam microestrutura bastante semelhante às apresentadas nas Figuras 8 e 10. A Amostra 0, RAF fundido, apresenta microestrutura hipoeutética com contornos bem delineados, com alta presença de eutético nos contornos de grão da matriz alfa.

A Amostra 1, que passou pelo tratamento de 2 minutos com eucalipto, traz uma estrutura diferente, com menor presença de Cu_2O na matriz, que é preponderantemente de fase alfa. Há ainda presença de regiões escuras. A morfologia destas regiões permite criar a hipótese de que se tratam de vazios causados por contração na solidificação.

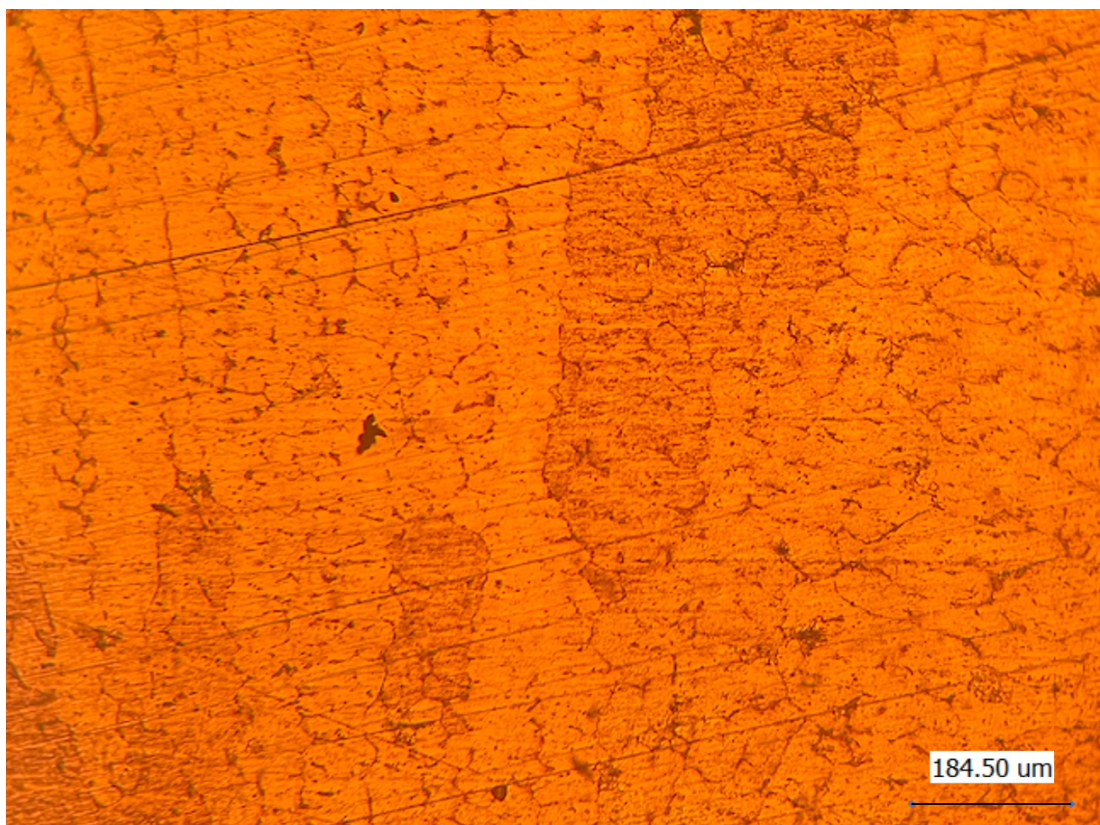


Figura 37 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 2 - *blend* sem desgaseificação)

