



CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
GESTÃO E TECNOLOGIA INDUSTRIAL

MARCELLA FERNANDES GUZZO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Cu-P COMO DESOXIDANTE
NA VIDA ÚTIL E PROPRIEDADES DE MOLDES DE COBRE
ANÓDICO

SALVADOR

2019

MARCELLA FERNANDES GUZZO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Cu-P COMO DESOXIDANTE
NA VIDA ÚTIL E PROPRIEDADES DE MOLDES DE COBRE
ANÓDICO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Rodrigo Santiago Coelho

SALVADOR

2019

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

G993i Guzzo, Marcella Fernandes

Influência da adição de Cu-P como desoxidante na vida útil e propriedades de moldes de cobre anódico / Marcella Fernandes Guzzo. – Salvador, 2019.

90 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho.

Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2019.

Inclui referências.

1. Cobre anódico. 2. Desoxidante. 3. Vida útil – Moldes de cobre anódico 4. Moldes de anodos. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Coelho, Rodrigo Santiago. III. Título.

CDD: 669

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia Industrial

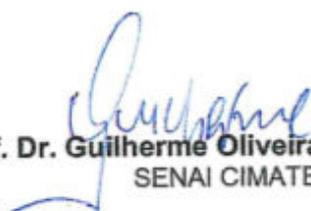
A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada "INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Cu-P COMO DESOXIDANTE NA VIDA ÚTIL E PROPRIEDADES DE MOLDES DE COBRE ANÓDICO" apresentada no dia 08 de julho de 2019, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientador:



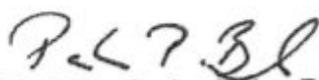
Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho
SENAI CIMATEC

Membro Interno



Prof. Dr. Guilherme Oliveira de Souza
SENAI CIMATEC

Membro Externo



Prof. Dr. Pedro Paiva Brito
PUC MINAS

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Rodrigo Santiago Coelho, pela orientação no processo de investigação e desenvolvimento de todas as etapas requeridas para realização deste trabalho.

Agradeço ao Instituto SENAI de Inovação em Conformação e União de Materiais (ISI-C&UM) pelo apoio na preparação das amostras, análises e realização de ensaios.

Agradeço à minha família, pelo suporte e compreensão nas ausências, especialmente à minha mãe (Márcia Cristina Ferreira Guzzo), ao meu irmão (Márcio Expedito Guzzo) e ao meu pai (Expedito Macário Guzzo). Ao meu marido Matheus Felipe Almeida, por ser um grande entusiasta e incentivador de meus projetos pessoais.

Agradeço aos colegas e amigos pelas experiências compartilhadas e palavras encorajadoras que me fizeram mais forte durante a realização deste trabalho.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”.

Marcel Proust

RESUMO

Na produção de cobre primário ocorre o lingotamento e solidificação desse metal em moldes, dando origem a placas de cobre denominadas anodos. Para produção dos moldes numa indústria pirometalúrgica brasileira, adiciona-se o desoxidante cobre fosforoso (Cu-P) ao cobre anódico durante processo de fabricação por fundição por gravidade. O uso de desoxidante é realizado para minimizar o desgaste dos moldes e estender sua vida útil; se não trocados os moldes podem comprometer a produção e a qualidade dos anodos. No contexto de busca contínua por aumento de produção e redução de custos, a elevação do ciclo de vida dos moldes apresenta aumento potencial na quantidade de anodos produzidos enquanto a redução do uso de desoxidante representa menor custo com insumos. Diante disso, fez-se oportuno estudar o uso de diferentes taxas de adição de desoxidante para conhecer a influência na vida útil e microestrutura nos moldes de anodos. No ambiente da indústria, foram obtidos três moldes com adições de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% de Cu-P, os quais foram submetidos a dois módulos de teste industriais, um deles simulando entrada aleatória e outra simultânea dos moldes em operação sob condições comuns de utilização até seu descarte. Os moldes produzidos foram inspecionados visualmente para verificação de defeitos; amostras fabricadas dos materiais dos moldes foram analisadas através de Microscópio Óptico e Eletrônico de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva e foram realizadas medições de microdureza e ensaios de radiografia. Simulações físicas do ciclo térmico dos moldes foram efetuadas nas amostras de cada uma das formulações testadas utilizando o simulador físico *Gleeble*, com o objetivo de identificar mudanças microestruturais e influência na dureza. Como resultados obtidos, é possível afirmar que não há relação direta entre o uso de Cu-P, como desoxidante na fabricação de moldes de anodo em cobre anódico, e o aumento de vida útil e microdureza dos moldes.

Palavras-chave: cobre anódico; desoxidante, vida útil, moldes de anodos.

ABSTRACT

During primary copper production stage the casting and solidification occurs in molds in order to produce copper plates denominated anodes. In a Brazilian pyrometallurgical industry, the phosphorous copper (Cu-P) deoxidizer is added to the anodic copper in permanent casting for mold production. The use of deoxidizer is performed to minimize wear of the molds and extend their life; if not exchanged the molds can compromise the production and the quality of the anodes. In the context of continuous search for increased production and cost reduction, the mold's lifecycle presents a potential increase in the amount of anodes produced while the reduction of deoxidizer use represents a lower cost inputs. Therefore, the use of different rates of copper deoxidizer was investigated to determine the influence on the lifetime and microstructure of the anode molds. In the industry environment, three molds were obtained with additions of 0%, 0,1%, 0,2% and 0,3% of Cu-P, which were submitted to two industrial test modules, one of them simulating random input and another one simulating simultaneous exchange in Casting Wheel, both them under common conditions of use until their disposal. The molds produced were inspected visually for defect verification; samples manufactured using mold material were analyzed using Optical and Scanning Electron Microscopes with Dispersive Energy Spectroscopy and microhardness measurements and radiography tests were performed. Physical simulation of the thermal cycle of the molds were carried out on the samples of each of the formulations tested using the physical simulator *Gleeble*, in order to identify some microstructural changes and influence on hardness. As results obtained, it is possible to affirm that there is no direct relation between lifetime increase and hardness with the use of Cu-P in the production of copper anode molds.

Keywords: anodic copper; deoxidizer, lifetime, anode mold.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicação do cobre na indústria	19
Figura 2 - Fluxograma do processo hidrometalúrgico	22
Figura 3 - Esquema da rota hidrometalúrgica do cobre	24
Figura 4 - Desenho de um anodo (frontal à esquerda e lateral à direita)	29
Figura 5 - Desenho de molde de anodo da Montanwerke Brixlegg AG (vista da base, frontal e lateral).	29
Figura 6 - Roda de Moldagem da Atlantic Copper	30
Figura 7 - Fluxograma da rota pirometalúrgica.....	32
Figura 8 - Fundição a baixa pressão	38
Figura 9 - Localização de trincas nos moldes (à esquerda diagrama esquemático e à direita foto real)	41
Figura 10 - Diagrama de fase de cobre e oxigênio.....	43
Figura 11 - Microestrutura de cobre eletrolítico com adição de 3% Cu-P	45
Figura 12 - Fluxograma das etapas metodológicas.....	47
Figura 13 - Molde fabricado.....	50
Figura 14 - Esquema com os equipamentos usados para produção de molde.....	52
Figura 15 - Suporte usado para instalação do termopar	54
Figura 16 - Transmissor de temperatura instalado para aferição de temperatura do molde	55
Figura 17 - Moldagens utilizadas para construção do modelo de simulação física ...	56
Figura 18 - Arranjo experimental do ensaio na Gleeble	57
Figura 19 - Obtenção de amostras e corpos de prova para realização de avaliação microestrutural, microdureza, simulação física e radiografia.....	58
Figura 20 - Corte das amostras ensaiadas para preparação metalográfica.....	59
Figura 21 - Diagrama esquemático contendo a distribuição das endentações do ensaio de Microdureza Vickers	61
Figura 22 - Diagrama esquemático contendo a distribuição das endentações do ensaio de Microdureza Vickers nas amostras após-simulação física.....	61
Figura 23 - Resultados de vida útil obtida para cada formulação no módulo de teste M1	62
Figura 24 - Resultados de vida útil obtida para cada formulação no módulo de teste M2	63

Figura 25 - Resultados de vida útil para os módulos de teste M1 e M2 para cada formulação.....	63
Figura 26 - Intervalo de confiança dos resultados dos testes para cada formulação	64
Figura 27 - Produtividade (t/h) versus vida útil dos moldes (t/peça).....	65
Figura 28 - Avaliação macroestrutural dos moldes produzidos e defeitos identificados	66
Figura 29 - Representação esquemática das etapas da moldagem	67
Figura 30 - Curva de temperatura média das moldagens	68
Figura 31 - Ciclo térmico para ensaios na Gleeble.....	68
Figura 32 - Análise por microscopia ótica, amostras sem ataque. Aumento de 100X	69
Figura 33 - Número de tamanho de grão médio para cada formulação nas amostras originais.....	70
Figura 34 - Número de tamanho de grão médio para cada formulação nas amostras pós-simulação física	71
Figura 35 - Comparativo entre número de tamanho de grão nas amostras originais e pós-simulação física	72
Figura 36 - Micrografia utilizando MEV-EDS para cada formulação estudada. Aumento de 430X.....	73
Figura 37 - Micrografia utilizando MEV-EDS na matriz para cada formulação estudada. Aumento de 430X.....	74
Figura 38 - Microestrutura visualizada no ensaio de microdureza para cada amostra estudada e exemplo de endentação obtida.....	75
Figura 39 - Esquema com a distribuição das endentações em linhas horizontais	76
Figura 40 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F0 em relação a localização das endentações	76
Figura 41 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F1 em relação a localização das endentações	76
Figura 42 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F2 em relação a localização das endentações	77
Figura 43 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F3 em relação a localização das endentações	77
Figura 44 - Microdureza Vickers média por formulação, determinada utilizando os dados das medições realizadas no alinhamento horizontal	78

Figura 45 - Microdureza Vickers média por formulação	78
Figura 46 - Esquema com a distribuição das endentações em linhas horizontais para amostra após simulação física	79
Figura 47 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F0, pós-simulação física, em relação a localização das endentações.....	79
Figura 48 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F1, pós-simulação física, em relação a localização das endentações.....	80
Figura 49 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F2, pós-simulação física, em relação a localização das endentações.....	80
Figura 50 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F0, pós-simulação física, em relação a localização das endentações.....	80
Figura 51 - Microdureza Vickers média por formulação nas amostras pós-simulação física, determinada utilizando os dados das medições realizadas no alinhamento horizontal.....	81
Figura 52 - Microdureza Vickers média por formulação.	81
Figura 53 - Resultados de Microdureza Vickers média obtidos para as amostras originais e pós-simulação física.....	82
Figura 54 - Imagem do ensaio de radiografia no corpo de prova, formulação F0	83
Figura 55 - Imagem do ensaio de radiografia no corpo de prova, formulação F1	83
Figura 56 - Imagem do ensaio de radiografia no corpo de prova, formulação F2	83
Figura 57 - Imagem do ensaio de radiografia no corpo de prova, formulação F3	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condutividade elétrica e térmica do cobre e outros materiais puros a 20°C	18
Tabela 2 - Principais minerais de cobre de importância comercial.....	20
Tabela 3 - Resultados de vida útil para diferentes tipos de materiais testados na produção de moldes na Norddeutsche Affinerie.....	40
Tabela 4 - Nomenclatura para cada adição de Cu-P	48
Tabela 5 - Composição química do cobre fosforoso utilizado	51
Tabela 6 - Composição química do cobre anódico usado na produção de molde	52
Tabela 7 - Ciclo de entrada dos moldes testados	53
Tabela 8 - Reagente e procedimento utilizado para ataque químico	59
Tabela 9 - Vida útil dos moldes testados em toneladas de anodos produzidos	62
Tabela 10 - Número de tamanho de grão médio para cada formulação nas amostras originais.....	70
Tabela 11 - Número de tamanho de grão médio para cada formulação pós-simulação física	71

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Objetivo geral.....	16
1.2. Objetivos específicos.....	16
1.3. Organização da dissertação.....	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1. Obtenção do cobre.....	20
2.2. Fundição.....	32
2.2.1. Fundição em moldes metálicos.....	34
2.2.2. Fundição por gravidade.....	36
2.2.3. Fundição a baixa pressão.....	37
2.2.4. Fundição a alta pressão.....	38
2.3. Moldes de anodos, desgaste e desoxidante.....	39
2.4. Simulação física.....	45
3. METODOLOGIA	47
3.1. Planejamento de testes.....	47
3.2. Execução de testes industriais.....	50
3.3. Simulação física.....	53
3.4. Preparação das amostras e corpos de prova.....	58
3.5. Caracterização.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. Análise de vida útil dos moldes.....	62
4.2. Inspeção visual.....	66
4.3. Simulação física.....	67
4.4. Microscopia Óptica.....	69
4.4.1. Amostra original.....	69
4.4.2. Amostra pós-simulação física.....	70
4.5. Microscopia Eletrônica por Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS).....	72
4.6. Medição de dureza.....	75
4.6.1. Amostra original.....	75
4.6.2. Amostra pós-simulação física.....	79

4.7. Radiografia.....	82
4.8. Aspecto econômico.....	84
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
5.1. Limitações do estudo	86
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	87
REFERÊNCIAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

O cobre é um dos metais mais amplamente utilizados pelo homem devido às suas notáveis propriedades de condução de eletricidade e calor. Esses atributos apresentam-se como fatores determinantes para o cobre alcançar o status de metal imprescindível para o desenvolvimento industrial (RODRIGUES, *et al.*, 2017). Elementos como silício, níquel, alumínio e estanho, conferem ao cobre aumento de resistência mecânica e à corrosão, propriedades que tornam as ligas apropriadas à produção de tubulações, trocadores de calor e válvulas.

Além disso, o cobre apresenta um relevante papel no contexto de recursos sustentáveis uma vez que pode ser reciclado inúmeras vezes sem perda de propriedades. Comparativamente à rota de produção de cobre a partir do processamento de matéria-prima mineral, a reciclagem do metal requer menos de 85% da energia usada para sua obtenção (GLOSER, *et al.* 2013).

No mercado competitivo atual, a cada dia as empresas tem se preocupado em aumentar sua produção de maneira otimizada, diminuindo a geração de rejeitos e recirculantes, reduzindo o uso de insumos e promovendo ações de melhoria de processos. Na indústria primária de cobre, esse interesse se mostra extremamente importante visto que a margem de lucro desse metal é estreita para o segmento de transformação.

A indústria pirometalúrgica de cobre é o ramo de obtenção desse metal que abrange processos de fusão de matéria-prima mineral utilizando processos térmicos, aplicados a minerais sulfetados (HABASHI, 2017; DAVENPORT, 2002).

A cadeia principal para obtenção do cobre de alta pureza (99,95%) na indústria pirometalúrgica, envolve a fusão do concentrado de cobre, que possui 25 a 30% de cobre em média, para obtenção da fase *matte*, contendo ferro, enxofre e cerca de 60% de cobre. Essa fase é transformada em cobre blister, contendo 98,5% de cobre, através da oxidação do ferro residual e enxofre em fornos conversores. Após remoção do enxofre e oxigênio remanescentes em fornos de Refino ao Fogo, ou de Anodo, o cobre obtido, denominado anódico, é solidificado em forma de placas e então submetido a processo de refino eletrolítico para produção de catodos de cobre com elevada pureza. Os catodos obtidos são comercializados, podendo ser

transformados em vergalhão, fios e produtos derivados para adequada destinação (DAVIS *et al.*, 2001).

A etapa de solidificação do cobre anódico em forma de placas ocorre em moldes, que integram um equipamento denominado Roda de Moldagem. Em serviço, os moldes de anodos estão sujeitos a solicitações térmicas ocasionadas pelas variações de temperaturas de trabalho e desgaste na superfície proveniente do contato do metal líquido com o molde até sua solidificação, além de reações com as impurezas do cobre anódico. Edens e Hannemann (2005) afirmam que os principais mecanismos de desgaste dos moldes são as rachaduras, corrosão intercrystalina e distorção das peças. Os moldes degradados necessitam ser substituídos pois geram anodos com defeitos superficiais e com problemas de verticalidade, que podem gerar distúrbios no processo eletroquímico de produção de catodos.

A elevação da durabilidade dos moldes representa aumento potencial na produção de placas de anodo; uma vez que os moldes de anodos são fabricados utilizando cobre anódico, a menor necessidade de produção de novas unidades de moldes implica em mais cobre anódico disponível para ser transformado em placas de anodos. Como resultado, tem-se a elevação da produção da unidade industrial instalada.

Sobre o tema, destacam-se os resultados atingidos pela Norddeutsche Affinerie, empresa pirometalúrgica de cobre alemã, que testou diferentes tipos de materiais e métodos de fabricação de moldes de anodos de cobre. O aumento da vida útil dos moldes consistiu numa das ações fundamentais para elevação recente de produção da planta, que passou de 260.000 para 450.000 toneladas de anodos por ano. Na empresa, o ganho na vida útil dos moldes esteve intimamente relacionado ao método de fabricação e composição do material utilizado para produção das peças. Foram testados os processos de fundição por gravidade em moldes de aço, fundição sob pressão, e usinagem; estes últimos chegaram a atingir vida útil de 1500 a 4000 toneladas de anodos produzidos por molde (EDENS e HANNEMANN, 2005).

Numa indústria pirometalúrgica brasileira, os moldes de anodos são fabricados através do método de fundição por gravidade em matriz de ferro fundido, utilizando cobre anódico ao qual se adiciona o desoxidante cobre fosforoso (Cu-P),

na proporção de 0,2%. A utilização de desoxidante é realizada pois acredita-se que ele desempenha papel na extensão da durabilidade dos moldes na medida em que reduz a concentração do óxido cuproso e minimiza os defeitos ocasionados pela presença de gases.

No âmbito da utilização dos moldes de anodos de cobre dessa indústria pirometalúrgica brasileira, se insere o interesse pela avaliação da influência do uso de Cu-P na produção de moldes e o impacto na sua vida útil. Nessa empresa, ao longo do tempo, foram testadas empiricamente variações de dosagens na produção de moldes de anodos de cobre sem que fosse realizada investigação sistemática sobre os impactos nas propriedades dos moldes de anodos. O cobre fosforoso é um insumo que apresenta custo elevado, logo, caso não se observem efeitos com a variação das taxas de adição de Cu-P, sua utilização para extensão da vida útil dos moldes de anodos de cobre não é justificada.

Este estudo tem como foco a investigação da influência do uso do desoxidante Cu-P na vida útil dos moldes de anodos de cobre e os efeitos na microestrutura, dureza, qualidade superficial e defeitos internos nos moldes. A delimitação do universo de pesquisa do estudo é uma indústria pirometalúrgica de cobre no Brasil.

A fim de realizar uma avaliação mais aprofundada sobre o efeito do desoxidante na durabilidade dos moldes de anodos de cobre, na sua microestrutura e dureza, foram estabelecidas as variações das adições de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% de Cu-P para fabricação de moldes-teste, os quais foram submetidos ao processo industrial de uso comum. Essas variações foram baseadas na referência de testes anteriores na indústria em questão, as quais, ao longo do tempo, foram testadas empiricamente e cuja investigação sistemática não havia sido realizada. A literatura afirma que 0,1% de adição de desoxidante é suficiente para promover a desoxidação completa de cobre com 0,39% de oxigênio (DAVIS *et al.*, 2001).

Além dos resultados obtidos com os testes no ambiente industrial, este trabalho aborda a simulação física de ciclo térmico utilizando dados reais de temperatura coletados na indústria e ensaiados no simulador físico *Gleeble*. Até o momento, não foram encontrados na literatura simulações semelhantes em cobre anódico, tornando esse trabalho pioneiro na área. Espera-se com isso que este

trabalho sirva como referência para outros trabalhos correlatos e traga colaboração relevante para a área de metalurgia dos não-ferrosos.

1.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de adição do desoxidante cobre fosforoso (Cu-P) nas proporções de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% sobre a vida útil e propriedades de moldes de anodos de cobre. Esses moldes foram submetidos a operação comum numa indústria pirometalúrgica de cobre no Brasil.

1.2. Objetivos específicos

Para cumprir o objetivo geral do trabalho, destacam-se os objetivos específicos abaixo:

- a) Avaliar o efeito da utilização de Cu-P nas proporções de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% na microestrutura dos moldes de cobre anódico;
- b) Analisar a influência da utilização de Cu-P nas proporções de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% na microdureza dos moldes de cobre anódico;
- c) Avaliar a influência da utilização de Cu-P nas adições de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% na qualidade superficial e sob o aspecto de defeitos internos dos moldes de anodos de cobre;
- d) Analisar os efeitos do ciclo térmico na microdureza e tamanho de grão nas amostras de cobre anódico produzidas com adições de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% de Cu-P;
- e) Analisar o impacto econômico da utilização de Cu-P no processo de produção de cobre eletrolítico.

1.3. Organização da dissertação

A dissertação está estruturada de forma a apresentar sua fundamentação teórica no capítulo 2, iniciando com a abordagem sobre a importância do cobre, suas propriedades e aplicações, bem como as rotas de obtenção na indústria e processo de produção do cobre eletrolítico. Posteriormente, serão tratados os métodos de fundição em moldes metálicos, para entendimento dos processos de fabricação de peças fundidas e será desenvolvido um tópico sobre simulação em modelo físico. Dentro dessa revisão, será apresentada também abordagem sobre uso de desoxidante e investigação das principais contribuições estudadas em empresas do ramo de cobre sobre extensão da vida útil de moldes de anodos de cobre.

A metodologia adotada para este estudo e a discussão de resultados obtidos são apresentados nos capítulos 3 e 4, respectivamente.

O capítulo 5 dedica-se à exposição das conclusões gerais do trabalho desenvolvido, limitações do estudo e as sugestões das principais atividades que podem ser realizadas em trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O cobre é um metal de grande importância na indústria devido à sua grande aplicação no ramo de transmissão de energia elétrica e térmica. É o terceiro metal mais utilizado no mundo, atrás do ferro e do alumínio. O cobre notadamente destaca-se pela excelente condutividade térmica e elétrica, boa resistência mecânica, a corrosão e fadiga (COLLINI, 2012; BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2007; MONROY *et al.*, 2006).