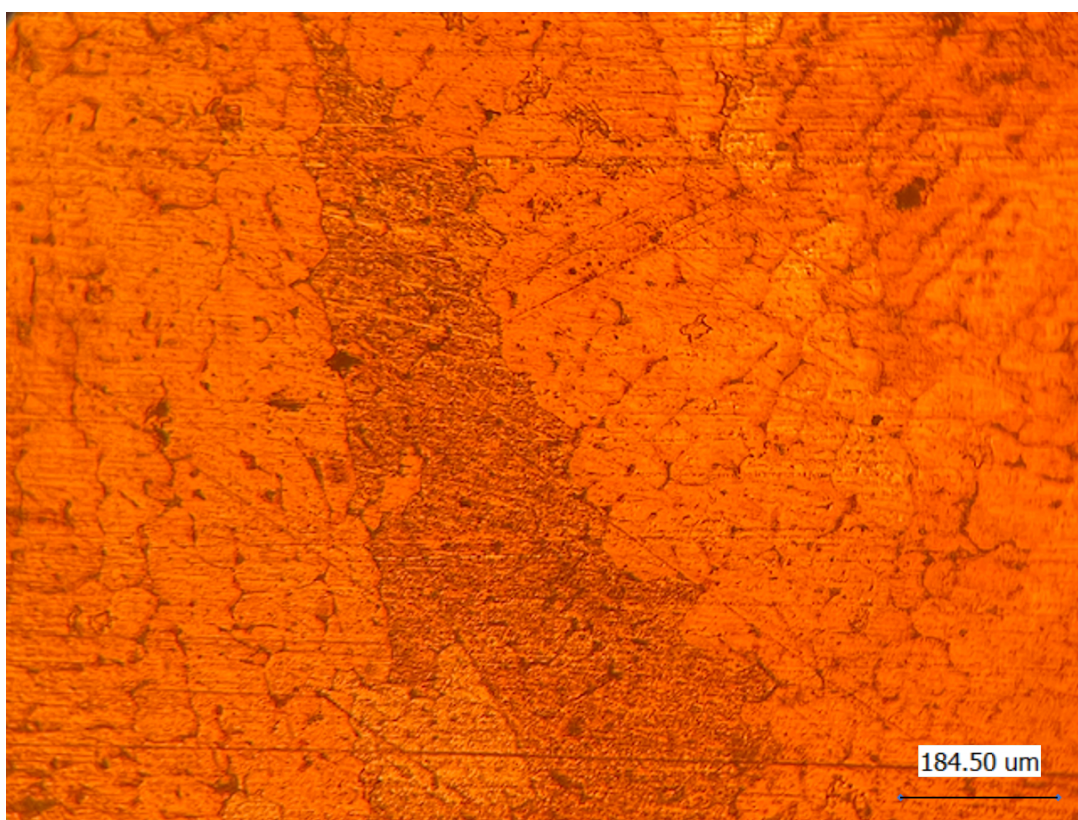


Figura 38 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 2 - *blend* sem desgaseificação)



Figura 39 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 3 - *blend* com degaseificação por 2 minutos)

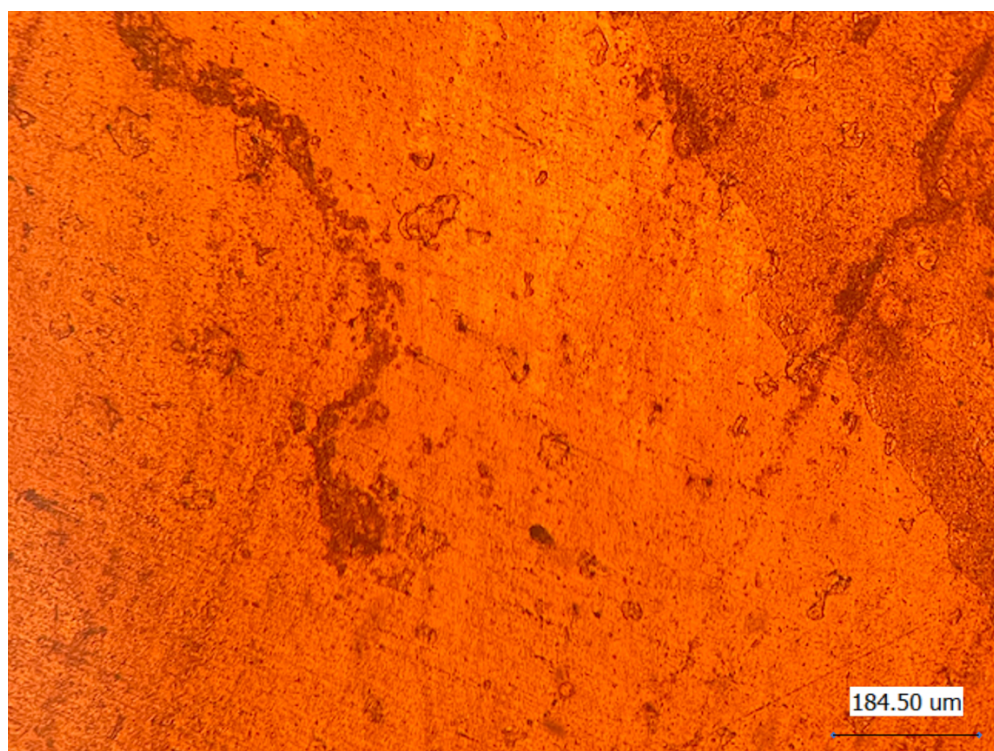


Figura 40 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 3 - *blend* com degaseificação por 2 minutos)

As micrografias das Amostras 2 e 3 têm formações um pouco distintas e nos trazem hipóteses. Se observarmos as visões micrográficas da Amostra 2 (Figuras 40 e 41), podemos observar grande grau de semelhança com a Figura 9. Nesse caso, essa amostra apresentava taxa de oxigênio de 779ppm, gerando uma microestrutura hipoeutética, com formação de grão de fase alfa dendríticos e eutético interdendrítico, com presença de Cu_2O e cobre metálico. Conhecendo-se a matéria-prima utilizada neste caso, *blend* de sucata sem refino, temos a hipótese de que a maior presença de impurezas no banho, principalmente o oxigênio, durante o resfriamento, leva a uma partição de soluto na solidificação.

Em contrapartida, quando observamos as Figuras 42 e 43, referentes à Amostra 3, que recebeu 2 minutos de tratamento com a ripa eucalipto, elas se assemelham à micrografia da Figura 10. Nesse caso, a amostra 3 apresentou uma taxa de 287 ppm de oxigênio. Nesse caso, então, a fase eutética é menos presente dada a redução significativa de oxigênio.

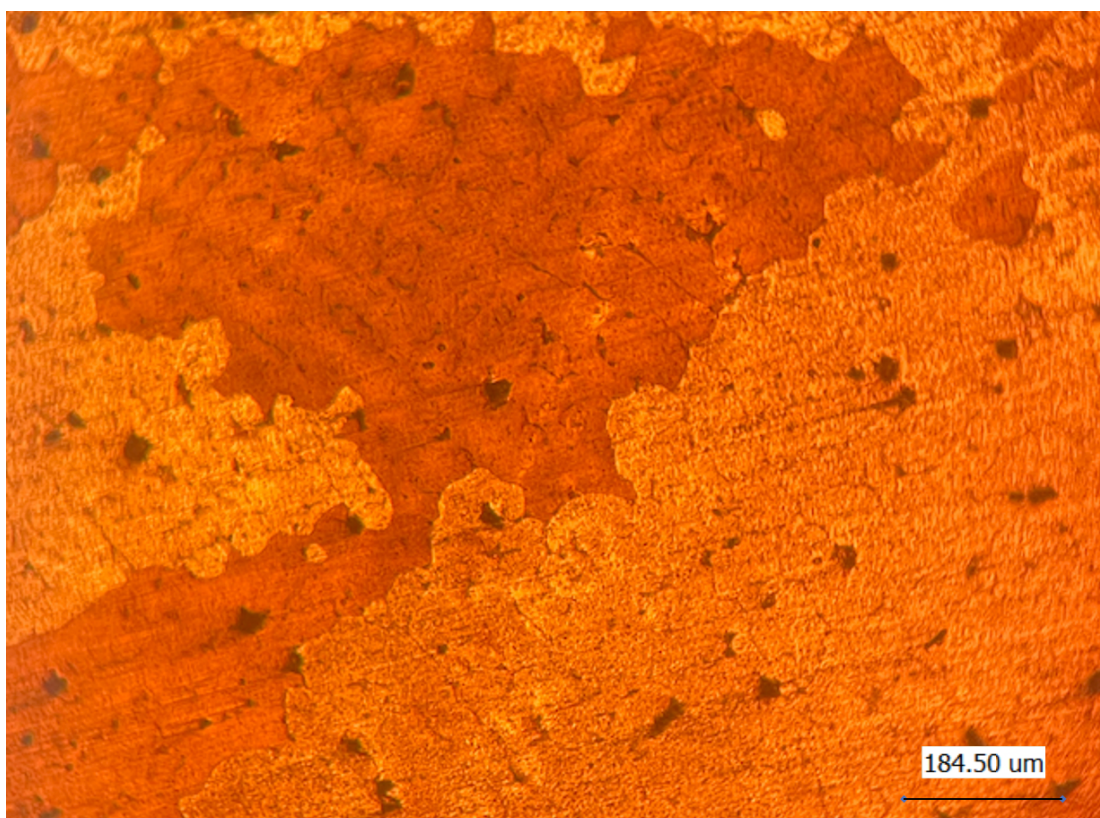


Figura 41 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 4 - *blend* sem desgaseificação)