A Tabela 1 mostra a comparação entre propriedades de condutividade elétrica e térmica de alguns materiais em relação ao cobre. Apenas a prata possui propriedades superiores, entretanto, não é amplamente utilizado na indústria devido ao seu alto preço.

Tabela 1 - Condutividade elétrica e térmica do cobre e outros materiais puros a 20°C

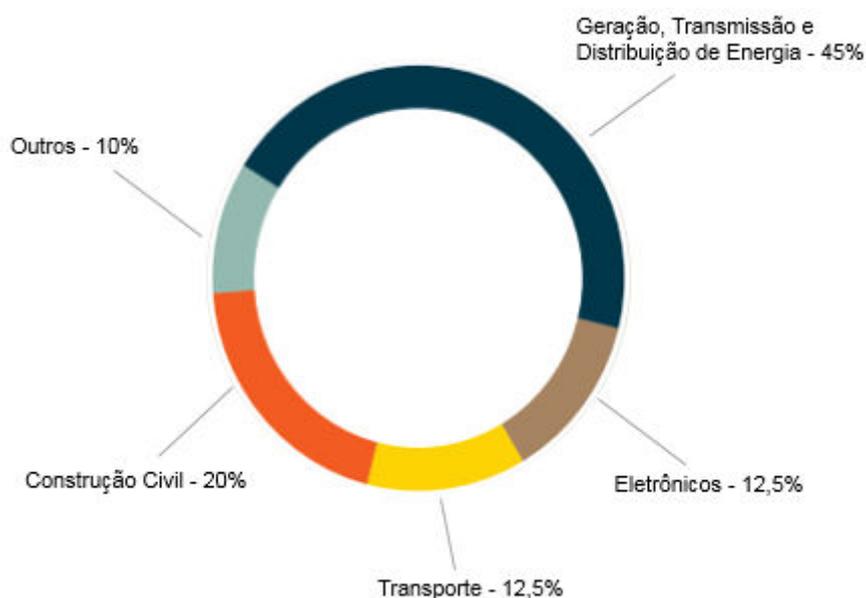
Material	Condutividade elétrica relativa (Cobre = 100)	Condutividade térmica relativa (Cobre = 100)
Prata	106	105
Cobre	100	100
Ouro	72	76
Alumínio	62	56
Magnésio	39	41
Zinco	29	29
Níquel	25	15
Cadmio	23	24
Cobalto	18	17
Ferro	17	17
Aço	13 a 17	13 – 17
Platina	16	18
Estanho	15	17
Chumbo	8	9
Antimônio	4,5	5

Fonte: DAVIS *et al.*, 2001.

O cobre puro é extensivamente utilizado para produção de cabos e fios elétricos enquanto suas ligas são largamente empregadas em tubulações, trocadores de calor e válvulas. Os elementos mais comumente adicionados ao cobre para obtenção de ligas são alumínio, estanho, níquel, zinco e silício, em que tais elementos melhoram a resistência mecânica e a corrosão (DAVIS *et al.*, 2001).

Aproximadamente 70% do cobre produzido mundialmente é usado para aplicações em eletrônicos, no ramo da eletricidade e transporte como pode ser visto na Figura 1 (Copperalliance.org, 2017).

Figura 1 - Aplicação do cobre na indústria



Fonte: Adaptado de Copperalliance.org, 2017.

O cobre e suas ligas podem ser soldados utilizando métodos de brasagem, soldagem por resistência e a arco com atmosfera protetora. Suas ligas são também amplamente empregadas em peças decorativas, uma vez que podem ser polidas e revestidas com substâncias orgânicas ou quimicamente coloridas para ampliar ainda mais a variedade de acabamentos disponíveis (DAVIS *et al.*, 2001).

Estudos históricos relatam que o cobre é um dos metais mais antigos descobertos pela humanidade. O uso de cobre em objetos decorativos e pingentes é datado de 8.700 anos antes de Cristo (DAVIS *et al.*, 2001). Não é por acaso que, dos quatro mais recentes e importantes períodos que marcam o progresso da humanidade para a vida moderna, um leva o seu nome e outro tem o nome derivado da sua liga mais amplamente utilizada, respectivamente, o Período Calcolítico ou do Cobre e a Idade do Bronze (JESSOP e THOMPSON, 2000).

O cobre pode encontrar-se na natureza sob a forma de óxidos, sulfetos e forma nativa. O cobre nativo é raro, normalmente está associado a outros elementos químicos em várias proporções estequiométricas, combinações químicas e

estruturais, compondo diversos minerais. As espécies oxidadas são comumente encontradas nas camadas mais superficiais da crosta terrestre e normalmente apresentam baixos teores de cobre enquanto a forma sulfetada ocorrem em zonas mais profundas e são normalmente mais ricas (OLIVEIRA, 2013).

Segundo Oliveira (2013), cerca de 170 espécies minerais de cobre são conhecidas nas formas oxidadas e sulfetadas, das quais apenas algumas apresentam importância econômica. A Tabela 2 lista alguns dos principais minerais de importância econômica no cenário mundial.

Tabela 2 - Principais minerais de cobre de importância comercial

Tipo de Mineral	Nome usual	Fórmula química	Teor de cobre teórico
Sulfetado	Calcopirita	CuFeS_2	34,6
	Bornita	Cu_5FeS_4	63,3
	Calcocita	Cu_2S	79,9
	Covellita	CuS	66,4
Oxidado	Cuprita	Cu_2O	88,8
	Tenorita	CuO	79,8
	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,5
	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3

Fonte: DAVENPORT *et al.*, 2002.

Estima-se que aproximadamente 80% do cobre existente nos minerais na camada terrestre estão sob a forma de sulfetos contendo ferro, a exemplo de calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4), os quais contém entre 0,5 e 2% de cobre (DAVENPORT *et al.*, 2002).

2.1. Obtenção do cobre

O cobre pode ser produzido através de processamento de minerais ou a partir de reciclagem de sucatas de cobre. O cobre obtido utilizando minérios sulfetados ou oxidados é denominado primário enquanto a produção através de reciclagem do cobre é denominada secundária (BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2007; INTERNATIONAL COPPER STUDY GROUP, 2017).

A sucata de cobre é conceitualmente chamada de *new scrap*, quando se deriva de aparas geradas na fabricação de peças ou processos de acabamento; já o termo *old scrap* é usado para designar a sucata oriunda de descarte de materiais e

peças no final da vida útil ou obsoletas (BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2007; INTERNATIONAL COPPER STUDY GROUP, 2017).

A *International Copper Study Group* (ICSG) estima que em 2016, a produção de cobre secundário representou 17% do total de cobre refinado produzido no mundo.

O cobre apresenta um importante papel no contexto de recursos sustentáveis uma vez que pode ser reciclado inúmeras vezes sem perda de propriedades. A reciclagem do cobre requer menos de 85% da energia necessária para produção de cobre utilizando matéria-prima mineral (INTERNATIONAL COPPER ASSOCIATION, 2015). Estima-se que desde 1900, dois terços do total das 550 milhões de toneladas de cobre produzidos estão ainda em uso (GLOSER, 2013).

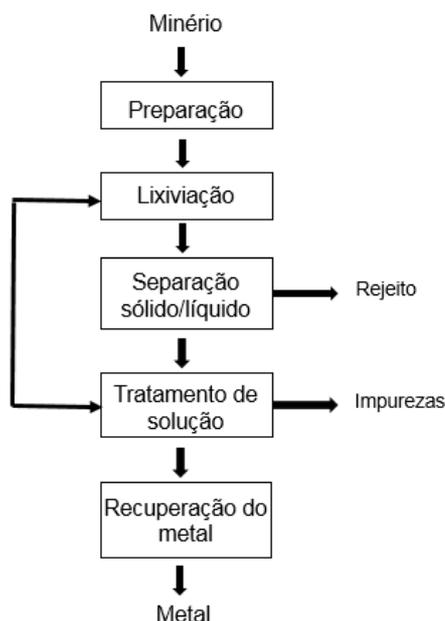
Em relação à obtenção do cobre primário, há duas rotas de produção denominadas hidrometalurgia e pirometalurgia (BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2007; DAVIS *et al.*, 2001). Minérios sulfetados de cobre são processados predominantemente utilizando a rota pirometalúrgica, enquanto majoritariamente minérios oxidados de cobre utilizam a hidrometalurgia (HAWKER *et al.*, 2017).

2.1.1. Hidrometalurgia

A hidrometalurgia abrange as operações de obtenção de cobre comercial utilizando minerais oxidados e de calcocita (Cu_2S) como matéria-prima, na qual a principal etapa de separação envolve reações de dissolução do minério em meio aquoso (CIMINELLI, 2007).

Um fluxograma genérico do processo hidrometalúrgico é mostrado na Figura 2:

Figura 2 - Fluxograma do processo hidrometalúrgico

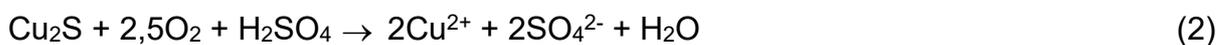


Fonte: Adaptado de CIMINELLI, 2007.

No fluxograma do processo hidrometalúrgico, a primeira etapa, denominada preparação, ajusta as propriedades físico-químicas do mineral como granulometria, composição, natureza química e porosidade utilizando operações clássicas de tratamento de minerais tais como britagem, moagem, classificação, concentração e separação sólido-líquido. A preparação é etapa necessária para posterior lixiviação (CIMINELLI, 2007).

Segundo Ciminelli (2007), a lixiviação consiste na dissolução seletiva de minerais contendo o metal de interesse através do contato do sólido com uma fase aquosa contendo ácidos, bases ou agentes complexantes, em condições adequadas de pressão e temperatura. A lixiviação pode ser mediada por microrganismos, sendo denominada biolixiviação, a qual apresenta grande aplicação na dissolução de sulfetos.

As reações de lixiviação de minérios de cobre normalmente ocorrem utilizando solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e podem ser assim sintetizadas (DAVENPORT *et al.*, 2002):



Segundo Davenport *et al.* (2002), a reação 2 é catalisada através do uso de bactérias, sendo um exemplo de biolixiviação. Minerais óxidos reagem rapidamente com soluções ácidas (1) enquanto sulfetos de cobre precisam ser oxidados utilizando ar forçado.

A lixiviação realizada em pilha é a mais amplamente utilizada para extração de cobre. A prática comum envolve a construção de patamares de minério de cerca de 7 m de altura com área quadrada entre 10,000 a 1.000,000 m² de topo, onde são gotejadas e aspergidas soluções de ácido sulfúrico utilizando tubulações apropriadas. O cobre contido no mineral é dissolvido em solução ácida conforme reação (1) ou (2) e coletado em superfície impermeabilizada na base da pilha (DAVENPORT *et al.*, 2002).

O produto da lixiviação, normalmente denominado licor, pode ser submetido a processos de separação sólido-líquido, a exemplo de ciclonagem, espessamento e filtragem para obtenção de fase aquosa com menor presença de sólidos. A eficiência desta etapa é determinante para a minimização das perdas de metal solúvel na polpa, que constituirá o rejeito, e de consumo de água nova no processo (CIMINELLI, 2007).

Jenkins *et al.* (2002), em sua contribuição no livro *Extractive Metallurgic of Copper* (2002) ressalta que o licor precisa ser concentrado e purificado para então ser utilizado na etapa de recuperação do cobre, denominada Eletroobtenção ou *Eletrowinning*. O produto da lixiviação possui em média de 1 a 6 kg de cobre por metro cúbico enquanto operações industriais de *Eletrowinning* requerem concentrações mínimas de 35 kg/m³ de cobre. Altas concentrações desse elemento na solução garantem obtenção de placas de cobre comercialmente puras e isentas de impurezas.

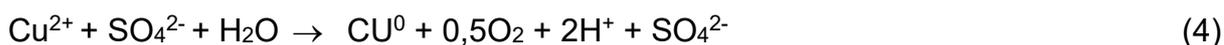
A purificação e concentração do licor de cobre é obtida através de operação de extração por solvente, utilizando agentes orgânicos, conforme equação 3.



Wallis e Chlumsky (1999) afirmam que a corrente que exige a purificação e concentração é chamada de alimentação, a qual é colocada em contato com a fase orgânica no circuito de extração; a solução pobre em cobre é recirculada e retorna para o processo de lixiviação do minério. A solução contendo o extratante ligado ao cobre (R₂Cu) é colocada em contato com solução rica em ácido, a fim de promover a

reação de reextração e obter solução concentrada em íons de cobre enquanto a fase orgânica descarregada é reciclada e retorna para o circuito de extração. Os agentes orgânicos são eficientes na extração do cobre, entretanto absorvem apenas uma pequena quantidade de impurezas. Ciminelli (2007) ressalta que as operações de extração por solvente também podem ser aplicadas ao tratamento de efluentes, visando a concentração e a remoção de contaminantes.

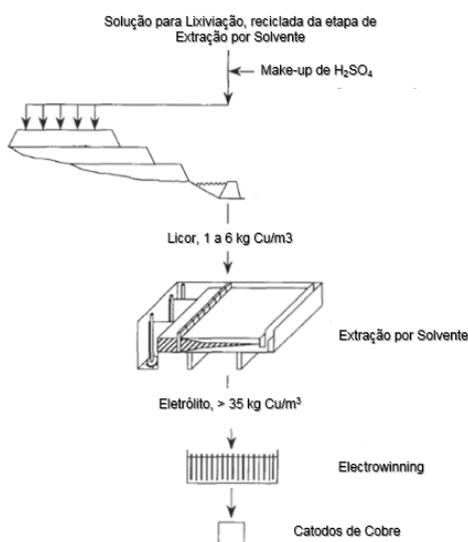
A etapa final da rota hidrometalúrgica é a recuperação de metal, denominada Eletroobtenção ou *Eletrowinning*, na qual se faz a recuperação de metal dissolvido na solução proveniente da etapa de extração por solvente. Essa solução, chamada de eletrólito, é submetida a aplicação de diferença de potencial em presença de anodos inertes e catodos metálicos imersos; a passagem de energia elétrica promove redução dos íons de cobre dissolvidos e deposição nas placas de catodos. A reação global do processo de *Eletrowinning* é sintetizada pela reação da Equação 4:



A deposição dura em média 7 dias e nesse ciclo são geradas placas de cobre que necessitam ser retiradas dos catodos e lavadas para então serem disponibilizadas para venda; o ácido é recirculado para a etapa de extração por solvente.

A Figura 3 resume de forma esquemática a rota hidrometalúrgica do cobre.

Figura 3 - Esquema da rota hidrometalúrgica do cobre



Fonte: Adaptado de DAVENPORT *et al.*, 2002.

2.1.2. Pirometalurgia

A maior parte do cobre encontrado nos minerais está sob a forma de sulfetos, os quais não podem ser facilmente processados utilizando a rota hidrometalúrgica. A pirometalurgia, que consiste no conjunto de processos de extração de metais utilizando altas temperaturas, torna-se a rota mais utilizada para obtenção de cobre na indústria mundial (DAVENPORT *et al.*, 2002).

Os minérios sulfetados extraídos dos depósitos naturais são muito pobres em cobre e ricos em compostos óxidos. De acordo com Hawker *et al.* (2017), os minérios sulfetados de cobre utilizados nas operações industriais contêm teor típico de 1 a 3% de cobre. Aquecimento e fusão desses materiais exigiriam quantidades proibitivas de combustíveis em fornos industriais, o que inviabilizam seu uso. Sendo assim, torna-se necessária a separação das espécies sulfetadas (Cu-Fe-S e Cu-S) como etapa predecessora a fusão em fornos, a fim de elevar o teor de cobre para uso nas plantas metalúrgicas (DAVENPORT *et al.*, 2002).

O método mais eficiente de concentração das espécies sulfetadas é a flotação por espuma, no qual partículas finas do minério de cobre são colocadas em contato com coletores que aderem à sua superfície. Etapas de britagem e moagem anteriores à flotação são essenciais para adequação da granulometria do minério e efetuar a liberação das partículas para processo de seletividade na fase de flotação (DAVENPORT *et al.*, 2002).

A flotação ocorre em células, as quais são equipadas com borbulhadores de ar na parte inferior. As partículas aderidas aos coletores não possuem afinidade com água e por isso, tornam as espécies sulfetadas capazes de se prenderem às bolhas de ar que se deslocam verticalmente; desse modo, os sulfetos são arrastados à superfície, sendo removidos na camada de espumas por transbordo (DAVENPORT *et al.*, 2002).

Como produto tem-se a espuma, que contém cerca de 75% de água e concentração de cobre no sólido entre 20 e 35%. Normalmente, essa espuma passa por espessadores e filtros-prensa para retirada de excesso de solvente. O produto final é o concentrado de cobre, que possui de 6 a 10% de umidade, o qual é vendido para as plantas metalúrgicas, denominadas *smelters* (DAVENPORT *et al.*, 2002; DAVIS *et al.*, 2001).

Os concentrados possuem concentração de cobre que variam normalmente entre 20 e 30% além de conter ferro, enxofre, sílica e impurezas como arsênio, chumbo, antimônio, zinco entre outras.

Cada concentrado possui particularidades específicas relacionadas à composição química, que varia com base nos depósitos minerais de origem e fornecedor. Para se obter a matéria-prima mais adequada ao processo, respeitando os limites de operação dos equipamentos e especificação de produtos derivados, é prática entre os *smelters* a realização de mistura ou blendagem de diferentes qualidades de concentrado utilizando um sistema de correias e silos dosadores. À mistura de concentrados é adicionada a sílica, que realiza o ajuste de fluidez da escória e possibilita uma boa operação do forno de fusão de *matte*.

A mistura de concentrados com sílica, denominada *blend*, é encaminhada para um forno secador, cuja a finalidade é reduzir a umidade para 0,2%, em média. Normalmente são utilizados fornos secadores tipo rotativos ou a vapor (DAVENPORT *et al.*, 2002). Secadores rotativos evaporam a água da mistura através da passagem de gás quente proveniente da queima de gás natural ou óleo, enquanto secadores a vapor utilizam vapor quente que passa através de bobinas localizados ao longo do forno.

O *blend* seco é transportado para silos de alimentação de fornos, onde são fundidos a altas temperaturas. A etapa seguinte para produção de cobre na rota pirometalúrgica é a fusão do concentrado de cobre para obtenção da fase *matte* ou diretamente fase *blister*.

Nesta etapa, há contato entre o ar enriquecido com oxigênio com partículas de concentrados e sílica no interior do forno, o que provoca a oxidação dos sulfetos de acordo com a reação:



Em que o composto Cu-Fe-S é denominado *matte*, e contém de 45 a 75% de cobre e FeO.SiO₂ é chamado escória. As reações 5 e 6 são exotérmicas, e a energia gerada serve para aquecer e fundir os produtos. A escória e o *matte* gerados ficam separados em duas camadas, em que a escória se encontra na parte superior e o *matte* na camada inferior e devem ser drenados em regime intermitente, através de

furas dedicadas para cada uma dessas fases, a fim de manter a operação contínua do forno.

O gás gerado, SO₂, é direcionado para um sistema de recuperação de calor e abatimento de poeira e segue para unidade de tratamento, a fim de produzir ácido sulfúrico. Segundo Davenport *et al.* (2002), o teor de SO₂ contido nos gases varia entre 10 a 60%, e depende da vazão de O₂ utilizada para enriquecimento no forno, vazão de ar falso de entrada e teor de *matte* final produzido.

O *matte* produzido nos fornos de fusão de sulfetos são convertidos à fase *blister*, contendo 98,5% de cobre, realizando a oxidação do ferro e enxofre residuais contidos no *matte* em fornos denominados conversores os quais operam em ciclos ou bateladas (DAVIS *et al.*, 2001; DEVIA *et al.*, 2019).

O processo da conversão pode ser resumido como oxidação a altas temperaturas (1200 a 1300°C) do ferro e enxofre, utilizando injeção de ar enriquecido com oxigênio na fase líquida através de ventaneiras longitudinais. O calor gerado nas reações de oxidação é suficiente para prover o calor necessário para o processo sem necessidade de fonte externa de energia (HABASHI, 2017; DAVENPORT *et al.*, 2002)

A conversão ocorre em duas etapas sequenciais, denominadas sopro de escória e sopro de cobre. No sopro de escória tem-se a eliminação do FeS e formação da escória a partir da adição de sílica, conforme reação da equação 8:



Segundo Davenport *et al.* (2002), devido às condições altamente oxidantes e agitação do banho, a escória dos conversores contém de 4 a 8% de cobre, a qual é recuperada em fornos elétricos ou através de flotação, e podem ser vendidas ou descartadas. Quando o ferro residual atinge valores menores que 1%, tem-se início a segunda etapa de oxidação, denominada sopro de cobre, no qual o enxofre remanescente ligado ao cobre é oxidado, conforme reação da equação 9:



O processo é finalizado quando o teor de enxofre residual no banho atinge entre 200 a 300 ppm. Sucata de cobre é comumente adicionada à etapa de sopro de cobre a fim de refrigerar o banho e aumentar a produção (DAVENPORT *et al.*, 2002;

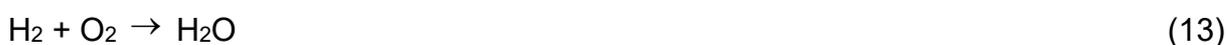
DEVIA *et al.*, 2019). O produto final é denominado *blister*, o qual segue para o forno de Refino ao Fogo para produção de anodos.

Uma tecnologia de produção de blister que tem ganhado força a partir da primeira década dos anos 2000 é chamada *Direct-to-blister*, em que a mistura de concentrados de cobre é fundida e produz diretamente a fase *blister*, num processo contínuo em uma única etapa, sem passar pela etapa de conversão do *matte*. Os fornos com tecnologia Flash, El Teniente e Noranda são os tipos mais comuns para fusão de concentrados sulfetados e conversores tipo Pierce Smith e Hoboken usados para conversão da *matte* a *blister* (DAVENPORT *et al.*, 2002; MOSKALYK e ALFANTAZI, 2003).