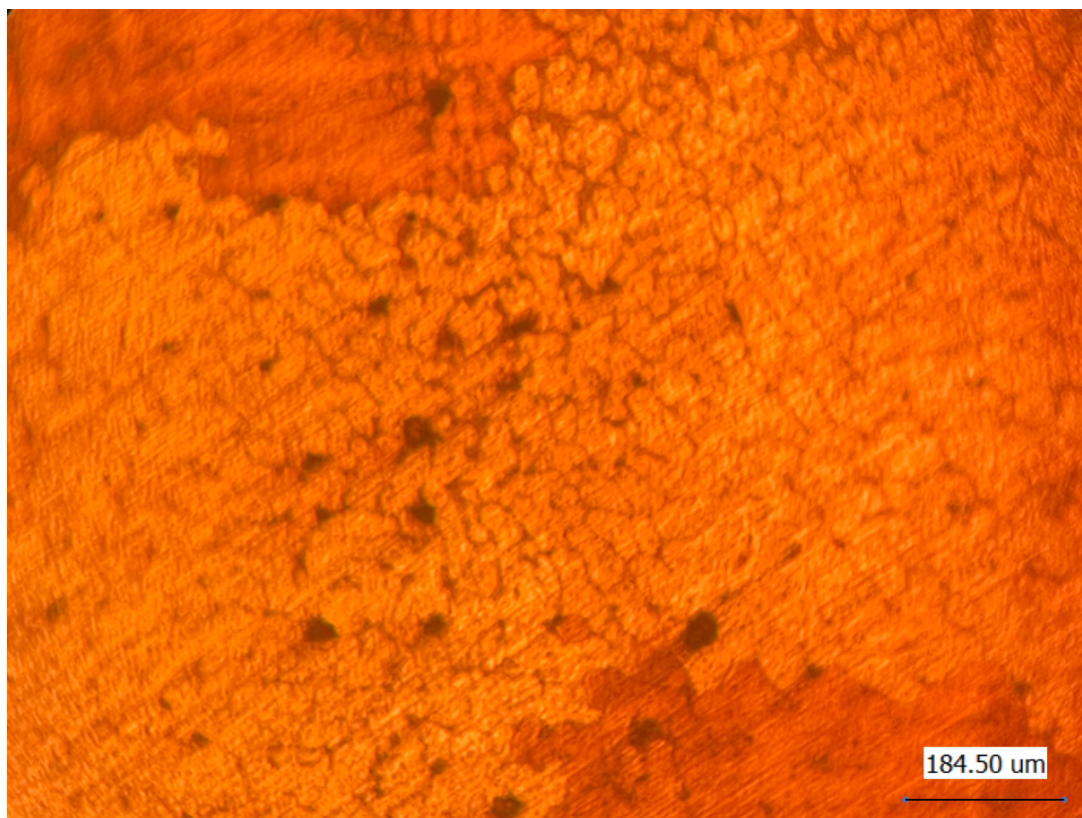


Figura 42 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 4 - *blend* sem degaseificação)

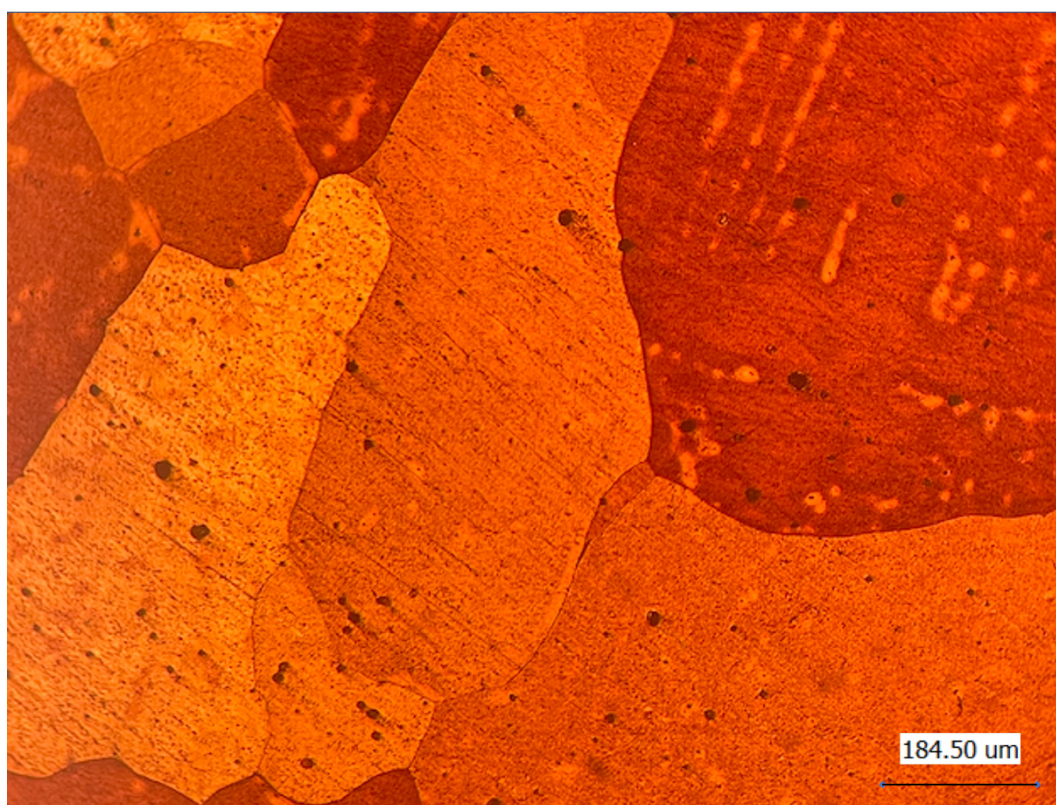


Figura 43 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 5 - *blend* com degaseificação por 4 minutos)

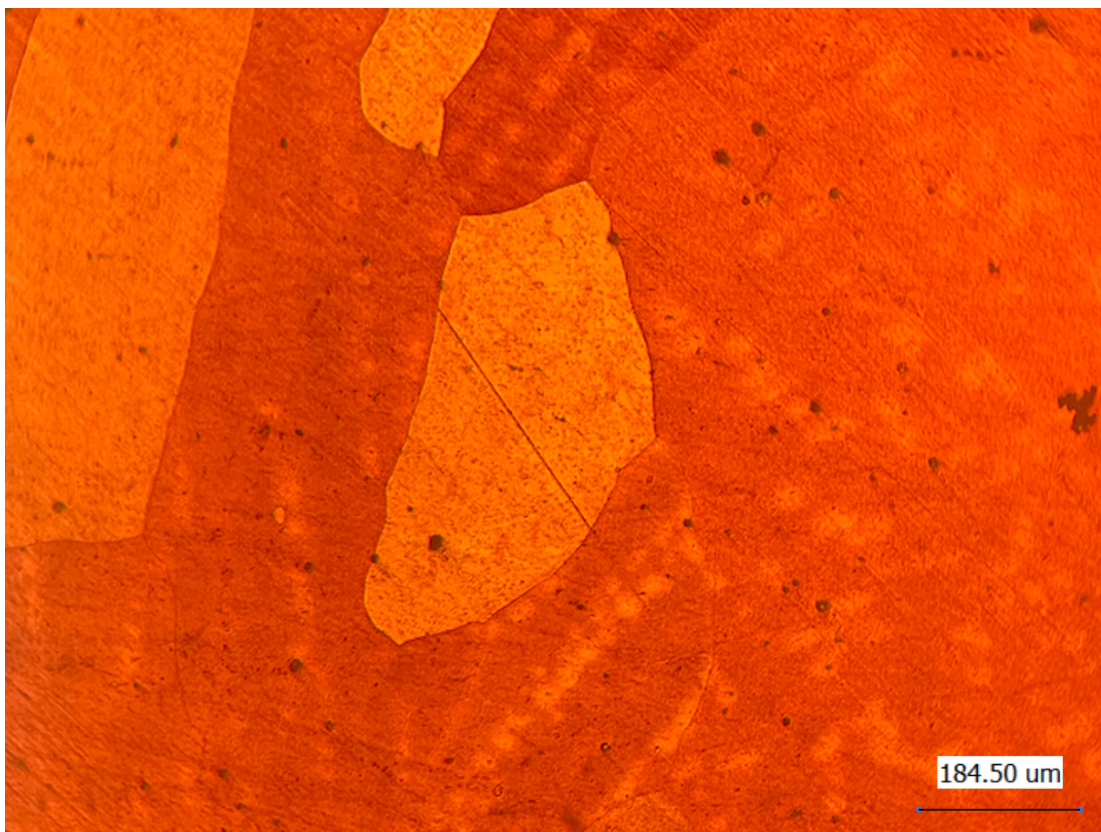


Figura 44 - Observação metalográfica do centro da seção do lingote (Amostra 4 - *blend* com degaseificação por 4 minutos)

Nas Figuras anteriores, que apresentam as micrografias das Amostras 4 (*blend* sem tratamento) e 5 (*blend* com tratamento de 4 minutos), algumas análises são passíveis de serem feitas. Inicialmente, a Amostra 4 (com 734 ppm de oxigênio) tem uma microestrutura de formato semelhante à Amostra 2 e à Figura 9, com estrutura hipoeutética com segregação de fase eutética entre os braços de dendrita de fase alfa. Esse fato fica bastante evidente na Figura 42.