O *blister* é transportado em painéis para os fornos de Refino, onde se realizam as etapas de Oxidação e Redução. Na etapa de oxidação, ar é soprado através de ventaneiras para retirada do enxofre residual contido no blister até cerca de 20 ppm, conforme reação mostrada na equação 10 (GOYAL *et al.*, 1982; DAVENPORT *et al.*, 2002):



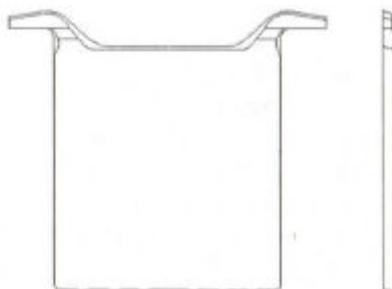
Na redução, gás natural e/ou vapor d'água é injetado pelas ventaneiras a fim de remover o oxigênio residual do banho através de reações de redução na qual o hidrogênio reage com o oxigênio, de acordo com as reações das equações 11, 12 e 13:



Segundo Davenport *et al.* (2002), o produto final do Refino ao Fogo é o cobre anódico, que apresenta teor de oxigênio de cerca de 1500 ppm e temperatura média entre 1150 e 1200 °C, o qual necessita ser solidificado em forma de placas de anodos para uso posterior na fase de eletrorefino. À etapa de solidificação de anodos é dado o nome de moldagem, ocorre em ciclos ou bateladas e é realizado no equipamento denominado Roda de Moldagem.

O formato do anodo é bastante comum a todos os *smelters* (WENZL, 2005). A Figura 4 mostra um desenho esquemático de uma placa de anodo:

Figura 4 - Desenho de um anodo (frontal à esquerda e lateral à direita)

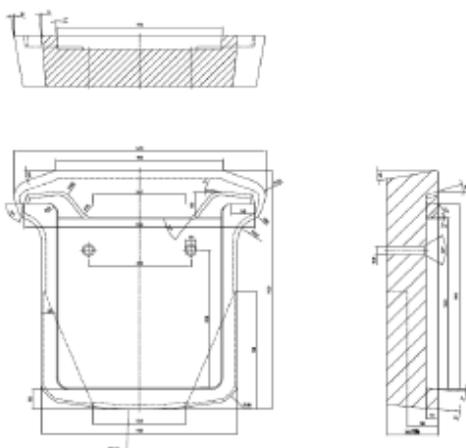


Fonte: WENZL, 2005.

Na moldagem, o cobre anódico é vazado através de calhas em um sistema de painéis com balanças e preenche moldes de cobre que integram a Roda de Moldagem, a qual se desloca horizontalmente para recebimento do fluxo de material. Os moldes possuem uma cavidade que possui a forma e profundidade da seção transversal do anodo (WENZL, 2005; DAVENPORT *et al.*, 2002).

A Figura 5 mostra a geometria do molde produzido na Montanwerke Brixlegg AG, indústria produtora de cobre localizada na Áustria.

Figura 5 - Desenho de molde de anodo da Montanwerke Brixlegg AG (vista da base, frontal e lateral)



Fonte: WENZL, 2005.

Na Roda de Moldagem, sensores automaticamente controlam a massa de cobre vazada nos moldes, de acordo com o peso final desejado para os anodos (WENZL, 2005; DAVENPORT *et al.*, 2002).

Os moldes de cobre são cobertos por spray de desmoldante para minimizar prendimento e facilitar retirada dos anodos. Os desmoldantes mais comumente utilizados são a base de solução aquosa de sulfato de bário.

Quando o molde é preenchido com o cobre anódico, a roda se desloca e posiciona um molde vazio para o recebimento de fluxo de material líquido (DAVENPORT *et al.*, 2002). Como afirmado por Wenzl (2005), o processo de solidificação é acelerado pelo resfriamento a água na parte inferior do molde e na superfície do anodo, realizado nas baterias de refrigeração.

Os anodos são suspensos, extraídos mecanicamente e imersos em tanques de refrigeração, onde são resfriados a temperaturas próximas a 100°C, e posteriormente retirados e empilhados (WENZL, 2005) para subsequente utilização na etapa de eletrorefino. O processo se reinicia novamente após extração dos anodos; a Roda gira e os moldes passam pela estação de cobertura de desmoldante, e são reposicionados para preenchimento com cobre anódico líquido.

A Figura 6 mostra uma foto da Roda de Moldagem da Atlantic Copper, *smelter* de cobre localizado na Espanha.

Figura 6 - Roda de Moldagem da Atlantic Copper



Fonte: DAVENPORT *et al.*, 2002.

A etapa final para produção de cobre utilizando a rota pirometalúrgica é o eletrorefino, cujo objetivo é remover as impurezas residuais contidas no anodo,

principalmente arsênio, bismuto, níquel, chumbo, antimônio e selênio e produzir o catodo de cobre puro (DAVIS *et al.*, 2001).

No Eletrorefino, anodos de cobre são imersos em tanques contendo solução de ácido sulfúrico (150 a 200 kg/m³) espaçados entre placas de catodos, que podem ser de aço inox ou de cobre. Quando corrente elétrica é aplicada no sistema, o cobre dos anodos é dissolvido na solução e se deposita na placa de catodo, segundo as reações 14 e 15:

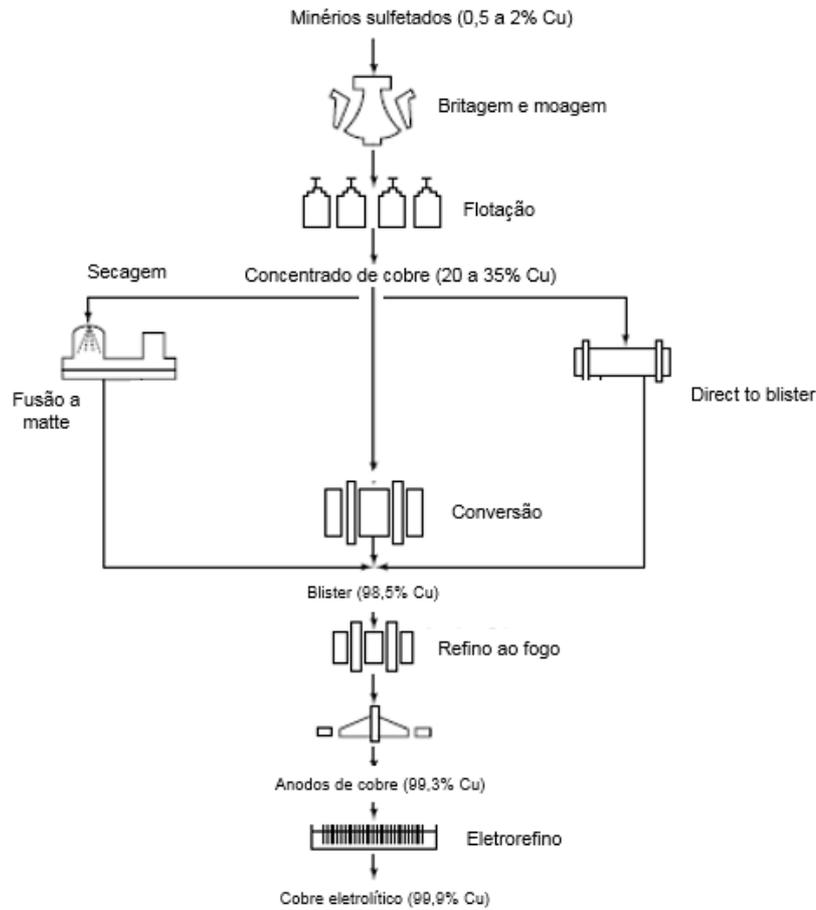


O ciclo para produção do catodo tem duração média de 7 a 10 dias. Ao final deste período, os catodos são removidos das células, lavados para serem posteriormente vendidos ou utilizados para fusão em fornos e posterior conformação em forma de vergalhão, fios e barras.

Algumas impurezas, tais como arsênio, antimônio, níquel, são menos nobres que o cobre e se dissolvem no eletrólito mas não se depositam no catodo. Prata, ouro, chumbo e selênio são exemplos de elementos insolúveis no eletrólito e que se depositam no fundo das células, dando origem a chamada lama anódica. Essa lama é processada ou vendida para recuperação de selênio e metais preciosos (DAVIS *et al.*, 2001).

A Figura 7 apresenta o fluxograma resumido da rota pirometalúrgica, com os principais processos.

Figura 7 - Fluxograma da rota pirometalúrgica



Fonte: Adaptado de DAVIS *et al.*, 2001.

2.2. Fundição

Segundo Callister (2002), a fundição é considerada um processo de fabricação no qual um metal fundido é derramado no interior da cavidade de um molde que possui a forma desejada; nesse processo, o metal assume a forma do molde após a solidificação. Em relação a outros processos, a fundição é empregada na fabricação de peças acabadas quando:

- a) a forma acabada é tão grande ou complexa que inviabiliza a utilização de outros métodos;
- b) a liga de trabalho possui uma ductilidade tão baixa que dificulta a conformação;
- c) comparativamente aos outros processos de fabricação, a fundição constitui-se no processo mais econômico.

A fundição é possível devido à queda abrupta de viscosidade nos metais fundidos, o que possibilita acomodar o metal líquido em um molde que possui determinada geometria a fim de proporcionar o formato da peça semi-acabada (GARCIA, 2007).

Garcia (2007) ressalta que na maioria das situações práticas de solidificação, para que o líquido possa tomar completamente a forma geométrica que se pretende dar ao sólido, é necessário que o vazamento ocorra a uma temperatura superior àquela que dá início à transformação líquido/sólido (temperatura *liquidus*), para que o líquido possa escoar e preencher completamente os contornos geométricos da peça. A diferença entre essa temperatura de vazamento e a temperatura de transformação denomina-se superaquecimento:

$$\Delta T_v = T_v - T_f \quad (16)$$

Onde:

ΔT_v - superaquecimento

T_v - temperatura de vazamento

T_f - temperatura de fusão

Conforme Ferreira (1999), o objetivo da fundição é obter peças com propriedades determinadas e com a forma, dimensões, acabamento e tolerâncias definidas. Etapas posteriores de acabamento superficial e tratamento térmico podem ser realizadas visando dar as propriedades desejadas ao projeto.

Uma variedade de técnicas de fundição é comumente empregada na indústria. A escolha do método é fundamental na definição do grau de precisão dimensional, do acabamento e das propriedades mecânicas da peça que se pretende fabricar (CASOTTI *et al.*, 2011).

Os processos de fundição podem ser classificados considerando a natureza dos materiais utilizados na fabricação das peças e dos moldes, sendo o material do molde uma importante variável do processo e que afeta diretamente os custos envolvidos na produção, qualidade dimensional resultante e propriedades metalúrgicas das peças obtidas. Segundo Casotti *et al.* (2011), uma classificação

comum dos processos de fundição os divide em processos realizados em moldes não-metálicos e em moldes metálicos.

Dentre os processos de fundição utilizando moldes não-metálicos, podem ser citados os processos de fundição em moldes de areia verde, em casca (*shell molding*), em moldes de cura a frio e por cera perdida. O processo de fundição em moldes de areia verde apresenta grande relevância devido ao seu largo emprego na indústria, dada sua simplicidade tecnológica, baixo custo e facilidade de recuperação da areia (CASOTTI *et al.*, 2011). A técnica de moldação com resinas denominada *shell molding* consiste num processo de fundição de precisão, que oferece melhor acabamento superficial, precisão dimensional e maior produtividade se comparado ao processo em areia verde (MANICKAM, 2016). O método que emprega moldes de cura a frio é considerado o segundo mais utilizado na produção de peças fundidas; a fabricação de moldes por esse processo é adequada para a produção de baixo e médio volume de peças complexas (SOUZA, 2015). Já o processo por cera perdida tem como característica a alta precisão dimensional, reprodução de detalhes das peças com alta capacidade de obtenção e paredes finas e elevado grau de acabamento superficial.

2.2.1. Fundição em moldes metálicos

Também denominada fundição em moldes permanentes, em que os moldes são fabricados em metal e usados repetidas vezes, a fundição em moldes metálicos abrange métodos que incluem preenchimento de molde por gravidade, a baixa pressão e a alta pressão. Esses três métodos diferem entre si pela quantidade de pressão aplicada para ao preencher a cavidade do molde com o material fundido (MALLICK, 2010; BUTLER *et al.*, 2016).

Conforme Casotti *et al.* (2011), os moldes metálicos, também denominados comumente de coquilhas ou matrizes, são feitos geralmente em aço ou ferro fundido e são usados cerca de 100 mil vezes ao longo de sua vida útil. Como o custo do molde é alto, o processo é mais adequado para a produção em escalas elevadas e é aplicado para produção de peças cuja temperatura de fusão seja mais baixa do que a do aço ou ferro fundido, como por exemplo ligas de cobre, alumínio, chumbo e zinco.

De acordo com Butler *et al.* (2016), na fundição por gravidade, o metal fundido é vazado no molde na ausência de aplicação de pressão externa, fluindo apenas com a força de gravidade. O método de fundição a baixa pressão normalmente utiliza pressões de até 1,5 MPa enquanto a fundição em alta pressão utiliza aplicação de pressão de até 140 MPa.

Lampman (2009) afirma que o processo de fundição em molde metálico pode ser resumido nas etapas de recobrimento de substância refratária nas partes da coquilha que entrarão em contato com o metal fundido com inserção de machos manual ou mecanicamente e aplicação de pressão, caso houver. Posteriormente é realizado o enchimento do molde metálico com a liga que se deseja moldar na temperatura de superaquecimento sendo retiradas as peças dos moldes metálicos após a solidificação da liga.

Conforme Mallick (2010), os processos de produção de peças por métodos de fundição apresentam risco de ocorrência de defeitos, que podem ser classificados como sendo microestruturais ou macroestruturais. Os defeitos macroestruturais são aqueles identificados através de inspeção visual e os defeitos microestruturais detectados utilizando microscopia óptica.

No âmbito dos defeitos em macroescala, Rajkolhe (2014) afirma que os tipos de defeitos dos materiais fundidos podem estar relacionados principalmente a preenchimento do molde, forma da peça, temperatura e aparência. Os defeitos macroestruturais de destaque são apresentados a seguir:

- a) Buraco, que pode ser definido como o tipo de defeito caracterizado por apresentar cavidade na peça. Segundo Rajkolhe (2014), esse tipo de defeito pode ser subdividido em defeitos menores que se apresentam na superfície (denominados *pinholes*) e defeitos sub-superficiais, esses últimos apenas identificados após realização de etapa de acabamento. Os buracos são ocasionados pelo aprisionamento de gases na parte superficial da peça e frequentemente estão associados com a formação de escória ou óxidos (RAJKOLHE, 2014);
- b) Porosidade, que pode ser causada por aprisionamento de ar e seu enclausuramento à medida que o metal líquido realiza o preenchimento do molde; pode também estar associado à presença de umidade nos lubrificantes usados nos moldes ou hidrogênio nas ligas a serem fundidas,

menor fluidez das ligas, escória na superfície do metal, e baixa temperatura do metal (RAJKOLHE, 2014);

- c) Gota ou camadas sobrepostas, que é definida como um defeito de rachadura com bordas arredondadas (RAJKOLHE, 2014);
- d) *Misrun* ou enchimento incompleto do molde, que ocorre quando o metal é incapaz de preencher a cavidade do molde completamente deixando parte não preenchida. Como causas possíveis do problema, cita-se redução de fluidez do metal e sistema de alimentação ineficiente (RAJKOLHE, 2014);
- e) Rechupe, tipo de defeito comum em peças fundidas e proveniente da contração do metal ao se solidificar. Esse tipo de defeito ocorre quando não há alimentação suficiente para compensar a contração do metal durante a solidificação (RAJKOLHE, 2014);
- f) Distorção, que pode ser definida como empeno da peça devido a tensões residuais localizadas em algumas porções da peça, que resultam em seu desnivelamento (RAJKOLHE, 2014);
- g) Trincas, que ocorrem durante a solidificação e podem estar associadas à forma da peça. São associadas à contração das porções líquidas que se solidificam e que exercem força de tração nas partes restantes em processo de solidificação (RAJKOLHE, 2014; MALLICK, 2010).
- h) Defeitos relacionados a marcas de fluxo e superfície defeituosa, em que o defeito aparece como linhas que traçam o fluxo do metal líquido; comumente estão associados aos filmes óxidos presentes na superfície da peça (RAJKOLHE, 2014).

2.2.2. Fundição por gravidade

A fundição por gravidade corresponde ao método de fabricação de peças utilizando moldes metálicos e é considerado o mais simples dentre os métodos de fundição em coquilhas, que ocorre a partir do derramamento de metal no topo do molde e espera até sua solidificação. Segundo Mallick (2010), na fabricação de peças por este processo, podem ser gerados problemas como turbulência de metais, aprisionamento de óxidos, contração e porosidade.

Em comparação aos processos de fundição utilizando moldes não-metálicos, a fundição em moldes metálicos por gravidade tem como principais vantagens maior velocidade de produção das peças, economia de espaço e de mão-de-obra e isenção de defeitos advindos da inclusão de areia. Como inconvenientes do processo tem-se restrição para utilização de metais que apresentam alto ponto de fusão e peso e dimensões limitadas, sendo adequado apenas para fundição de peças que possuem simplicidade de formas (FERREIRA, 1999).

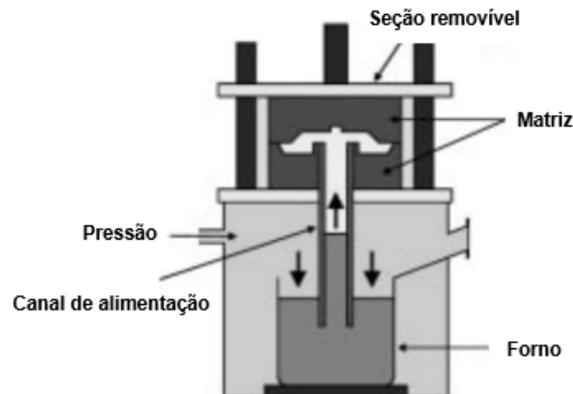
2.2.3. Fundição a baixa pressão

Bonollo *et al.* (2005), afirma que o processo de fundição a baixa pressão em molde metálico é antigo (a primeira patente, relativa à fundição de ligas de chumbo foi realizada na Inglaterra em 1910), entretanto sua aplicação industrial significativa ocorreu na década de 70, sendo bastante utilizado para fundição de ligas à base de alumínio e magnésio.

O processo de fundição a baixa pressão consiste em forçar a penetração do metal líquido na cavidade do molde metálico, também conhecido como matriz, por meio de aplicação de pressão (CASOTTI *et al.*, 2011). Bonollo *et al.* (2005), destaca que o sistema de produção de peças fundidas contempla também a utilização de forno contendo o metal líquido acoplado à matriz metálica, através do qual se dá a alimentação do metal no molde.

A Figura 8 mostra o esquema do processo de fundição a baixa pressão.

Figura 8 - Fundição a baixa pressão



Fonte: Adaptado de BONOLLO *et al.*, 2005.

As vantagens do processo de fundição a baixa pressão incluem alto rendimento, redução de custos para acabamento das peças, excelente controle de processo alcançados com alto grau de automação e homogeneidade nas propriedades mecânicas das peças fundidas, devido a dinâmica de solidificação controlada além da capacidade de produzir produtos de alta qualidade a custos unitários baixos. A fundição a baixa pressão pode ser aplicada em vários tipos de ligas de cobre, incluindo latão, bronze e ligas com silício e manganês (BONOLLO *et al.*, 2005; DAVIS *et al.*, 2001).

De acordo com Mallick (2010), em comparação com a fundição por gravidade, o método de fundição a baixa pressão permite um maior controle sobre a taxa de preenchimento do molde, minimizando a turbulência e a formação de óxidos. Além disso, a solidificação ocorre do topo até a parte inferior do molde e a alimentação controlada por pressão ajuda a manter a alimentação de metal durante o processo de preenchimento, reduzindo os efeitos de contração.

2.2.4. Fundição a alta pressão

A fundição a alta pressão é considerada um dos processos mais rápidos para obtenção de peças fundidas de materiais não-ferrosos, sendo ideal para obtenção de peças em larga escala com moderada acuracidade de dimensões (LAMPAM, 2009).

Segundo Mallick (2010), a matriz é montada em uma máquina capaz de injetar metal fundido a altas velocidades, através de aplicação de pressão. O metal flui para o interior da matriz, a partir de uma luva de injeção; após preenchimento do molde, a abertura da luva é fechada e ocorre a aplicação de pressão durante curto período de tempo (10 a 100 ms). A literatura afirma que pode ser utilizado sistema de resfriamento interno dentro da matriz, possibilitando controle das taxas de solidificação do metal.

As altas taxas de injeção e resfriamento do processo tendem a produzir microestrutura refinada da peça produzida, com propriedades mecânicas superiores (MALLICK, 2010).

2.3. Moldes de anodos, desgaste e desoxidante

Poucas referências sobre o tema moldes de anodos de cobre são encontradas na literatura, sendo os anais de congressos de empresas de setor uma fonte relevante de discussões a respeito de durabilidade de moldes de anodos. A seguir são apresentadas as principais contribuições extraídas das investigações concernentes a estudos sobre o tema vida útil de moldes de anodos de cobre e desgaste.

Segundo Edens e Hannemann (2005), durante produção de anodos na Roda de Moldagem, os moldes estão sujeitos a tensão térmica induzida devido ao cobre fundido, água de refrigeração e provavelmente devido a reações entre o cobre anódico e impurezas, que promovem a formação de defeitos nos moldes como distorções e trincas.