As micrografias referentes à Amostra 5, por sua vez, tem o caráter mais refinado entre todas as amostras, dada a menor taxa de oxigênio, de 186 ppm. A matriz hipoeutética se apresenta mais uniforme, com baixa presença de composto eutético.

Sendo assim, a investigação dessas duas amostras reforça a hipótese criada para as Amostras 2 e 3. A maior presença de oxigênio no *blend*, sem tratamento, leva a uma maior formação de fase eutética, com Cu_2O , com grãos dendríticos de fase alfa e partição de soluto. Isso, na produção de vergalhões de cobre, pode se tornar uma adversidade, dado que essas partículas de 2ª fase podem causar danos no processo, como dificuldades de laminação e quebras dos fios. Nesse sentido, como observado, o tratamento de desoxidação com eucalipto

aparenta ser eficiente, dado que as amostras, após o processo, apresentam uma matriz mais refinada e com menor presença de composto eutético.

Uma vez corroborada a hipótese da eficiência dos processos de desoxidação na fundição de cobre secundário, é imprescindível avaliar a aplicabilidade de tais processos em escala industrial. Assim como visto na Revisão Bibliográfica, a produção de vergalhões de cobre envolve duas etapas principais: a fundição da matéria-prima e o processo de vazamento em fundição e laminação contínuas.

Nos fornos de fusão e tratamento do metal, o refino químico-oxidativo é realizado com a introdução de gases e substâncias no banho, geralmente por tubos e lanças, com a subsequente retirada de material escorificado. Ao final do tratamento, então, acontece a desoxidação, que pode ser realizada com a introdução de toras de eucalipto ou de substâncias químicas (principalmente hidrocarbonetos), sendo que a aplicação de cada um desses métodos dependerá da estrutura do forno a ser utilizado. Isso já reflete parte substancial do experimento realizado nesta pesquisa. Sabe-se, ainda, que a geração de gases e bolhas neste momento do processo garante a movimentação do fundido e auxiliam em sua homogeneização.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

É fato que a sociedade mundial precisa urgentemente adotar práticas mais sustentáveis em seu modo de vida. Neste trabalho, alguns exemplos são dados para confirmar essa necessidade. Com isso em mente, algumas escolas de pensamento surgem com a finalidade de trazer evolução ao mundo e, dentre elas, destacam-se a Economia Circular e a Mineração Urbana.

Dentro do segmento desses conceitos, analisar as consequências do crescimento da construção civil e da tecnologia são pontos de enorme importância. Sendo assim, é válido lembrar que pensar em um mundo eletroeletrônico é pensar em condutores de energia, onde alumínio e cobre têm grande evidência.

Eis que, nesse meio, a metalurgia encontra um de seus vários papéis na construção do século XXI. Encontrar formas de refinar esses metais não-ferrosos e trazê-los de volta à cadeia de produção e consumo estão entre grandes desafios dos profissionais da engenharia metalúrgica e de materiais.

Algumas soluções já vêm sendo estudadas há tempo, como processos de refino químico-oxidativo. O presente trabalho logra êxito em promover um estudo bibliográfico e experimental acerca desses métodos de refino, assim como compreender a sua utilização em escala industrial para fundições de cobre.

Em toda essa jornada, deve-se ter em mente que a inovação de serviços, processos, modelos de negócio e produtos, com base no paradigma da sustentabilidade, é um método crucial de geração de crescimento econômico, restauração ambiental e bem-estar da humanidade. É dever da sociedade a imposição de práticas mais sustentáveis pela indústria. Sem dúvidas, é um desafio do nosso século.

REFERÊNCIAS

- [1] LEITÃO, A. **Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI.** Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting, v. 1, n.2, p. 149-171, Set. 2015. Disponível em: <http://u3isjournal.isvouga.pt/index.php/PJFMA>
- [2] AZEVEDO, J. **A economia circular aplicada no brasil: uma análise a partir dos instrumentos legais existentes para a logística reversa.** In: CONGRESSO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 11., 2015.
- [3] SOUZA, L. Brasil gera 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos por ano. **Agência Brasil.** Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-11/brasil-gera-79-milhoes-de-toneladas-de-residuos-solidos-por-ano>. Acesso em: 16 de novembro de 2020.
- [4] SILVA, R., SANTOS, J. P., MELLO, D. EL-DEIR, S.(org.) **Resíduos sólidos: Tecnologias e Boas Práticas de Economia Circular.** Recife, UFRPE, 2018 538p.
- [5] BARDERI, M. **Aplicação dos princípios da indústria circular em uma indústria de veículos comerciais.** 2017. Dissertação de Mestrado- Centro Universitário FEI, São Paulo, 2017.
- [6] Ellen MacArthur Foundation. **Towards the Circular Economy.** Disponível em: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/Ellen-MacArthur-Foundation-Towards-the-Circular-Economy-vol.1.pdf>. Acesso em: 17 de novembro de 2020.
- [7] JAWAHIR, I. S. BRADLEY, R. **Technological Elements of Circular Economy and the Principles of 6R-Based Closed-loop Material Flow in Sustainable Manufacturing.** Material Flow in Sustainable Manufacturing, v. 40, p. 103-108, 2016
- [8] XAVIER, L. GIESE, E. RIBEIRO-DUTHIE, A., LINS, F. **Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining.** Resources Policy, in press, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101467>, 2019.
- [9] MINERAÇÃO URBANA. **Wikipedia.** Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Minera%C3%A7%C3%A3o_urbana. Acesso em: 17 de novembro de 2020.
- [10] COBRE. **Wikipedia.** Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Cobre#Hist%C3%B3ria>. Acesso em 18 de novembro de 2020.
- [11] IDADE DO COBRE. **Wikipedia.** Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Idade_do_Cobre. Acesso em 18 de novembro de 2020.
- [12] COBRE: OCORRÊNCIA, OBTENÇÃO INDUSTRIAL PROPRIEDADES E UTILIZAÇÃO. **Uol Educação.** Disponível em: <https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/cobre-ocorrencia-obtencao-industrial-propriedades-e-utilizacao.html>. Acesso em 18 de novembro de 2020.

- [13] MINERAIS METÁLICOS: OCORRÊNCIA E EXPLORAÇÃO NO BRASIL. **Uol Educação**. Disponível em: <<https://educacao.uol.com.br/disciplinas/geografia/minerais-metalicos-ocorrencia-e-exploracao-no-brasil.htm>>. Acesso em 19 de novembro de 2020.
- [14] COBRE. **Vale**. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/copper/Paginas/default.aspx>>. Acesso em: 17 de novembro de 2020.
- [15] O COBRE. **Termomecanica**. Disponível em: <<https://www.termomecanica.com.br/o-cobre>>. Acesso em: 17 de novembro de 2020.
- [16] HISTÓRIA DO COBRE. **Lusian Coppers**. Disponível em: <<https://www.lusiancoppers.com/files/HistoriaCobre.pdf>>. Acesso em: 17 de novembro de 2020.
- [17] ELSHKAKI, A.; GRAEDEL, T.E.; CIACCI, L. RECK, B. **Copper demand, supply, and associated energy use to 2050**. *Global Environmental Change*, v. 39, p. 305-515, 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2016.06.006>
- [18] HOW WILL THE FUTURE COPPER DEMAND BE MET?. **Copper Development Association**. Disponível em: <<https://copperalliance.org.uk/coverage-future-copper-demand/>>. Acesso em: 18 de novembro de 2020.
- [19] WORREL, E. REUTER, M. **Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists**. Amsterdam, Elsevier, 2014.
- [20] FRIEDRICH, B. KRAUTLEIN, C. KRONE, K. **Melt treatment of Copper and Aluminium – The complex step before casting copy**. 2005.
- [21] TSCHIPTSCHIN. A. **Metalografia e tratamento térmico do cobre e suas ligas**. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/6326403/mod_resource/content/1/Metalografia%20do%20cobre%20e%20suas%20ligas.pdf>. Acesso em 25 de julho de 2021.
- [22] Vesuvius. <<https://www.vesuvius.com/en/our-solutions/international/foundry/iron-foundry/filtration-and-gating-systems.html>>. Acesso em 23 de novembro de 2020.
- [23] MOSKALYK, R., et al. **Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow**. *Minerals Engineering*, Volume 16, Issue 10. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.08.002>.
- [24] ANTREKOWITSCH, H. et al. **Pyrometallurgical Refining of Copper in an Anode Furnace**. TMS, 2005.
- [25] NAKASHIMA, K., et. al. **Oxidation Rate of impurities in liquid copper by gas and slags**.
- [26] SCHLESINGER, M., et al. **Extractive metallurgy of copper**. 5. ed. In: SCHLESINGER, M. et al. *Melting and casting*. Elsevier, 2011 E-Book. Disponível em <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096789-9.10020-4>