Esses mesmo autores exaltaram a importância que o aumento da vida útil dos moldes de anodos de cobre representou para a elevação de produção atingida na década de 90 na Norddeutsche Affinerie, na Alemanha, em que foram testados diferentes tipos de moldes e tecnologias de fabricação. A vida útil é expressa em massa de cobre anódico produzido, em toneladas, por molde de anodo (ou peça).

Moldes fabricados pelo método de fundição por gravidade, fabricados em cobre anódico sob pressão e utilizando ligas de cobre usinadas apresentaram vida útil entre 1500 a 4000 t. No estudo na Norddeutsche Affinerie, os melhores resultados de durabilidade de moldes foram atingidos utilizando cobre desoxidado

ao fósforo com valores residuais desse elemento (30 a 60 ppm) fabricados por processo de usinagem. Ao utilizar cobre com teores mais elevados de fósforo (350 ppm), a durabilidade do molde reduziu pela metade (EDENS e HANNEMANN, 2005).

A Tabela 3 sumariza os resultados de vida útil obtidos nos testes realizados na Norddeutsche Affinerie por tipo de material testado.

Tabela 3 - Resultados de vida útil para diferentes tipos de materiais testados na produção de moldes na Norddeutsche Affinerie

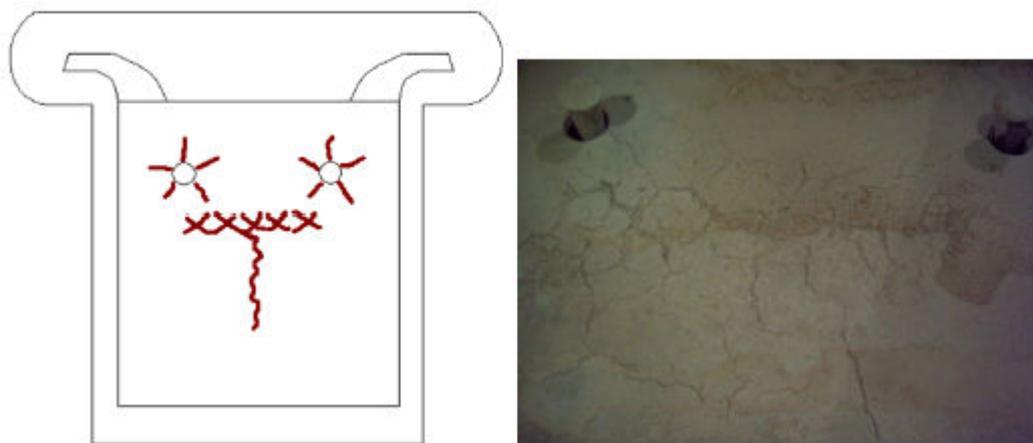
Material	Vida útil atingida (t)
Cobre contendo oxigênio residual	1500 - 2500
Cobre fundido e usinado	2400 - 4000
Cobre com alto fósforo (P 300 ppm)	1500 - 1900
Cobre eletrolítico	800 - 2200
Liga de cobre	2300 - 2700

Fonte: EDENS e HANNEMANN, 2005.

Sobre defeitos nos moldes que provocam seu fim de vida útil, Edens e Hannemann (2005) destacam as trincas e distorção dos moldes como defeitos que causam o descarte dos moldes. Segundo os autores, a distorção não é um defeito fácil de identificar e é resultante das solicitações térmicas pelas quais os moldes são submetidos. Como consequência, gera anodos com problemas de verticalidade, que prejudicam a qualidade do catodo de cobre produzido na etapa de Eletrorefino. A verticalidade é um tipo de defeito nos anodos relacionado ao grau de convexidade da placa, e é medido como o desvio em relação a perpendicular da face da peça produzida.

Wenzl (2005), afirma que as áreas dos moldes de anodos de cobre mais comumente desgastadas são a região da peça que recebem o jato de cobre líquido durante o preenchimento de metal durante a moldagem e as áreas próximas aos pinos extratores do anodo do molde.

Figura 9 - Localização de trincas nos moldes (à esquerda diagrama esquemático e à direita foto real)



Fonte: WENZL, 2005.

Edens e Hannemann (2005) ressaltaram uma relação importante entre a variação de oxigênio no molde de anodos de cobre e sua performance. Segundo os autores, o óxido cuproso é segregado no contorno de grão e acelera a formação de trincas. De acordo com Hakkakari e Pariani (1995), os resultados de performance dos moldes de anodos podem estar relacionados à condutividade térmica do material, efeito não observado para o cobre eletrolítico, cujos resultados de testes de vida útil foram inconsistentes.

De modo geral, a cada dia as empresas têm se preocupado em aumentar sua produção, diminuir a geração de recirculantes e reduzir custos com insumos. No ramo da indústria pirometalúrgica de cobre esse interesse se faz extremamente importante uma vez que o valor comercial do cobre é alto e o negócio de transformação de concentrado de cobre em cobre eletrolítico apresenta uma margem de lucro muito estreita. Nesse contexto, o aumento da vida útil de moldes de anodos, que também são produzidos em cobre, torna-se um item relevante no processo produtivo.

Uma estratégia usada para extensão da vida útil de moldes adotada pela Inco Limited foi a fabricação de moldes com dupla face, ou seja, os moldes foram fabricados contendo o formato dos anodos tanto na parte superior como inferior, de tal forma que os moldes são invertidos após a face de trabalho se desgastar, para se utilizar a outra face em seguida (BLECHTA e ROBERTI, 1991 *apud* DAVENPORT *et al.*, 2002). A difusão de alumínio na superfície também é outra estratégia adotada

para atingir maior durabilidade dos moldes (RICCARDI e PARKI, 1999 *apud* DAVENPORT, 2002).

O tamanho de grão do molde, que depende do processo de fabricação é parâmetro importante para análise de desgaste e vida útil do molde. Tamanhos de grão menores inibem a propagação de trincas e tendem a prolongar a durabilidade do molde bem como a utilização de camada de desmoldante para proteção da superfície da peça (WENZL, 2005).

A partir dos testes de performance em moldes realizados na Norddeutsche Affinerie, Edens e Hannemann (2005) afirmam que a vida útil do molde também depende da produtividade da Roda de Moldagem, ou seja, a quantidade de anodos produzidos por molde, expresso em toneladas por hora. No estudo realizado pelos autores, taxas de produtividade mais baixas resultaram em tempos de vida útil mais longos; em relação aos moldes de cobre usinados, àqueles que apresentaram produtividade média de 2,5 t/h atingiram durabilidade superior a 4000 t de anodos produzidos.

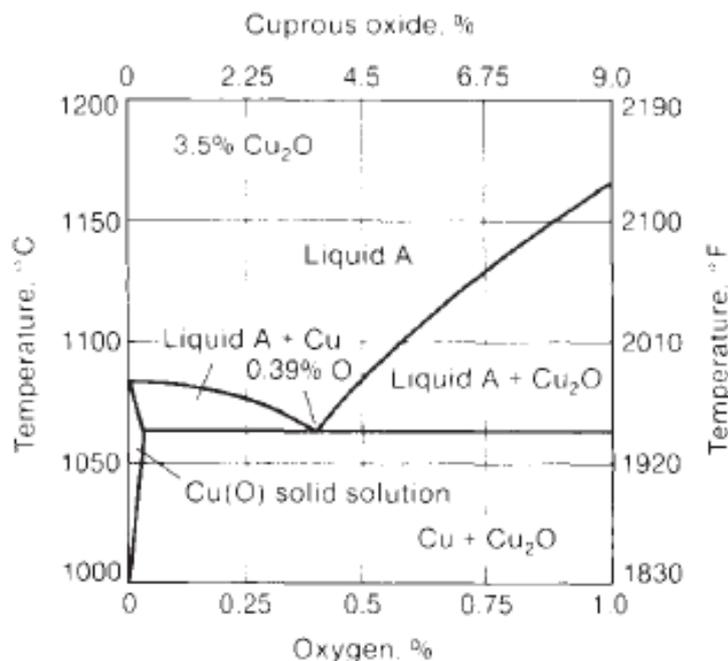
Relacionado ao tema moldes de anodos de cobre, uma indústria pirometalúrgica no Brasil utiliza cobre fosforoso (Cu-P) para desoxidação de cobre anódico na fabricação de molde obtido através do método de fundição por gravidade em coquilha de ferro fundido pois acredita-se que a utilização de desoxidante promove a extensão de vida útil do molde.

Segundo Davis *et al.* (2001), o emprego de desoxidante é realizado a fim de minimizar a formação de óxido cuproso (Cu_2O) que pode causar solidificação descontínua durante fundição, formação de porosidade e baixa resistência mecânica; entretanto a adição de desoxidante na fundição de cobre deve ser adequada para cada condição operacional da indústria em questão.

Conforme afirma Davis *et al.* (2001), o cobre fosforoso é mais amplamente utilizado como desoxidante na fundição de peças de cobre e suas ligas devido ao seu menor custo em relação aos demais desoxidantes, sendo comumente utilizada a liga que apresenta 15% de fósforo. O desoxidante é frequentemente adicionado ao fundo da panela antes do cobre líquido ser derramado de modo que durante o vazamento do metal o desoxidante reaja com o óxido cuproso (Cu_2O) contido no banho. A turbulência criada durante o vazamento é suficiente para garantir uma mistura adequada.

Uma mistura eutética é formada entre oxigênio e cobre a temperaturas de 1065 °C e teor de oxigênio de 0,39%, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Diagrama de fase de cobre e oxigênio.



Fonte: KISSLING; WALLACE, 1963 apud DAVIS et al., 2001.

A reação de desoxidação pode ser escrita como:



Em que $Cu_2O.P_2O_5$ representa a escória gerada no processo de remoção de oxigênio.

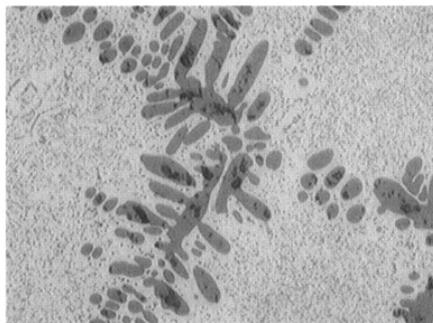
Não foram encontradas referências de estudos relacionados a adição de fósforo em cobre anódico. Sobre a adição de fósforo em ligas de cobre, apresenta relevância o estudo de Durowoju e Babatunde (2013), que investigou o efeito da adição de fósforo nas ligas de bronze, em proporções de 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 0,8%, 0,9%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5%, 4%, 4,5% e 5%. Como conclusões do trabalho, observou-se que com adição de 0,1% e 0,2% de fósforo, a liga apresentou elevada dureza e baixas elongações durante ensaio de tração. Entretanto, os maiores valores de dureza foram obtidos com adições de 0,6% a 0,9% de fósforo, enquanto que entre as adições de 0,1% a 0,9% foram encontrados valores crescentes de dureza e resistência à tração.

Em ligas de bronze com chumbo, Aksoy *et al.* (2002) investigaram o efeito do fósforo na microestrutura e nas propriedades mecânicas utilizando Microscopia Eletrônica (MEV-EDS), Difração de Raios X além de realizar Ensaio de Fadiga. Observou-se que o fósforo impediu o crescimento de fases contendo (Zn, Cu)₂S, através da formação de composto de Cu₃P ao redor da estrutura. As fases contendo (Zn, Cu)₂S são indesejáveis, uma vez que aumentam a fragilidade do material. Além disso, melhores resultados de resistência à fadiga foram obtidos para as adições com fósforo, o que torna as ligas com esse elemento melhores indicadas para composição de elementos de máquinas em que essa resistência a fadiga é importante.

Relacionado ao tema adição de fósforo em cobre, Monroy *et al.* (2006) estudaram a influência da adição deste desoxidante nas proporções de 1%, 2% e 3% em cobre eletrolítico na atividade do oxigênio nas temperaturas de 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C. No estudo, verificou-se que o oxigênio foi mais eficientemente removido em temperaturas mais baixas. A 1400 °C para qualquer quantidade de fósforo usado, os valores de atividade de oxigênio foram superiores àqueles obtidos em 1200 e 1300 °C, o que pode ser justificado pelo efeito do aumento de solubilidade do oxigênio em cobre. Para a temperatura de 1400 °C, uma quantidade maior de cobre fosforoso se fez necessária para remover o oxigênio do banho líquido.

Segundo Monroy *et al.* (2006) quantidades excessivas de fósforo podem ser prejudiciais à condutividade do cobre eletrolítico. A concentração de oxigênio e fósforo podem mudar durante solidificação sendo fundamental seu monitoramento através de sensores para controle da microestrutura do metal fundido. A Figura 11 apresenta a microestrutura obtida no resfriamento rápido de lingote de cobre eletrolítico contendo 3% de adição de cobre fosforoso, em que é possível verificar zonas escuras de dendritos de óxido de cobre (Cu₂O) estão presentes em uma matriz eutética de Cu₂O e cobre.

Figura 11 - Microestrutura de cobre eletrolítico com adição de 3% Cu-P



Fonte: MONROY *et al.*, 2006.

2.4. Simulação física

A demanda mundial para melhoria da qualidade e eficiência dos processos metalúrgicos, aliada à necessidade de redução de custos dos produtos, estimula a pesquisa e desenvolvimento para implementação de novas tecnologias de pesquisa. Neste cenário, ganham espaço as simulações físicas e numéricas, as quais permitem a criação de modelos de teste em máquinas que reproduzem as condições de processo reais de uma metalurgia em ambiente de pesquisa.

A simulação física é uma ferramenta valiosa usada para estudar muitos processos metalúrgicos, desenvolver novos materiais e obter características de materiais em situações do mundo real. Os benefícios incluem menor custo de desenvolvimento de processos e produtos, solução rápida de problemas para procedimentos e aplicações de materiais existentes e redução de custo com energia (FERGUSON *et al.*, 2009).

Simulação física na indústria de metais tem sido reportada na literatura desde meados do século XX, a partir de estudos em máquinas experimentais desenvolvidas por pesquisadores na Rússia, China, Inglaterra e Estados Unidos. (FERGUSON *et al.*, 2009). Historicamente, a soldagem foi o primeiro processo metalúrgico estudado com sucesso utilizando a simulação física, com ênfase na reprodução de condições de fluxo de calor e zona termicamente afetada dos metais.

Entre os vários tipos de simuladores destaca-se a máquina *Gleeble* que é um sistema integrado de ensaios termomecânicos, com controle térmico e mecânico computadorizados (CABRAL, 2007). Segundo Ferguson *et al.* (2009), a *Gleeble* foi

o primeiro sistema de simulação física fabricado comercialmente nos EUA, em 1958, o qual possuía um sistema de aquecimento rápido com taxas de 8000 K/s conjugado com aparato para realização de ensaio de tração.

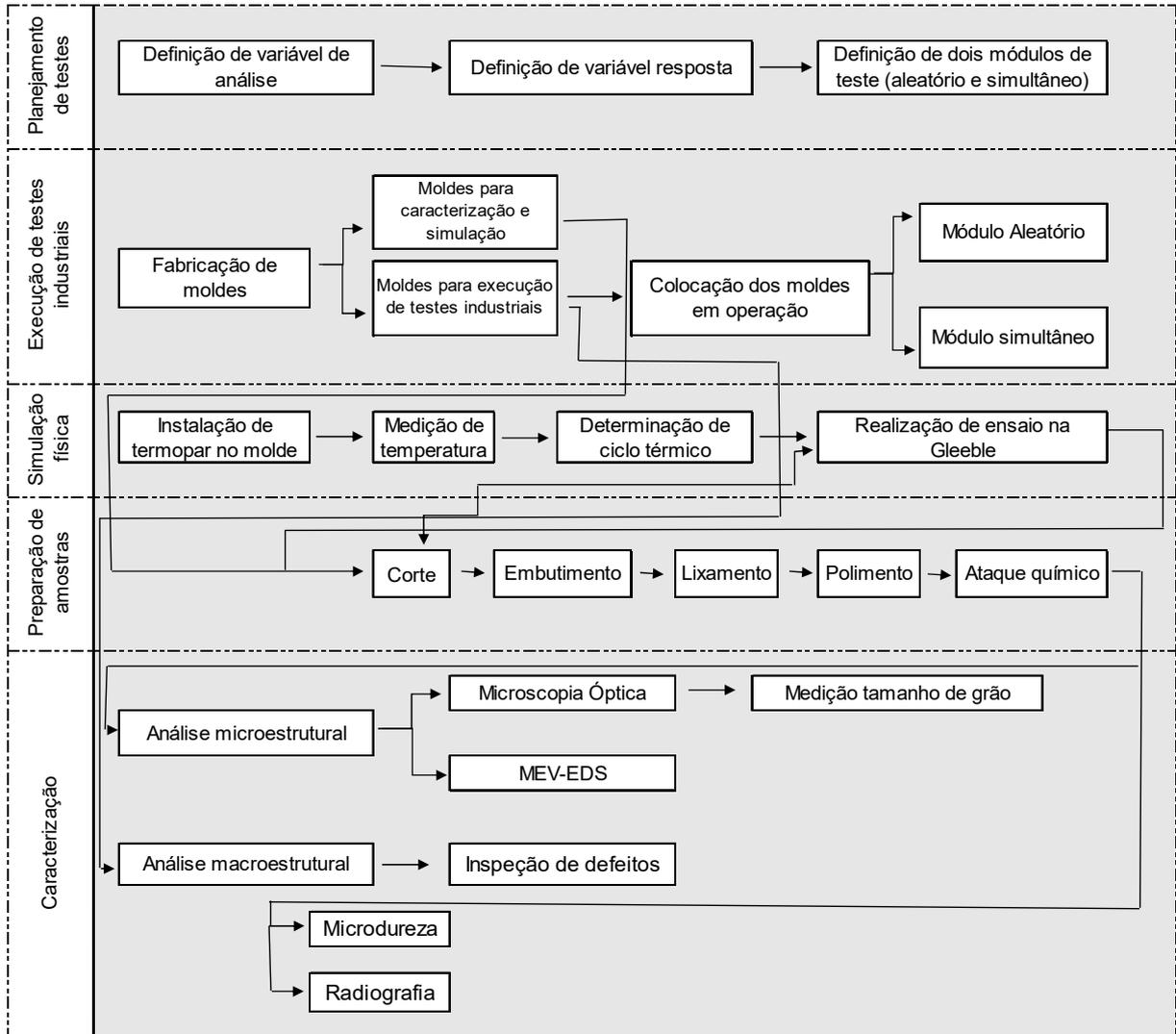
A máquina *Gleeble* pode ser aplicada para simulações físicas em uma variedade de processos metalúrgicos, dentre os quais destacam-se lingotamento contínuo, laminação a quente, ciclos térmicos de soldagem, recozimento contínuo e tratamento térmico. Além disso, seu módulo de testes mecânicos permite realização de ensaios de fadiga térmica, fluência, tração e compressão (CABRAL, 2007).

Na literatura não foram encontradas referências de estudos de simulação física em cobre anódico. O trabalho mais próximo ao tema de simulação física em ligas de cobre utilizando uma máquina similar à utilizada nesse estudo, foi o de Zhu *et al.* (2013), que avaliou o comportamento de deformação a quente em liga de cobre contendo ouro através de simulação física nas temperaturas de 650 °C, 680 °C, 710 °C, 740 °C e 770 °C simuladas nas taxas de deformação de 0,001 MPa/s, 0,01 MPa/s, 0,1 MPa/s e 1 MPa/s. Os autores verificaram grãos recristalizados e presença de maclas na amostra ensaiada a 710 °C e taxa de deformação de 0,001 MPa/s, com presença de grão maiores que nas demais amostras ensaiadas.

3. METODOLOGIA

O desenvolvimento metodológico do presente trabalho é exibido esquematicamente na Figura 12, sendo detalhado a seguir.

Figura 12 - Fluxograma das etapas metodológicas



Fonte: Autora, 2019.

3.1. Planejamento de testes

Este trabalho foi desenvolvido através de testes realizados em escala industrial numa planta pirometalúrgica de cobre no Brasil, no qual se propôs realizar

a investigação da vida útil dos moldes de anodos de cobre fabricados pelo método de fundição por gravidade com a adição de desoxidante Cu-P.

Para isso, foram estabelecidas as variações de adições de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% de Cu-P. A definição dessas taxas foi suportada pelos seguintes fatores:

- a) A literatura afirma que a adição de 0,1% de adição de Cu-P é suficiente para promover a desoxidação completa de cobre com 0,39% de oxigênio (DAVIS *et al.*, 2001);
- b) A prática atual da planta industrial em questão é a utilização de 0,2% de Cu-P na produção dos moldes de anodos;
- c) Ao longo do tempo, as taxas de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% Cu-P foram testadas empiricamente sem que fosse realizada uma investigação sistemática dos efeitos na microestrutura do material e impacto na vida útil dos moldes de anodos.

A Tabela 4 apresenta a nomenclatura de cada uma das adições realizadas e que serão mencionadas ao longo do trabalho para identificação de cada uma das formulações:

Tabela 4 - Nomenclatura para cada adição de Cu-P

Nome	Adição de Cu-P
F0	0%
F1	0,1%
F2	0,2%
F3	0,3%

A vida útil dos moldes de anodos de cobre consiste na variável resposta, e é expressa como a massa total de anodos produzida pelo molde testado. Esse índice é usado como medição de referência nas indústrias pirometalúrgicas de cobre.

A produção de anodos foi apurada através dos boletins de produção da indústria e o descarte dos moldes foi realizado pelas equipes de operação dos turnos conforme rotina operacional em vigor, que prevê a substituição dos moldes de acordo com critério de consequência defeitos gerados nos anodos ou problemas no molde descritos nas situações abaixo:

- a) Caso seja medido desvio de verticalidade na placa de anodo produzida superior a 5 mm, deve-se realizar a substituição do molde que deu origem ao referido anodo no próximo intervalo de moldagem. A medição da verticalidade é realizada através de referencial com gabarito;
- b) A diferença entre espessura da parte superior e inferior da placa do anodo for superior a 5 mm, confirmada por duas medições, realizar a substituição do molde que produziu o anodo;
- c) O anodo produzido não se desprender do molde durante processo produtivo; nesse caso procede-se com o descarte do molde;
- d) Após realizada a inspeção visual nos moldes forem detectados defeitos como empeno, buraco, trincas e saliências no molde.

Ao longo da execução dos testes não foi realizado nenhum tipo de interferência na avaliação dos moldes realizado pelas equipes de produção. Os resultados de durabilidade dos moldes verificados nesse trabalho foram obtidos através de totalização de produção de anodos desde o ciclo inicial de entrada dos moldes em operação até o último ciclo de utilização, não sendo objetivo deste estudo a medição do grau de desgaste do molde testado, ou inserção de critérios de estabelecimento de final de vida útil. Ou seja, a proposta deste estudo foi avaliar a relação entre durabilidade do molde e utilização de desoxidante utilizando a prática comum de operação e descarte utilizados na indústria em questão.

Os testes de vida útil foram divididos em dois módulos. O primeiro módulo, denominado M1, representa a inserção dos moldes em operação de maneira aleatória, ou seja, os moldes foram colocados em operação através da substituição dos moldes com base na necessidade operacional, com entrada não necessariamente simultânea para execução do teste. Para esse módulo, foram utilizados dois moldes-teste fabricados de cada formulação.

O segundo módulo de testes, denominado M2 foi executado com colocação simultânea dos moldes em operação, ou seja, eles foram posicionados na Roda de Moldagem no mesmo momento. Embora o módulo M2 represente uma condição de teste mais constante, o módulo de testes M1 representa melhor a dinâmica de operação da indústria metalúrgica em questão, uma vez que raramente quatro

moldes são substituídos simultaneamente no processo. Para o módulo de testes M2, foi usado um molde-teste de cada formulação.

Foi realizada também a análise de produtividade dos moldes testados, a fim de avaliar se há relação entre durabilidade dos moldes e velocidade de produção de anodos. Nos testes de performance realizados na Norddeutsche Affinerie, Edens e Hannemann (2005) afirmam que a vida útil do molde também depende da produtividade da Roda de Moldagem, ou seja, a quantidade de anodos produzidos em toneladas por hora. Taxas de Produtividade mais baixas resultaram em vida útil mais elevadas.

A produtividade é expressa pela produção total do ciclo dividida pelo tempo total de moldagem. Os dados obtidos de produção total e tempo total de moldagem foram extraídos dos boletins de operação da Roda de Moldagem.

3.2. Execução de testes industriais

Foram obtidos três moldes de anodo de cada formulação através do método de fundição por gravidade em uma coquilha de ferro fundido, sendo produzido um molde de anodo por vez, totalizando doze moldes-teste. Cada molde de cobre anódico produzido possui 3 t. A Figura 13 mostra uma unidade de molde fabricado.

Figura 13 - Molde fabricado



Fonte: Autora, 2019.

Para cada molde, adicionou-se a massa correspondente de desoxidante no fundo da panela que recebeu o metal líquido. Por exemplo, a adição de 0,1% representa o uso de 3 kg de Cu-P; 0,2% e 0,3% representa o uso de 6 kg e 9 kg de desoxidante, respectivamente, sendo que 0% representa a produção do molde isento de uso de desoxidante.

A Tabela 5 apresenta a composição química do Cu-P utilizado nos testes.

Tabela 5 - Composição química do cobre fosforoso utilizado

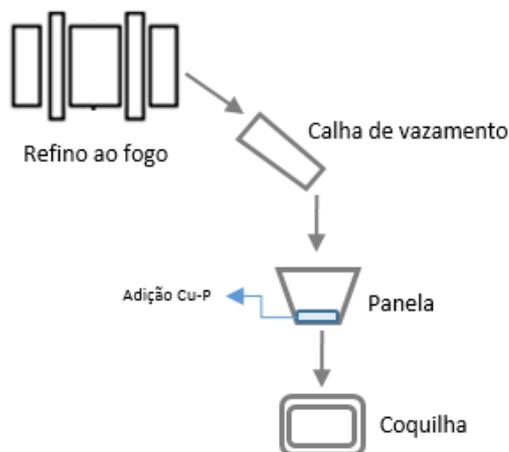
Elemento	Teor	
	Mínimo (%)	Máximo (%)
Zn		0,005
Sn		0,001
Ni		0,002
Al		0,001
Pb		0,01
P	14	16
Mn		0,002
Fe		0,15
Si		0,001
Bi		0,001
Cd		0,001
As		0,001
Sb		0,001
Cu	83	86

Fonte: Adaptado do fornecedor, 2018.

O cobre anódico foi proveniente do processo de Refino ao Fogo, no qual foram removidos oxigênio e enxofre residuais do cobre líquido, utilizando injeção de ar e gás natural. Posteriormente, fez-se o vazamento do cobre anódico fundido, através de uma calha previamente aquecida, em uma panela, que recebeu a adição correspondente do desoxidante Cu-P no fundo antes do recebimento de cobre anódico. O desoxidante apresenta-se em forma de barra e foi anteriormente pesado.

A panela foi deslocada usando ponte rolante e verteu-se o cobre anódico em uma coquilha de ferro fundido, utilizando o processo de fundição por gravidade. Analogamente à calha, tanto a panela quanto a coquilha foram aquecidas antes de se fazer o vertimento. A Figura 14 apresenta de maneira esquemática a sequência de equipamentos utilizados para fabricação dos moldes.

Figura 14 - Esquema com os equipamentos usados para produção de molde



A Tabela 6 apresenta a composição química do cobre anódico utilizado para a produção dos moldes.

Tabela 6 - Composição química do cobre anódico usado na produção de molde

Elemento	Teor (%)
Se	≤ 0,0250
Te	≤ 0,0085
Bi	≤ 0,0150
Sb	≤ 0,0400
As	≤ 0,2500
Pb	≤ 0,0300
Ni	≤ 0,0200
Cu	≥ 99,2%

Fonte: Especificação técnica do anodo, 2018.

Os moldes produzidos foram resfriados lentamente à temperatura ambiente. Após 24 horas de resfriamento mínimo, os moldes foram colocados em operação na Roda de Moldagem para avaliar sua durabilidade, que ocorre através da totalização de produção obtida utilizando cada um dos moldes.

A Tabela 7 apresenta os ciclos de entrada de cada um dos moldes nos módulos de teste, em que o algarismo após a identificação da formulação representa o número da amostra.

Tabela 7 - Ciclo de entrada dos moldes testados

Módulo teste	Identificação do molde	Ciclo de entrada	Data
M1	F0 - 1	230092	27/06/2018
	F0 - 2	230097	30/06/2018
	F1 - 1	129104	02/07/2018
	F1 - 2	129104	02/07/2018
	F2 - 1	230095	29/06/2018
	F2 - 2	230102	03/07/2018
	F3 - 1	230095	29/06/2018
	F3 - 2	129104	02/07/2018
M2	F0 - 1	230218	21/09/2018
	F1 - 1	230218	21/09/2018
	F2 - 1	230218	21/09/2018
	F3 - 1	230218	21/09/2018

3.3. Simulação física

O objetivo de se realizar a simulação física foi analisar os efeitos que a temperatura promove na microestrutura e dureza das amostras de moldes de cobre anódico de cada uma das formulações, a partir do estabelecimento de perfil de temperaturas similar àquele ao qual os moldes de anodo são submetidos durante operação.

Os ensaios foram realizados na máquina *Gleeble Modelo 540 Welding Simulator*, localizadas no Instituto SENAI de Inovação em Conformação e União de Materiais (ISI-C&UM), Laboratório de Ensaios Mecânicos.

A máquina *Gleeble* pode ser aplicada para simulações físicas em uma variedade de processos metalúrgicos, dentre os quais destacam-se lingotamento contínuo, laminação a quente, ciclos térmicos de soldagem, recozimento contínuo e tratamento térmico. Além disso, seu módulo de testes mecânicos permite realização de ensaios mecânicos de fadiga térmica, fluência, tração e compressão (CABRAL, 2007). O sistema mecânico da *Gleeble*, consiste de um sistema servo-hidráulico com capacidade de 30 kN em tração ou compressão e velocidade de deslocamento de até 200 mm/s. O sistema térmico promove o aquecimento da amostra por efeito Joule a partir de passagem de corrente elétrica nas garras de metal que seguram a amostra. As garras possuem alta condutividade térmica e possuem sistemas de resfriamento diversificados. A temperatura é controlada usando sistema

computacional para aquisição e processamento de dados, a partir da captura de sinal de termopar acoplado; com isso, é possível o emprego de taxas de aquecimento de até 1000 °C/s e, também, a manutenção de temperaturas estáveis numa câmara com atmosfera controlada (CABRAL, 2007; MANDZIEJ, 2010).

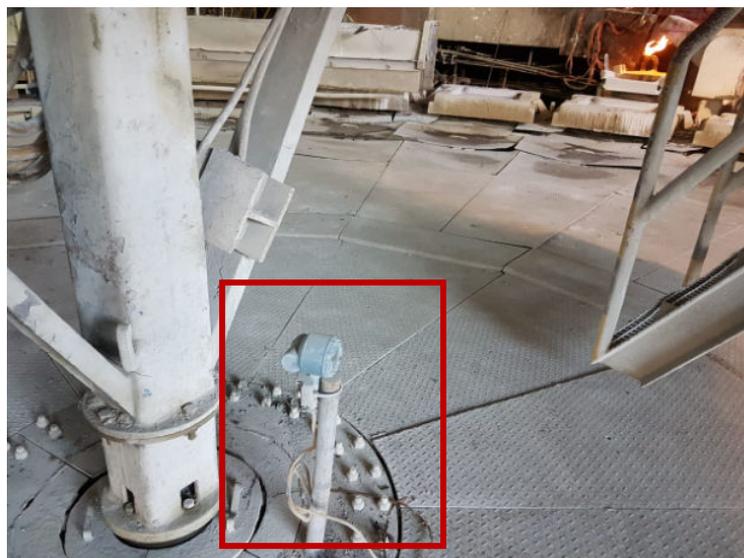
A fim de realizar a simulação física, fez-se necessário conhecer o perfil de temperatura ao qual a peça fica submetida durante sua utilização, a fim de determinar o ciclo térmico para reprodução em ensaio na *Gleeble*. Para isso, foi instalado um termopar tipo K em um molde de anodo; para inserção do termopar foi utilizado um poço de aço carbono, de comprimento de 20 cm que foi posicionado num suporte transversal à maior dimensão do molde antes do recebimento do metal líquido, conforme Figura 15. Inseriu-se o termopar no poço durante a fabricação do molde, que ocorreu utilizando método de fundição por gravidade em coquilha de ferro fundido utilizando cobre anódico, seguindo mesmo procedimento de produção dos moldes que serviram de objeto para este estudo. Posteriormente, realizou-se a passagem dos cabos ao longo da longarina da Roda de Moldagem e a instalação de um transmissor.

Figura 15 - Suporte usado para instalação do termopar



A Figura 16 apresenta o transmissor de temperatura instalado na Roda de Moldagem em destaque.

Figura 16 - Transmissor de temperatura instalado para aferição de temperatura do molde



O molde com o termopar foi então colocado em utilização na Roda de Moldagem. A medição de temperatura ocorreu no período de 16/09 a 18/09 e os dados foram capturados através de sinal wireless.

Os dados foram extraídos para uma planilha de Excel através do PI datalink e tratados com filtro a baixa frequência no software Origin 8. Entre os dias 16 de setembro de 2018 e 18 de setembro de 2018, foram observadas 12 moldagens ou ciclos, dentre os quais, foram selecionados aqueles 5 em que foi possível verificar regularidade de operação e processo, marcada pela ausência de interrupções na moldagem, sendo essas amostrais classificados como mais representativas de um processo estável.

A Figura 17 apresenta as curvas das cinco moldagens usadas para definição do modelo de ciclo térmico.

Figura 17 - Moldagens utilizadas para construção do modelo de simulação física



Para determinação de modelo para simulação, em cada uma dessas moldagens foram definidas as seguintes etapas:

- 1- Aquecimento: corresponde ao intervalo de tempo que abrange o início da moldagem, no qual são atingidas as maiores taxas de aquecimento em virtude do contato do metal líquido com o molde frio. Essa etapa ocorre na ausência de refrigeração;
- 2- Estabilização: estágio do processo em que os regimes de recebimento do metal líquido, solidificação e extração dos anodos solidificados se repete sucessivas vezes; corresponde ao processo de operação do equipamento desde o início da moldagem até esvaziamento do Forno de Refino.

Para exemplificação do horizonte que define esta etapa, em média cada batelada do Forno de Refino possui 200 toneladas de cobre anódico a ser moldado, e cada placa de anodo produzida, possui em média 360 quilos. Ou seja, a etapa de estabilização corresponde a produção de cerca de 555 peças de anodos através da repetição dos regimes individuais de

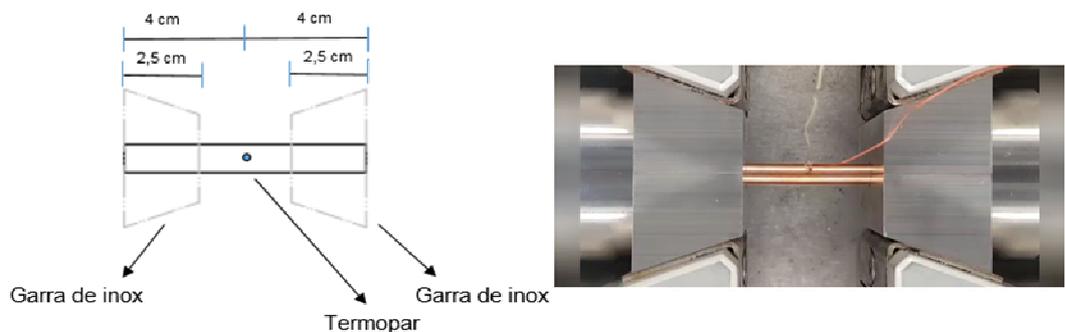
recebimento do metal líquido, solidificação e extração dos anodos solidificados;

- 3- Resfriamento: etapa de finalização da moldagem, em que não há mais cobre anódico a ser moldado. O resfriamento dos moldes acontece à temperatura ambiente. Esse estágio também contempla o intervalo de operação até início da próxima moldagem (etapa 1).

Na criação de modelo para simulação, a repetição do regime de recebimento de cobre anódico pelo molde, solidificação do anodo e extração, que caracteriza o processo real, foi considerado como um processo realizado em uma única etapa, na definição da etapa 2 de estabilização. A abordagem foi efetuada desta maneira pois entende-se que a variação cíclica de temperatura causaria efeitos menos expressivos à microestrutura do material do que comparativamente as variações iniciais e finais de temperatura nos estágios 1 e 3. Com o molde já aquecido, na etapa de estabilização, a amplitude de variação de temperatura desde o recebimento de metal líquido pelo molde até a extração do anodo é em média cerca de 30 °C, enquanto que as diferenças médias entre as temperaturas inicial e final, nas etapas 1 e 3, é de 250 e 200 °C, respectivamente.

A Figura 18 apresenta o arranjo experimental do ensaio de ciclo térmico realizado. O termopar para medição de temperatura foi inserido no centro longitudinal da amostra realizando dois furos para encaixe do sensor. Para condução de calor à amostra, utilizaram-se garras de aço inox.

Figura 18 - Arranjo experimental do ensaio na Gleeble

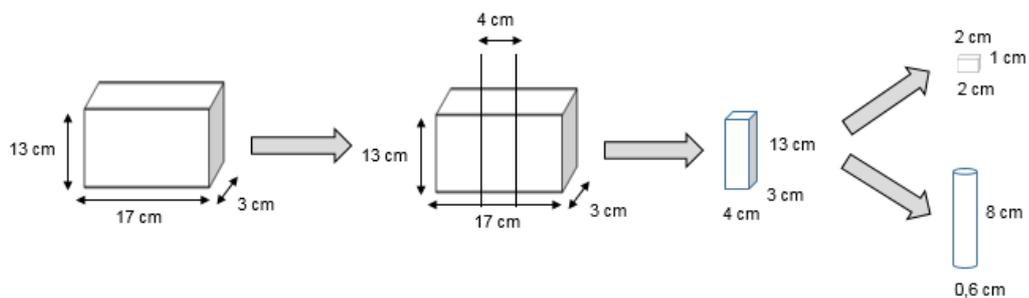


3.4. Preparação das amostras e corpos de prova

Para obtenção de amostras para caracterização por análise microestrutural, ensaio de microdureza, radiografia e simulação física, foram fundidas peças-teste em forma de barras de seção retangular, com dimensões de 3 cm X 13 cm X 17 cm, utilizando cobre anódico com a adição em de Cu-P nas proporções de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% em massa de metal fundido. Foram utilizadas coquilhas de ferro fundido para moldar as barras e obteve-se ao todo quatro amostras, uma para cada adição.

A partir do centro de cada barra, foram retiradas amostras de 4 cm de largura, cortadas transversalmente; posteriormente foram realizados cortes para retirar amostras de 2 cm X 2 cm X 1 cm para análise por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica por Varredura e ensaio de microdureza. Corpos de prova cilíndricos de seção transversal, com 0,6 cm de diâmetro e comprimento de 8 cm, foram extraídos das barras para ensaio de ciclo térmico na *Gleeble* e realização de radiografia (Figura 19).

Figura 19 - Obtenção de amostras e corpos de prova para realização de avaliação microestrutural, microdureza, simulação física e radiografia



Foi realizado embutimento das amostras com resina fenólica e efetuado lixamento na sequência de granulometria 120, 240, 360, 600, 800 e 1200 seguido de polimento mecanizado com suspensão de alumina com grãos 1 e 0,3 μm . Realizou-se ataque químico das amostras com solução de peróxido de amônio, conforme procedimento exibido na Tabela 8.

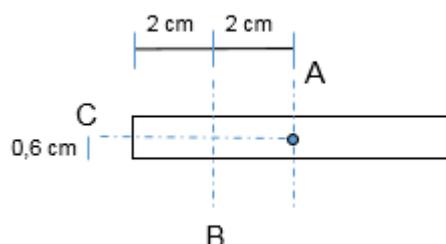
Tabela 8 - Reagente e procedimento utilizado para ataque químico

Composição da solução de ataque químico	Procedimento
20 ml NH ₄ OH + 10 ml H ₂ O + 14 ml 3% H ₂ O ₂	Imersão durante 1 minuto

Fonte: Adaptado de DAVIS et al., (2001)

Em relação aos corpos de prova submetidos a simulação física, após realização do ensaio físico, cada um deles foi cortado conforme diagrama esquemático da Figura 20, a fim de possibilitar preparação metalográfica. Inicialmente seccionou-se a amostra num corte transversal, a partir do ponto de inserção do termopar (A). A seção obtida foi novamente particionada em (B) para posteriormente ser realizado corte longitudinal (C).

Figura 20 - Corte das amostras ensaiadas para preparação metalográfica



A amostra resultante apresentou dimensões de 1,8 cm X 0,6 cm e foi preparada para análise microestrutural com medição de tamanho de grão, e medição de microdureza. A redução de 0,2 cm no comprimento da amostra ocorreu devido à perda de material durante corte da amostra.

Todos os procedimentos de preparação, assim como a caracterização das amostras por microscopia e ensaio de microdureza foram executados nos laboratórios do Instituto Senai de Inovação - Conformação e União de Materiais localizado em Salvador, Bahia.

3.5. Caracterização

A caracterização do cobre anódico nas formulações de 0%, 0,1%, 0,2% e 0,3% podem ser divididas em análise macroestrutural e microestrutural.

A análise macroestrutural foi realizada após a fabricação dos moldes e antes de sua colocação em operação na Roda de Moldagem. Foram realizados registros fotográficos para inspeção visual de defeitos superficiais a fim de possibilitar a elaboração de um diagrama esquemático contendo estes defeitos. Essa análise ocorreu na área industrial e foi realizada individualmente pela autora do trabalho tomando como referência os tipos de defeitos macroestruturais descritos no subcapítulo 2.2.

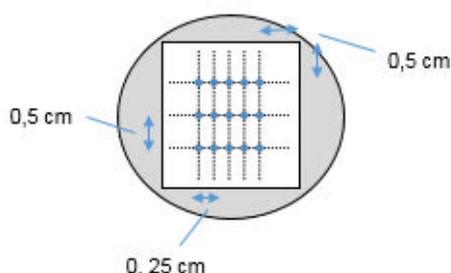
Para a análise microestrutural, foram realizadas imagens da microestrutura para identificação das fases e medição de tamanho de grão utilizando Microscópio Óptico, modelo Zeiss Scope A1, equipado com câmera Zeiss Axiocam ERc5s. Adotou-se o método dos interceptos por linhas verticais, segundo a norma ASTM E112-13 e realização de medição em três imagens diferentes obtidas com aumento de 5X a partir da amostra atacada com solução de peróxido de amônio.

Além disso, as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectroscópio por Energia Dispersiva (MEV-EDS), modelos JEOL JSM 6510 LV MEV e EDS Thermo Scientific, com o objetivo de identificar as fases presentes e realizar investigação de composição química qualitativa.

Nas amostras originais (não ensaiadas) e amostras extraídas dos corpos de prova após simulação física, foram efetuados ensaios de Microdureza Vickers, utilizando-se o microdurômetro modelo HVM-2T da marca Shimadzu.

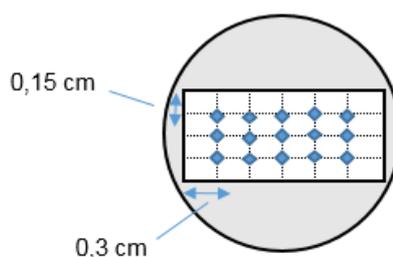
Nas amostras originais, quinze endentações foram realizadas em cada amostra embutida, após ataque químico, com carga de 19,614 N (HV2). As endentações foram realizadas ao longo de três linhas horizontais distantes 0,5 cm entre si e das arestas da amostra. Ao longo de cada linha foram efetuadas cinco endentações espaçadas de 0,25 cm entre si. A Figura 21 apresenta o diagrama esquemático com a distribuição das endentações realizadas no ensaio.