- [27] DABLEMENT, S. **Recycling and refining of copper for electrical application**. MATEC Web of Conferences 7. DOI: 10.1051/mateconf/20130703002
- [28] DE LAZZARI, C. CAPOCCHI, J.. **Estudo referente à termodinâmica, fluidodinâmica e cinética associadas à desoxidação de cobre líquido através da injeção de gases na forma de bolhas**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. 1996.
- [29] OUDIZ, J. **Poling processes for copper refining**. Journal of Metals, 1973.
- [30] ANACONDA SMELTER, MONTANA. ANACONDA COPPER MINING COMPANY. POLING IN THE REFINING FURNACE. WOODEN POLE ARE PLUNGED INTO THE MOLTEN COPPER; THERE IS A GREAT EVOLUTION OF GASES WHEN THIS IS DONE AND THE EXCESS OXYGEN COMBINES WITH THE CARBON OF THE THE WOOD AND PASSES OFF AS CARBON MONOXIDE. THIS REFINING OF BLISTER COPPER IS BASED UPON THE FACT THAT OXYGEN HAS A STRONGER AFFINITY FOR THE IMPURITIES IN THE CHARGE THAT IT HAS FOR COPPER. **Library of Congress**. Disponível em: <<https://www.loc.gov/item/2017837715/>>. Acesso em 24 de julho de 2021.
- [31] ANDREINI, R. J., et al. **Copper Deoxidation Kinetics Utilizing Carbon Monoxide**. 1977.
- [32] LISIENKO, V. G., et al. **Modeling of Metallurgical Process of Copper Fire Refining**. TIM'2018. 2018.
- [33] AURUBIS FIRST COPPER ANODES PRODUCED WITH HYDROGEN. **Aurubis**. Disponível em: <<https://www.aurubis.com/en/public-relations/press-releases--news/news/2021/27.05.2021-aurubis-first-copper-anodes-produced-with-hydrogen>> Acesso em 24 de julho de 2021.
- [34] KANG, B., et al. **Deoxidation of a Copper Melt by CO Gas Bubbling to Produce Oxygen Free Copper**. Trans Indian Inst Met 67, 617–622. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12666-014-0377-8>
- [35] Properzi. **Fire refined copper from 100% scrap**.
- [36] DAVIS, J.R. **ASM specialty handbook: copper and copper alloys**. Materials Park (OH): ASM International; 2001. Cap. 9.
- [37] MARTINEZ, J., ARGÁEZ, M., CAMACHO, Roberto. HERNANDÉZ, Arturo. SÁNCHEZ, J. D. Oscar. MARTINEZ, Gerardo T. **Physical Modelling of an Aluminium Degassing Operation with Rotating Impellers**. Materials and Manufacturing Processes, v. 25, n.7, p. 581-591, ago. 20, 2010. <https://doi.org/10.1080/10426910903367386>.
- [38] VUKOVIC, G.; GAWEGER, K. **Gas Purging System for Copper and Aluminum Furnaces**. JOM, v.69, n.6, p. 1007-1012, jun., 2017 DOI: 10.1007/s11837-017-2351-5
- [39] ESKIN, Dmitry. **Overview of ultrasonic degassing development**. Light Metals 2017. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham.

- [40] LI, J., MOMONO, T., TAYU, Y. FU, Y. **Application of ultrasonic treating to degassing of commercially pure copper melt: A preliminar investigation.** Materials Letters, v. 161, p.60-63, 2015 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.022>
- [41] LI, J. MA, X. YANG, L. TENG, Y. MEG, L. **Degassing of Pure Copper Melt by Ultrasonic Cavitation.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v.389, 012025, 2018 doi:10.1088/1757-899X/389/1/012025.
- [42] XU, H.; MEEK, T. T., HAN, Q. **Effects of ultrasonic vibration on degassing of aluminum alloys.** Materials Science and Engineering, Elsevier, v.61, n. 4-5, p. 1246-1250, Fev., 2007.
- [43] XU, H., MEEK, T., HAN, Q. **Effects of ultrasonic field and vacuum on degassing of molten aluminum alloy.** Materials Letters, v. 61. 2007.
- [44] Andritz Maerz. **Scrap smelting, remelting and refining – what furnace options are available for the recycler?.** Copper Recycling Conference. 2012.
- [45] XULONG, T. **The technological developments of scrap copper smelters in China.** China ENFI Engineering Corporation.
- [46] VALDESPINO, P. **Comparison of Several Furnace Concepts for the Pyrometallurgical Refining of Secondary Copper.** Novembro, 2014.
- [47] Andritz MAERZ. **Furnace systems for the copper industry.** Março, 2019.
- [48] BENEDUCE, F. **Produção de Cu primário.** Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5352664/mod_resource/content/0/PMT3409_20.pdf>. Acesso em 15 de junho de 2021.
- [49] Aluminium Alloy Rod Continuous Casting and Rolling. <https://www.diytrade.com/china/pd/20862159/Aluminium_Alloy_Rod_Continuous_Casting_and_Rolling_Line.html>. Acesso em 16 de junho de 2021.