Figura 21 - Diagrama esquemático contendo a distribuição das endentações do ensaio de Microdureza Vickers



Nas amostras pós-simulação física, quinze endentações foram realizadas em cada amostra embutida, após ataque químico, com carga de 19,614 N (HV2). As endentações foram realizadas ao longo de três linhas horizontais distantes 0,15 cm entre si e das arestas da amostra. Ao longo de cada linha foram efetuadas cinco endentações espaçadas de 0,30 cm entre si e das arestas da amostra. A Figura 22 apresenta o diagrama esquemático com a distribuição das endentações realizadas no ensaio.

Figura 22 - Diagrama esquemático contendo a distribuição das endentações do ensaio de Microdureza Vickers nas amostras após-simulação física



Para verificação de defeitos internos, a exemplo de porosidades e lacunas, um corpo de prova cilíndrico de 6 cm de diâmetro por 8 cm de comprimento de cada formulação foi analisado por radiografia na seção longitudinal, utilizando fonte de Iridio 192 - IRS8898 num equipamento modelo Sentinel 880 Sigma, na empresa *Energy & Industry Division*, localizada em Dias D'Ávila, Bahia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção se dedica à apresentação dos resultados obtidos no trabalho, categorizados nas seções principais enumeradas a seguir.

4.1. Análise de vida útil dos moldes

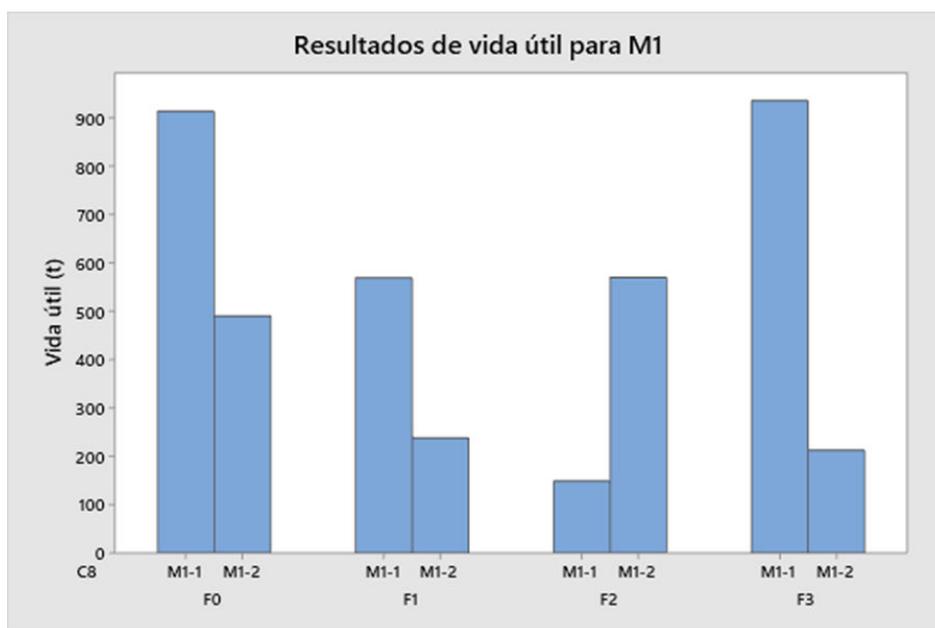
A Tabela 9 apresenta os resultados de vida útil medida para os moldes em cada um dos módulos de teste:

Tabela 9 - Vida útil dos moldes testados em toneladas de anodos produzidos

Módulo de teste/Vida útil por formulação	F0	F1	F2	F3
M1 - 1	914	569	149	936
M1 - 2	490	238	570	213
M2	405	1072	543	398

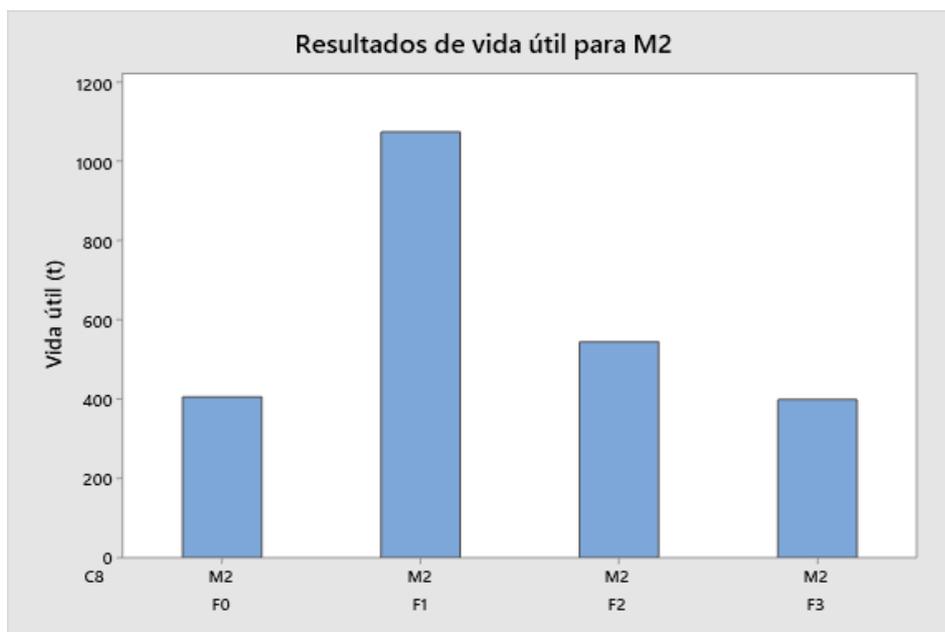
A Figura 23 apresenta graficamente os resultados de vida útil obtidos para cada formulação no módulo de testes M1.

Figura 23 - Resultados de vida útil obtida para cada formulação no módulo de teste M1



A Figura 24 apresenta os resultados de durabilidade dos moldes em cada uma das formulações para o módulo de teste M2.

Figura 24 - Resultados de vida útil obtida para cada formulação no módulo de teste M2



A Figura 25 apresenta os resultados gerais de durabilidade dos moldes obtidos nos testes M1 e M2 para cada formulação incluindo as médias, as quais aparecem no gráfico como os pontos em azul.

Figura 25 - Resultados de vida útil para os módulos de teste M1 e M2 para cada formulação



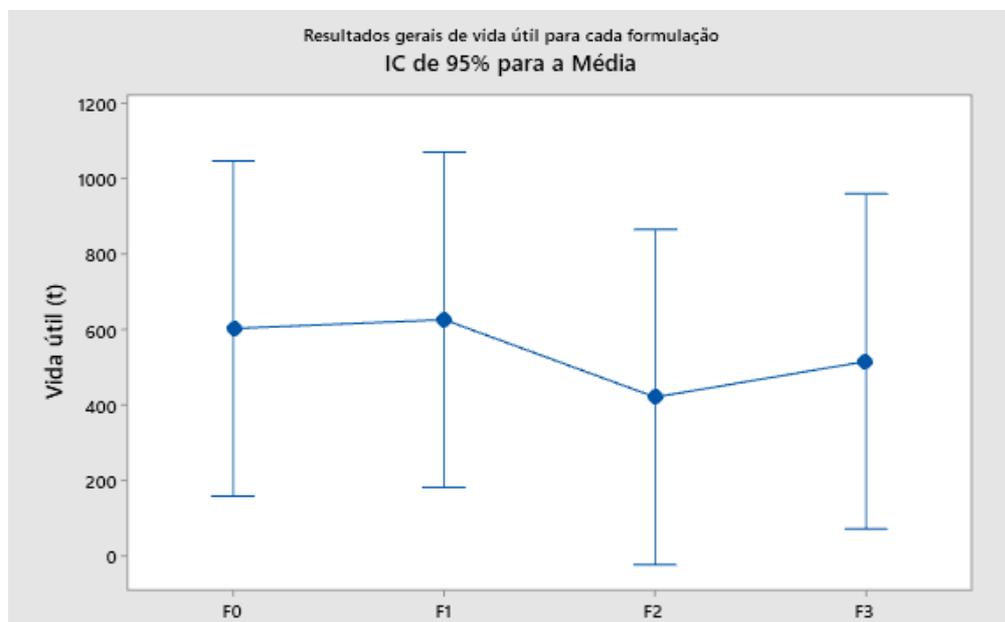
Ao realizar a comparação das médias de cada uma das formulações por análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% considerando as seguintes hipóteses como sendo:

- H_0 , hipótese nula, a afirmação de que as médias de vida útil de cada uma das formulações são iguais e
- H_1 , hipótese alternativa, a afirmação de que nem todas as médias de vida útil são iguais.

Obteve-se p-valor igual a 0,87. Como p valor é maior que 0,05, aceita-se a hipótese nula (H_0), que afirma que as médias de vida útil de cada uma das formulações testadas são iguais. Dessa maneira, é possível afirmar através dos testes realizados e comparativo por ANOVA, que não há relação direta e evidente entre maior durabilidade média dos moldes e a variação de uso de desoxidante.

A Figura 26 apresenta o intervalo de confiança (IC) para a média de vida útil em cada uma das formulações, com 95% de confiança.

Figura 26 - Intervalo de confiança dos resultados dos testes para cada formulação



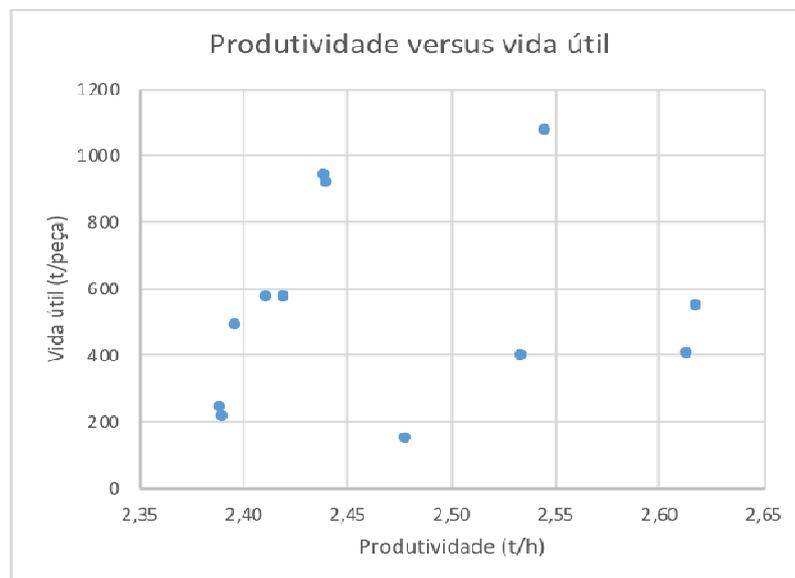
A análise dos dados da Figura 26 nos permite afirmar que a média dos testes de vida útil para cada uma das formulações se encontra no intervalo de confiança de todas as adições testadas.

Sobre as falhas nas peças que provocaram seu descarte, destacam-se as trincas no corpo do molde ocasionadas a partir do pino de extração, trinca na base do molde, buraco na superfície e formação de escamas.

Realizando um comparativo dos resultados obtidos com o estudo de Edens e Hannemann (2005), observam-se menores valores alcançados neste estudo. Os menores resultados obtidos nos testes descritos na seção 2.3 na Norddeutsche Affinerie apresentaram valor mínimo de 800 toneladas de anodos produzidos, os quais foram obtidos com a utilização de cobre eletrolítico para a produção dos moldes. De maneira similar aos resultados obtidos nesse trabalho, nota-se que resultados na Norddeutsche Affinerie apresentaram elevada amplitude de resultados para cada um dos tipos de materiais testados (Tabela 3, seção 2.3) o que mostra existência de considerável dispersão em estudos relacionados a esse tema.

A Figura 27 apresenta os resultados obtidos para vida útil dos moldes e produtividade calculada durante testes realizados.

Figura 27 - Produtividade (t/h) versus vida útil dos moldes (t/peça)



Sobre a produtividade e sua relação com a vida útil para os moldes testados neste estudo, não é possível afirmar que existe relação entre maior vida útil e menor produtividade dos moldes, conforme constatado por Edens e Hannemann nos testes realizados na Norddeutsche Affinerie.

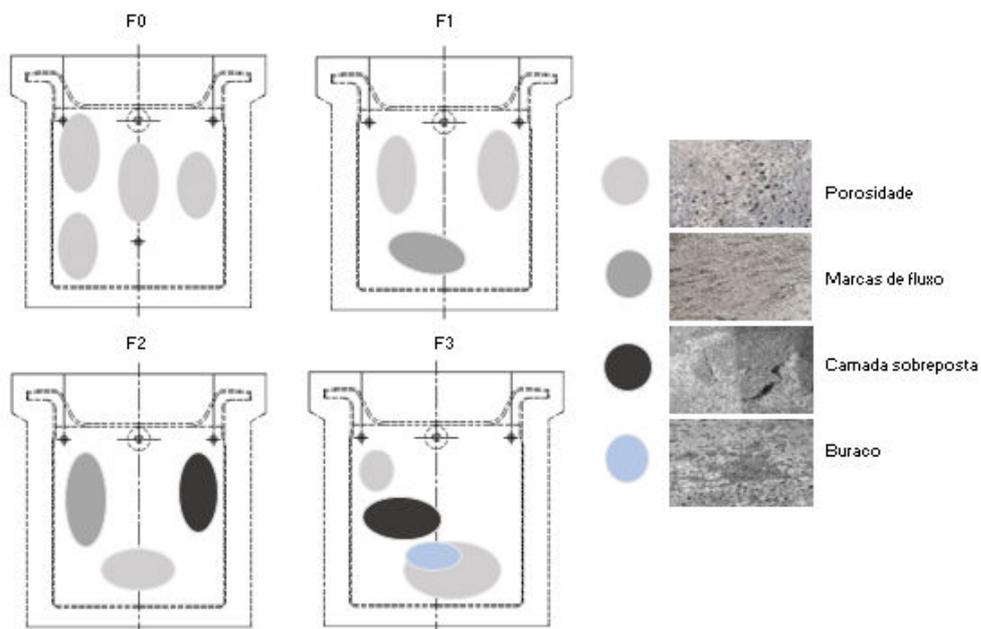
A produtividade leva em consideração o tempo total de ciclo de moldagem; isso significa que o intervalo de tempo das interrupções devido a problemas de

manutenção ou operacionais também são incluídos no cálculo. Menores taxas de produtividades podem significar problemas no regime padrão de operação, causando interferência no processo completo de obtenção dos anodos que envolve solidificação controlada com massas definidas de metal líquido em moldes que devem ser cobertos por uma camada uniforme de desmoldante. Distúrbios nos parâmetros de processo ligados à moldagem influenciam a solitação de trabalho dos moldes, o que interfere também na vida útil dos moldes e não permite realizar afirmação a respeito da correlação entre as variáveis durabilidade e produtividade dos moldes testados.

4.2. Inspeção visual

A inspeção visual dos moldes produzidos indicou maior diversidade de defeitos à medida em que se aumentou a dosagem de Cu-P na produção dos moldes e também redução da qualidade superficial destes. A Figura 28 mostra um diagrama esquemático apresentando os tipos de defeitos identificados nos moldes para cada grupo de formulações.

Figura 28 - Avaliação macroestrutural dos moldes produzidos e defeitos identificados



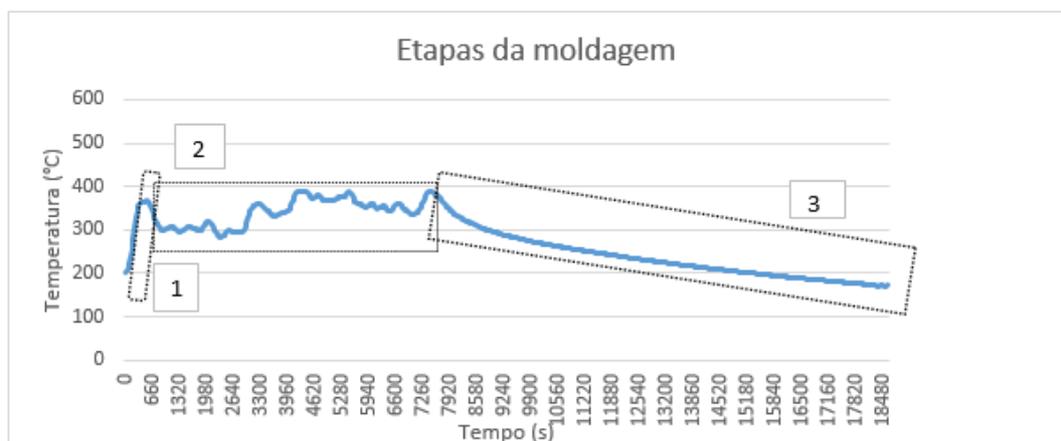
O aumento de diversidade de defeitos à medida que foi realizado incremento de adição de desoxidante nos moldes sugere que possa haver relação das deformidades identificadas com a geração de escória formada a partir da reação do fósforo do desoxidante com o oxigênio contido no cobre fundido, conforme reação 17 da seção 2.3. Quanto maior a adição de Cu-P, maior a geração de escória durante processo de desoxidação com a formação de $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Nos moldes produzidos em todas as formulações estudadas houve presença de porosidades. Nas formulações F1 e F2 foi possível observar defeito de marcas de fluxo, nas formulações F2 e F3 identificou-se camadas sobrepostas e na formulação F3 o defeito tipo buraco. A formulação F3 foi aquela que apresentou pior qualidade superficial considerando o critério diversidade de defeitos. Conforme afirmado por Rajkolhe (2014), os defeitos de porosidade, marcas de fluxo e camada sobreposta tem como causas possíveis a presença de escórias.

4.3. Simulação física

A Figura 29 apresenta uma representação esquemática das etapas de moldagem definidas na seção 3.3, em que as etapas 1, 2 e 3 tratam-se dos estágios definidos como aquecimento, estabilização e resfriamento respectivamente.

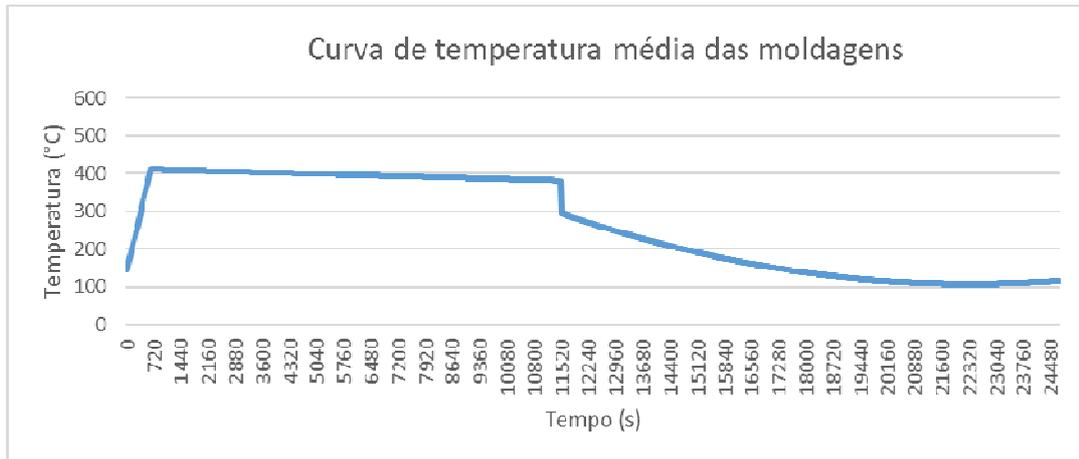
Figura 29 - Representação esquemática das etapas da moldagem



Nas cinco moldagens selecionadas e para cada etapa característica, foram determinadas as temperaturas iniciais e finais e sua duração; a média dos dados de

cada uma das observações foi tomada para definição das taxas de aquecimento e resfriamento e determinação da curva representativa média para simulação do ciclo térmico (Figura 30).

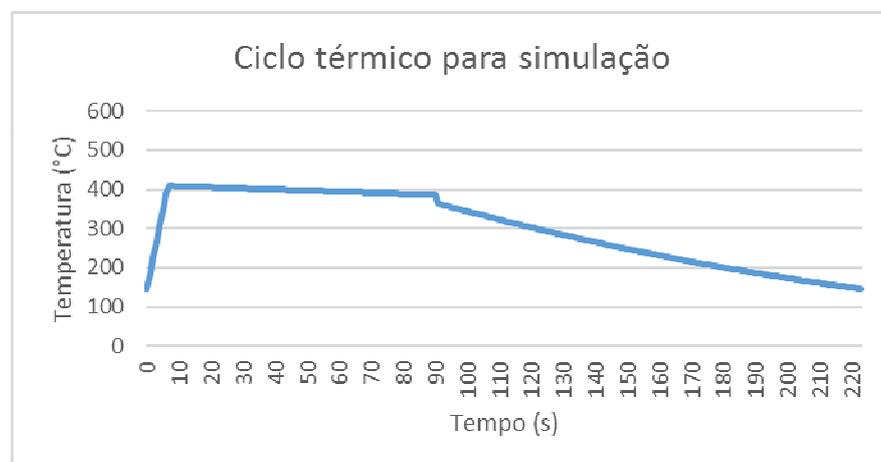
Figura 30 - Curva de temperatura média das moldagens



A fim de realizar a simplificação do modelo, o tempo do ciclo foi reduzido em 100 vezes, mantendo as mesmas temperaturas de referência iniciais e finais definidas durante determinação das médias das etapas. Como resultado, o modelo para simulação de um ciclo completo passa a durar 224 segundos.

A Figura 31 mostra a curva final usada como referência para o ciclo térmico de simulação física.

Figura 31 - Ciclo térmico para ensaios na Gleeble



Os ciclos foram repetidos 74 vezes, número que representa a quantidade média de ciclos atingidos nos testes industriais realizados. Sendo assim, o tempo total de simulação para cada amostra foi 16.576 segundos.

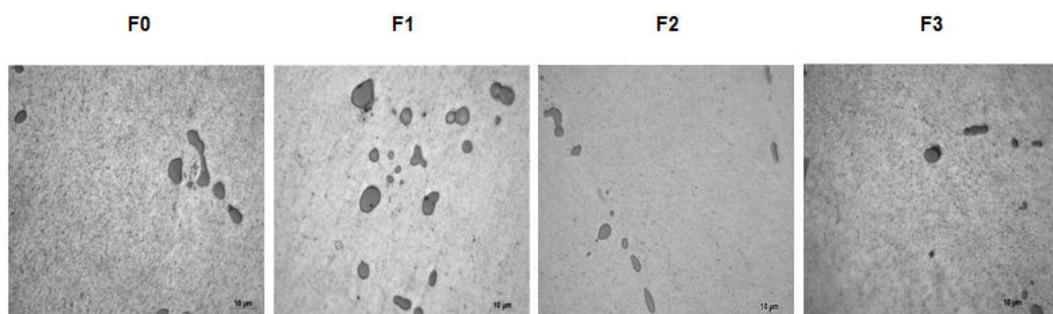
4.4. Microscopia Óptica

Foram realizadas análises por microscopia óptica nas amostras originais e pós-simulação física de ciclo térmico, cujos resultados estão sumarizados nas seções a seguir.

4.4.1. Amostra original

A análise por microscopia óptica identificou estrutura de matriz de cobre fundido, com grãos rodeados por pontos pretos os quais representam Cu_2O , em todas as formulações testadas. Segundo Davis *et al.* (2001), cobre fundido com oxigênio menor que 0,39% apresenta estruturas como as exibidas na Figura 32, em que as áreas claras apresentam eutéticos de Cu_2O e cobre e os pontos mais escuros representam Cu_2O . Não foram identificadas diferenças microestruturais nas amostras ao variar a adição de desoxidante.

Figura 32 - Análise por microscopia óptica, amostras sem ataque. Aumento de 100X



A medição do número do tamanho de grão (G) foi realizada em três imagens diferentes para cada amostra; o menor dado obtido foi descartado, e os maiores foram tomados para cálculo do tamanho de grão médio.

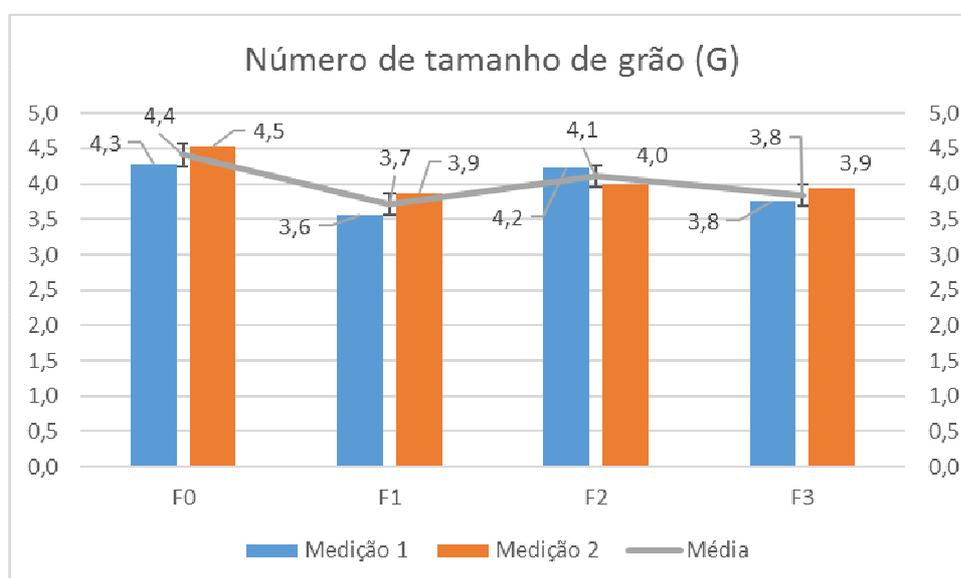
O tamanho de grão médio obtido para cada formulação pode ser visualizado na Tabela 10.

Tabela 10 - Número de tamanho de grão médio para cada formulação nas amostras originais

Formulação	Tamanho de grão médio		
	Medição 1 (G)	Medição 2 (G)	Média (G)
F0	4,3	4,5	4,4
F1	3,6	3,9	3,7
F2	4,2	4,0	4,1
F3	3,8	3,9	3,8

A Figura 33 apresenta graficamente os resultados obtidos para medição do número de tamanho de grão médio (G).

Figura 33 - Número de tamanho de grão médio para cada formulação nas amostras originais



As análises realizadas apresentaram tamanho de grão médio 4 na ASTM. Através dos dados obtidos, pode-se afirmar que a variação na adição de Cu-P não ocasionou interferências na microestrutura que resultasse em diferenças expressivas no número de tamanho de grão médio entre as formulações testadas.

4.4.2. Amostra pós-simulação física

Após realização de ciclo térmico na *Gleeble*, foi realizada medição do número do tamanho de grão (G) em três imagens diferentes para cada amostra das formulações estudadas; o menor dado obtido foi descartado, e os maiores foram tomados para cálculo do tamanho de grão médio.

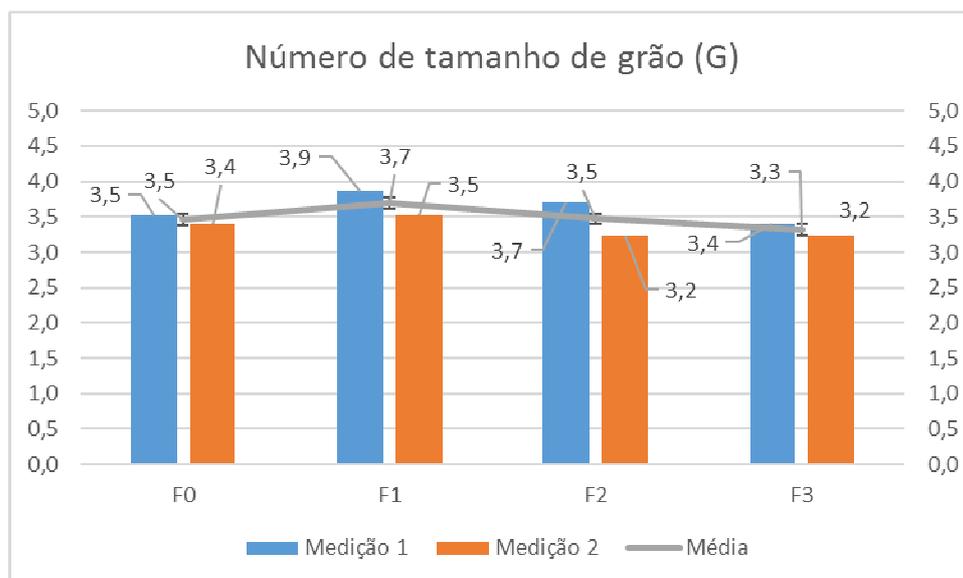
O número de tamanho de grão médio obtido para cada formulação pode ser visualizado na Tabela 11:

Tabela 11 - Número de tamanho de grão médio para cada formulação pós-simulação física

Formulação	Tamanho de grão médio		
	Medição 1 (G)	Medição 2 (G)	Média (G)
F0	3,5	3,4	3,5
F1	3,9	3,5	3,7
F2	3,7	3,2	3,5
F3	3,4	3,2	3,3

A Figura 34 apresenta graficamente os resultados obtidos para medição do número de tamanho de grão médio (G).

Figura 34 - Número de tamanho de grão médio para cada formulação nas amostras pós-simulação física



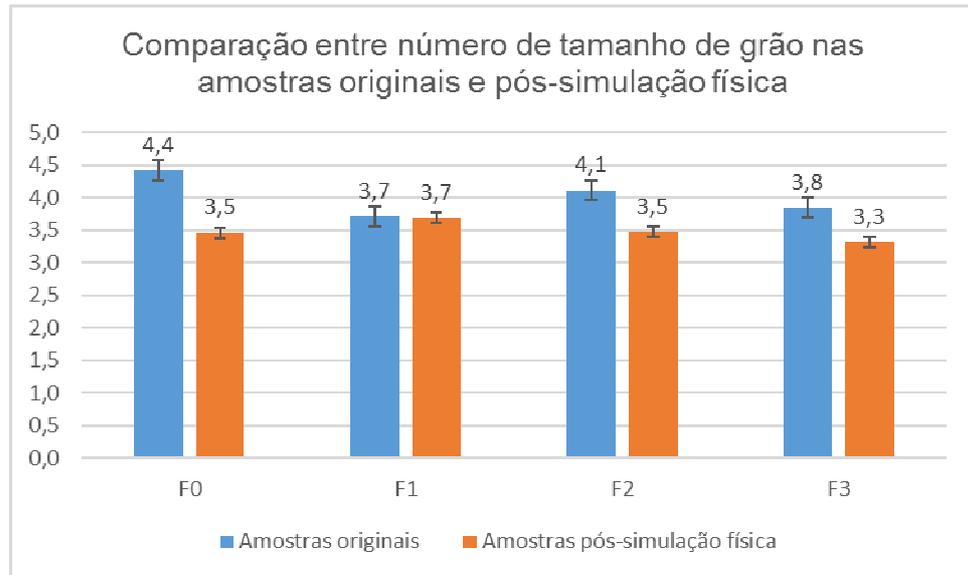
As análises realizadas apresentaram tamanho de grão médio 3 para as formulações F0, F2 e F3 e 4 para a amostra F1 na ASTM. Comparativamente aos resultados de tamanho de grão para as amostras originais, observam-se menores valores médios para essa propriedade em todas as amostras, exceto para a amostra F1.

Segundo a norma ASTM-E112, maior número médio de tamanho de grão representa menor diâmetro do grão. De maneira geral, isso indica que o ciclo de

temperaturas provocou aumento de tamanho de grão para todas as amostras, exceto para F1.

A Figura 35 apresenta o comparativo entre o número de grão médio medido para as amostras originais e pós-simulação física.

Figura 35 - Comparativo entre número de tamanho de grão nas amostras originais e pós-simulação física

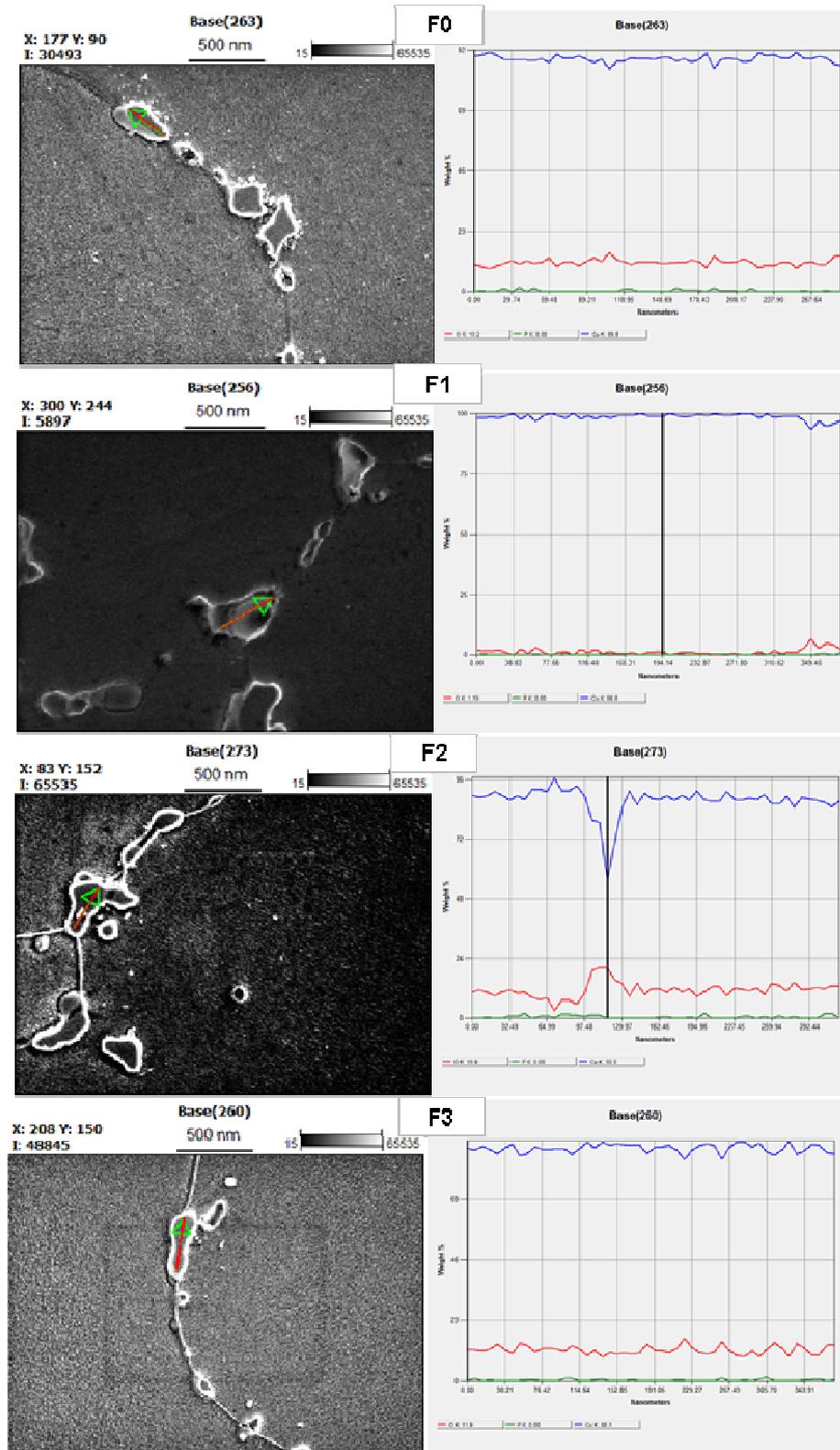


4.5. Microscopia Eletrônica por Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A análise por MEV-EDS foi realizada nas amostras originais e indicou que o fósforo se faz presente na estrutura do metal fundido de maneira distribuída, não havendo rigorosamente uma distribuição preferencial do elemento na matriz ou inclusões de óxidos.

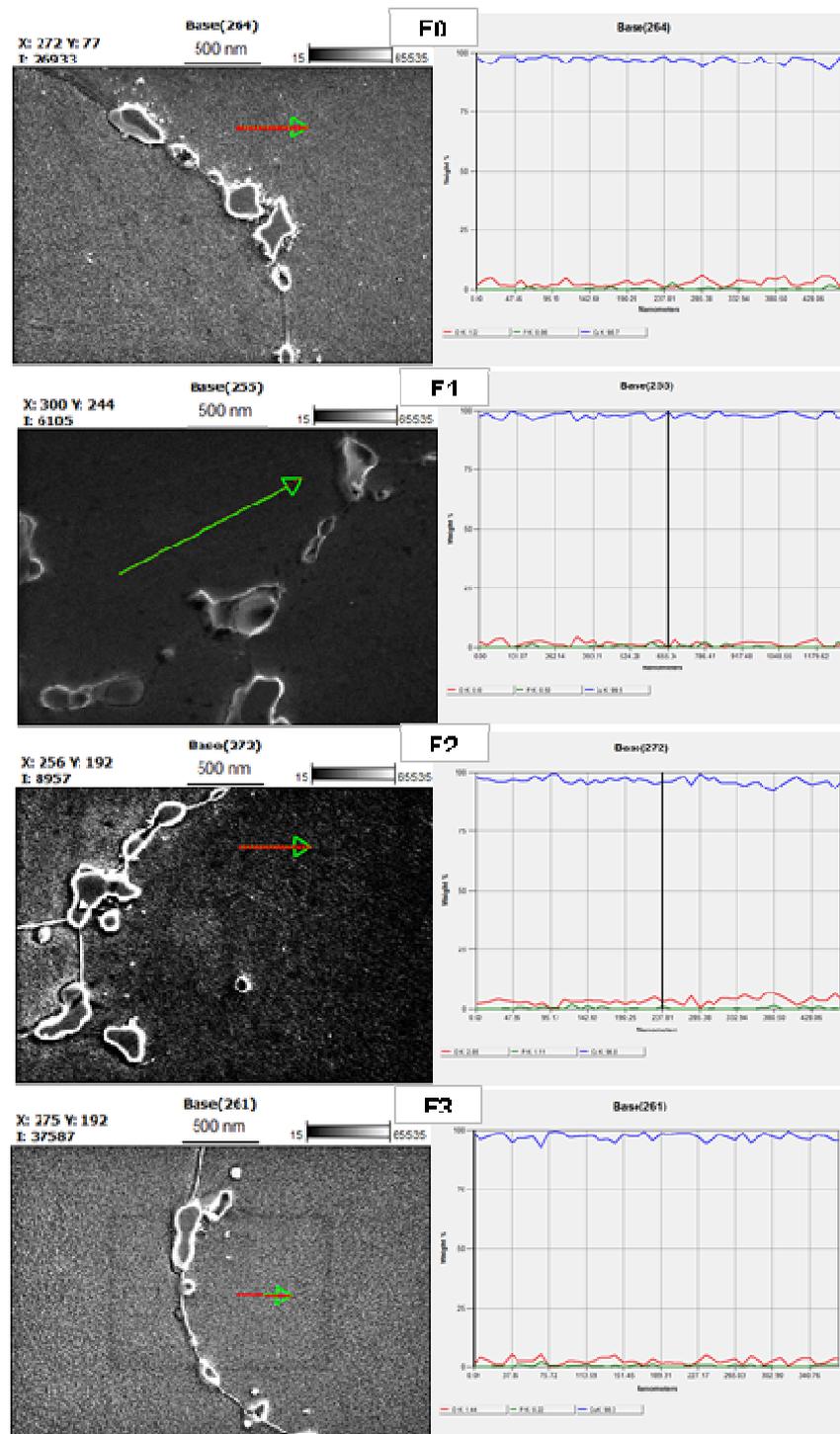
A Figura 36 apresenta composição química qualitativa dos elementos cobre, óxido e fósforo do interior da porção identificada na estrutura como sendo possivelmente algum precipitado óxido, em virtude dos teores mais elevados de oxigênio presentes, como em F0, F2 e F3.

Figura 36 - Micrografia utilizando MEV-EDS para cada formulação estudada. Aumento de 430X



A Figura 37 apresenta composição química qualitativa dos elementos cobre, óxido e fósforo do interior da matriz. Comparativamente à composição exibida nas micrografias da Figura 36, há presença de menores teores de oxigênio.

Figura 37 - Micrografia utilizando MEV-EDS na matriz para cada formulação estudada. Aumento de 430X



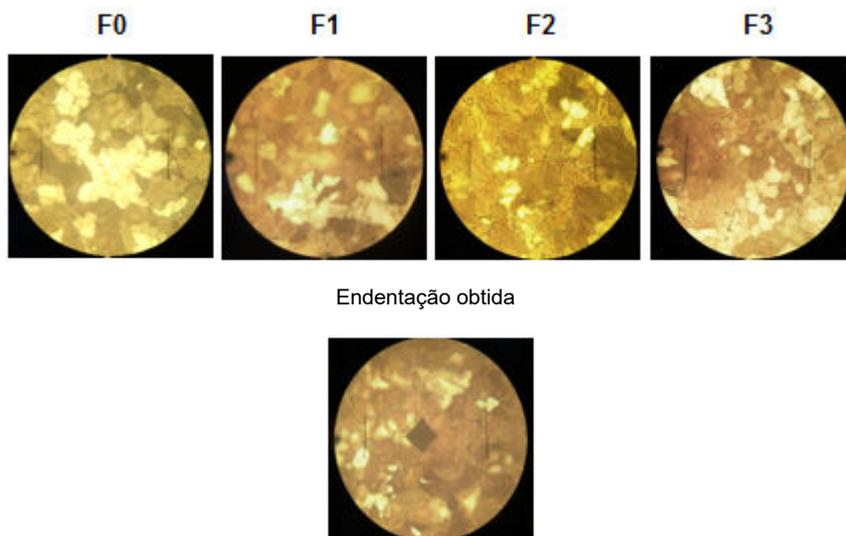
4.6. Medição de dureza

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers nas amostras originais e pós-simulação física de ciclo térmico, cujos resultados estão sumarizados nas seções a seguir.

4.6.1. Amostra original

A Figura 38 exibe a microestrutura visualizada no ensaio de microdureza para cada amostra estudada de 2 cm X 2 cm, obtida com lente de aumento de 10X e exemplo de endentação obtida.

Figura 38 - Microestrutura visualizada no ensaio de microdureza para cada amostra estudada e exemplo de endentação obtida



As Figuras 40, 41, 42 e 43 mostram graficamente a variação da microdureza Vickers de acordo com a localização dos pontos em linha das endentações realizadas para as amostras F0, F1, F2 e F3. De maneira esquemática, as medições serão apresentadas conforme distribuição em linhas horizontais exibida na Figura 39, em que é possível verificar cinco pontos de perfuração realizados em cada alinhamento horizontal, que serão denominadas respectivamente Linha horizontal 1 (LH1), Linha horizontal 2 (LH2) e Linha horizontal 3 (LH3).

Figura 39 - Esquema com a distribuição das endentações em linhas horizontais

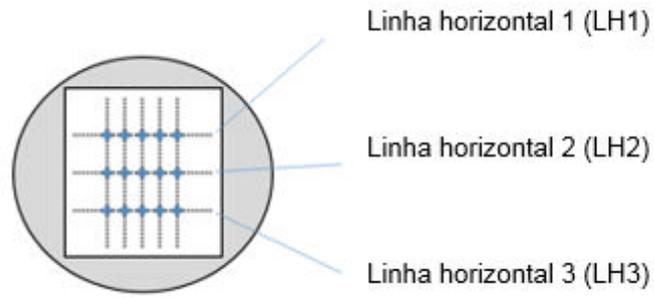


Figura 40 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F0 em relação a localização das endentações

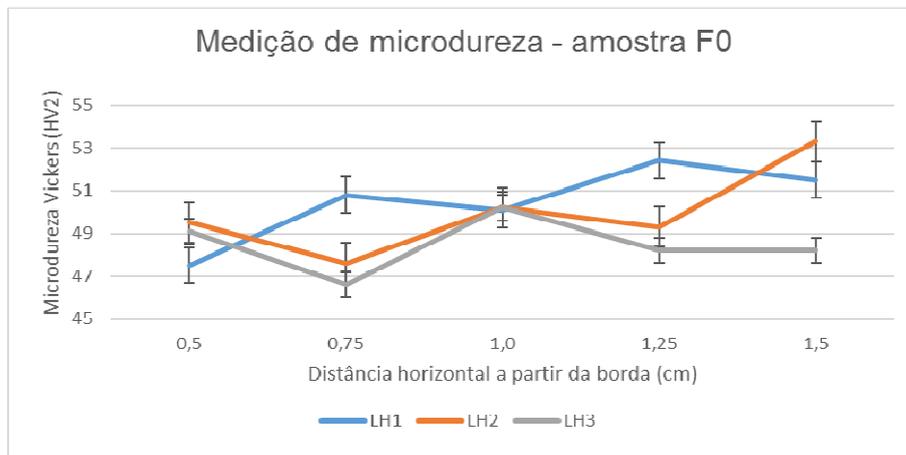


Figura 41 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F1 em relação a localização das endentações

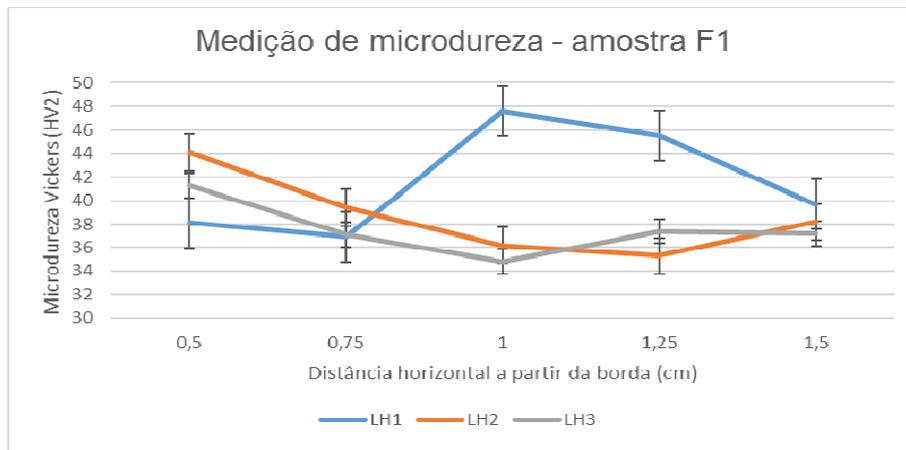


Figura 42 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F2 em relação a localização das endentações

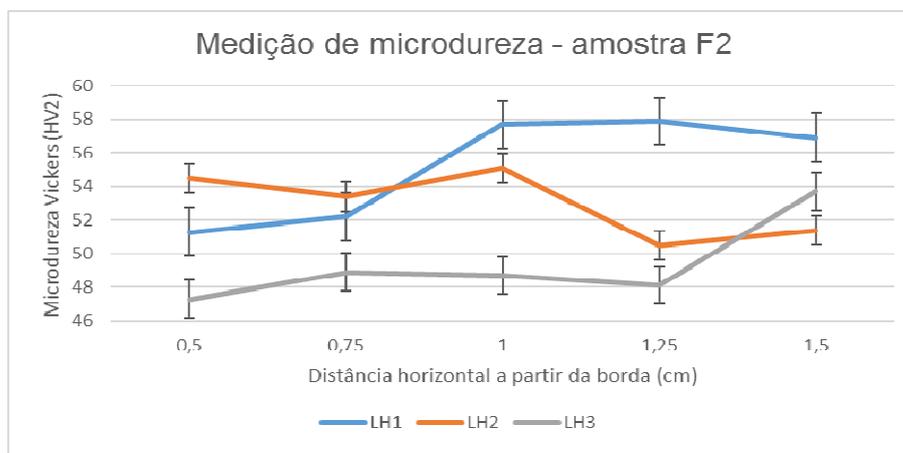
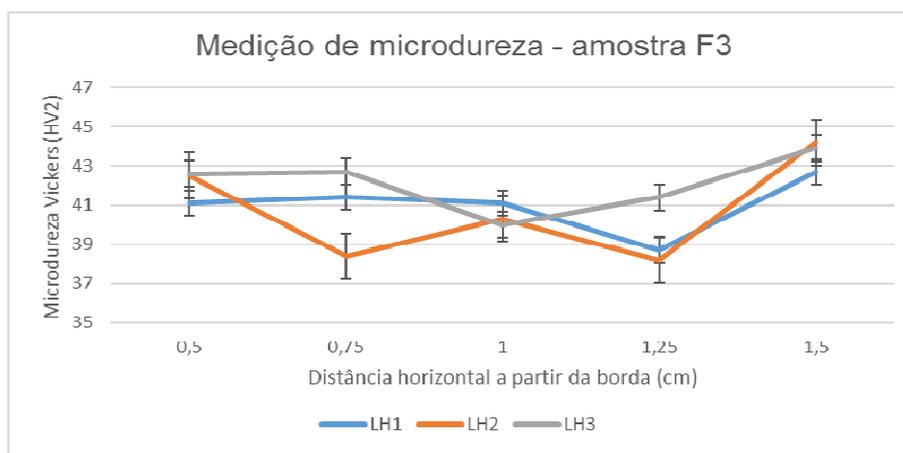


Figura 43 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F3 em relação a localização das endentações



A microdureza Vickers média por conjunto de medições realizadas horizontalmente e média dos dados obtidos por amostra podem ser visualizados respectivamente nas Figuras 44 e 45.

Figura 44 - Microdureza Vickers média por formulação, determinada utilizando os dados das medições realizadas no alinhamento horizontal

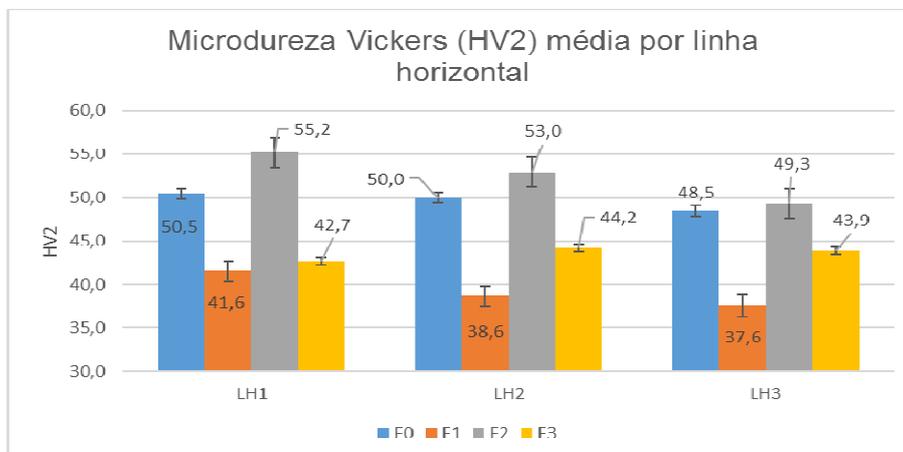
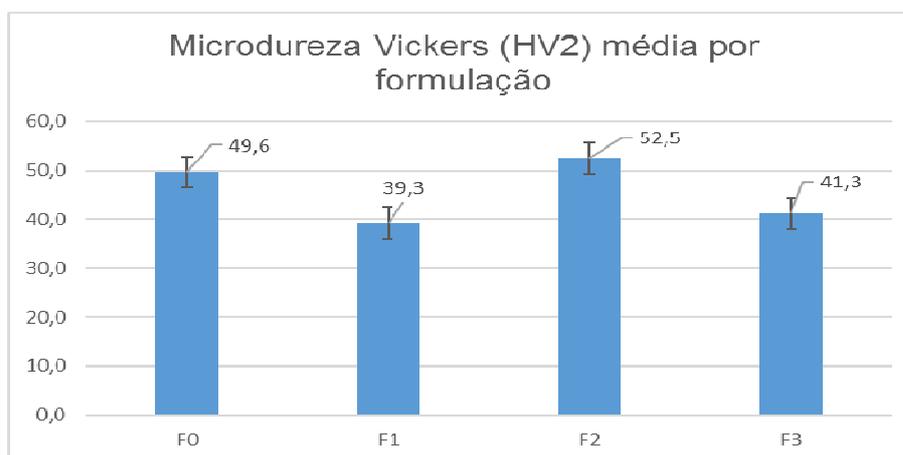


Figura 45 - Microdureza Vickers média por formulação



Os maiores valores de microdureza foram obtidos para a amostra com 0,2% de adição de Cu-P, que apresentou 52,5 HV2 em média, enquanto o menor valor obtido para a formulação que continha 0,1%, com 39,3 HV2. Ao elevar a dosagem de Cu-P em 0,1%, houve decréscimo de microdureza em F1 e F3, enquanto houve aumento dessa propriedade para a amostra F2. A interpretação dos dados nos sugere que a adição de desoxidante não tem influência direta na microdureza, uma vez que ao elevar o uso de Cu-P em 0,1% não houve aumento gradativo para essa propriedade nas formulações testadas.

A análise da microdureza em função do posicionamento dos pontos em linhas nos mostra que não há variação direta entre a microdureza medida com a localização das endentações realizadas.

4.6.2. Amostra pós-simulação física

As Figuras 47, 48, 49 e 50 mostram graficamente a variação da microdureza Vickers de acordo com a localização dos pontos de endentação para as amostras F0, F1, F2 e F3. De maneira esquemática, as medições são mostradas conforme distribuição em linhas horizontais da Figura 46, em que é possível verificar cinco pontos de perfuração realizados em cada alinhamento horizontal, que serão denominadas respectivamente Linha horizontal 1 (LH1), Linha horizontal 2 (LH2) e Linha horizontal 3 (LH3).

Figura 46 - Esquema com a distribuição das endentações em linhas horizontais para amostra após simulação física

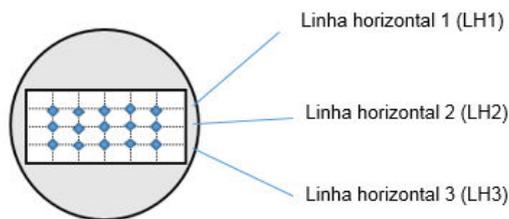


Figura 47 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F0, pós-simulação física, em relação a localização das endentações

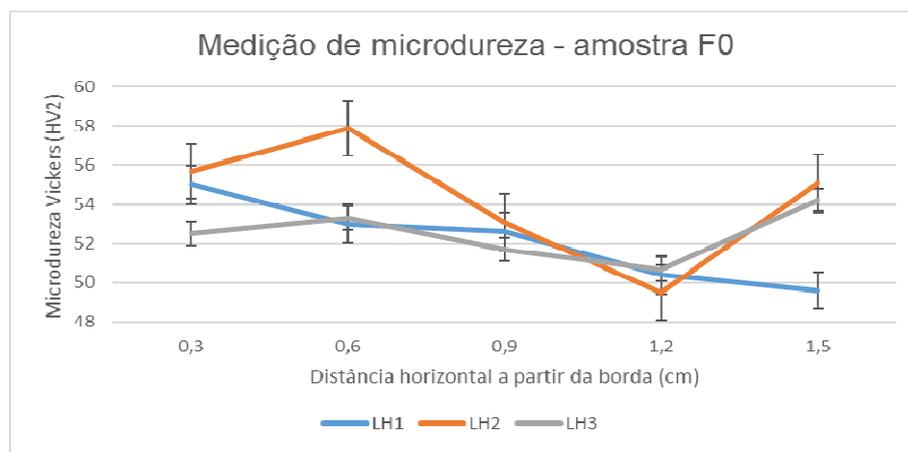


Figura 48 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F1, pós-simulação física, em relação a localização das endentações

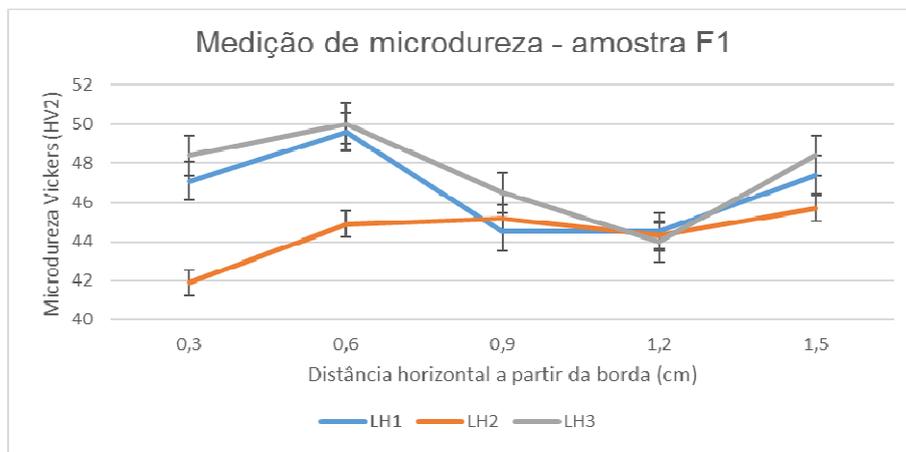


Figura 49 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F2, pós-simulação física, em relação a localização das endentações

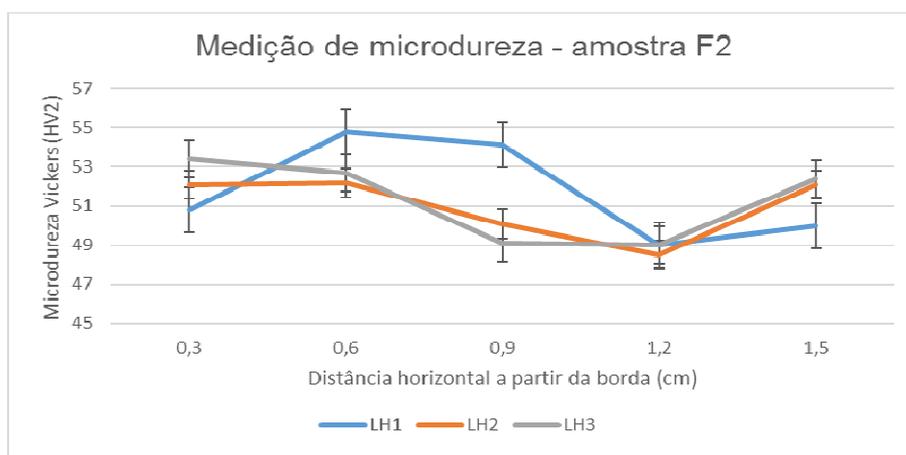
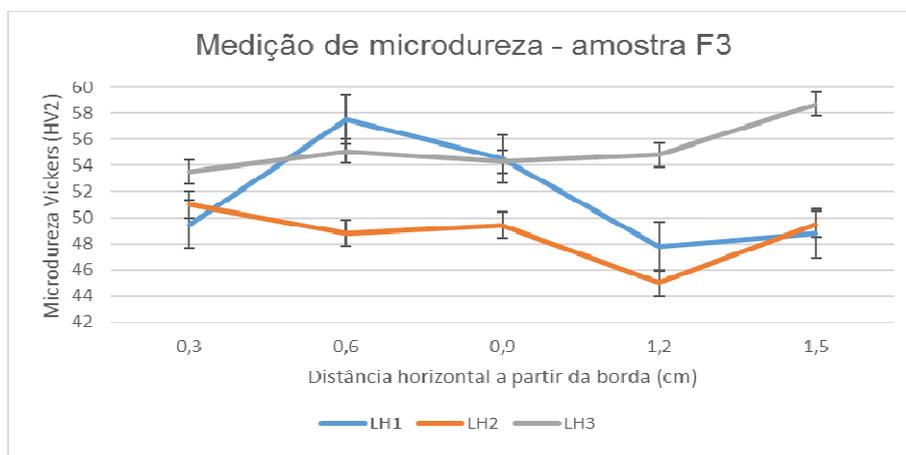


Figura 50 - Resultados de microdureza Vickers na amostra F0, pós-simulação física, em relação a localização das endentações



A microdureza Vickers média por conjunto de medições realizadas horizontalmente e média dos dados obtidos por amostra podem ser visualizados respectivamente nas figuras 51 e 52.

Figura 51 - Microdureza Vickers média por formulação nas amostras pós-simulação física, determinada utilizando os dados das medições realizadas no alinhamento horizontal

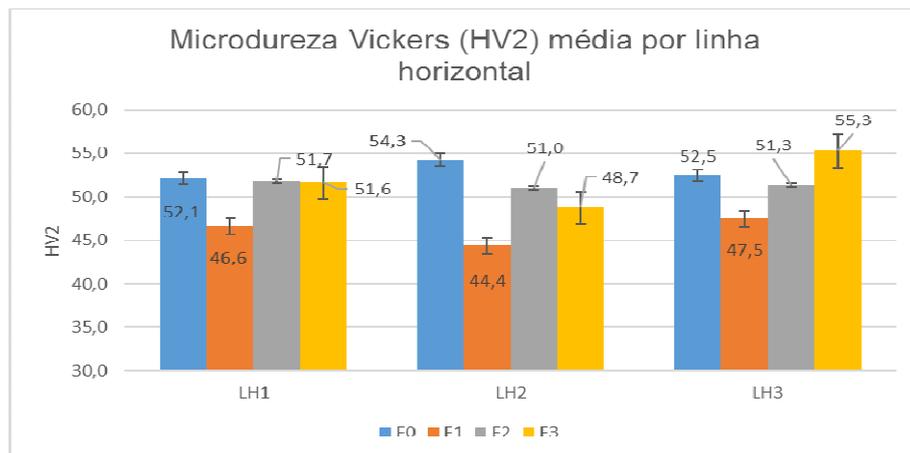
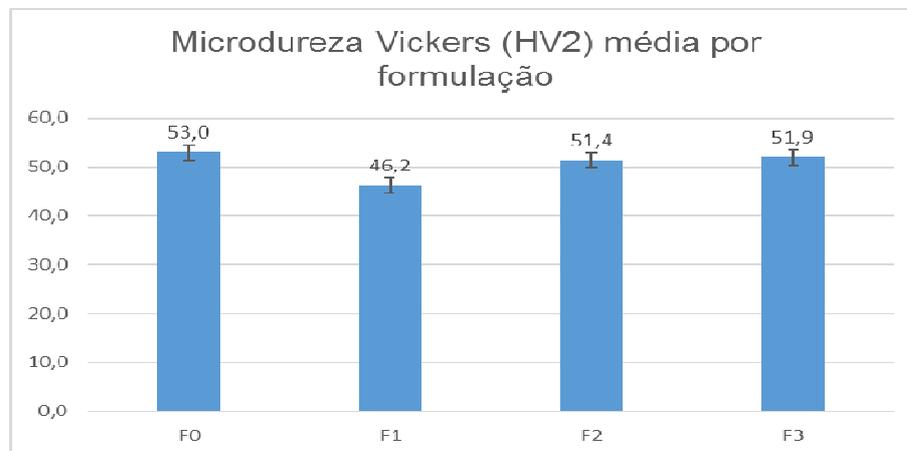


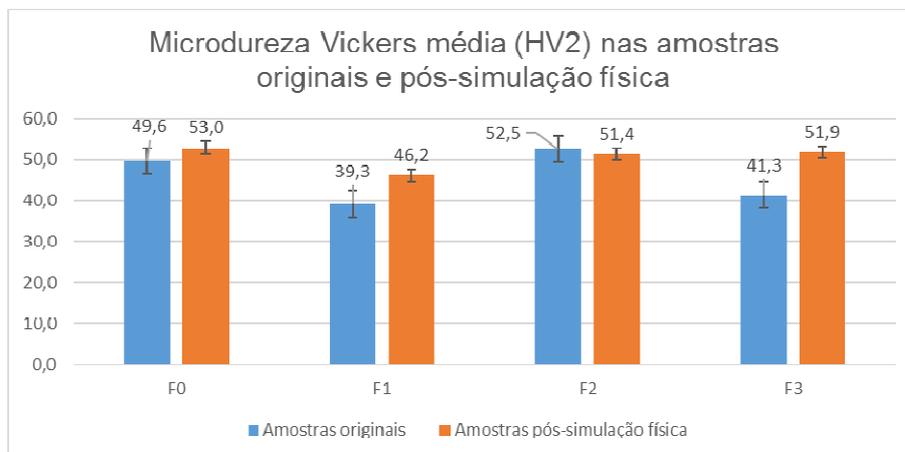
Figura 52 - Microdureza Vickers média por formulação



De maneira semelhante às amostras originais, a formulação F1 pós-simulação física apresentou menores valores de dureza média.

A Figura 53 apresenta os resultados de Microdureza Vickers (HV2) média obtida para as amostras originais e pós-simulação física, para cada formulação.

Figura 53 - Resultados de Microdureza Vickers média obtidos para as amostras originais e pós-simulação física



A interpretação dos resultados da Figura 53 nos permite afirmar que houve aumento na dureza medida para todas as formulações após ensaio de simulação na *Gleeble* em relação as amostras originais, exceto para a formulação F2.

4.7. Radiografia

As radiografias realizadas nos corpos de prova não identificaram presença de defeitos internos nas amostras, a exceção da formulação F0 que apresentou porosidade na porção central. Embora o ensaio tenha sido realizado em uma amostra de cada formulação, esse resultado confirma a abordagem de Davis *et al.* (2001), que afirma que o uso de desoxidante é realizado a fim de minimizar a formação de óxido cuproso e geração de porosidade. As Figuras 54, 55, 56 e 57 apresentam as imagens obtidas no ensaio respectivamente para as formulações F0, F1, F2 e F3, efetuadas longitudinalmente.

Figura 54 - Imagem do ensaio de radiografia no corpo de prova, formulação F0



Figura 55 - Imagem do ensaio de radiografia no corpo de prova, formulação F1



Figura 56 - Imagem do ensaio de radiografia no corpo de prova, formulação F2

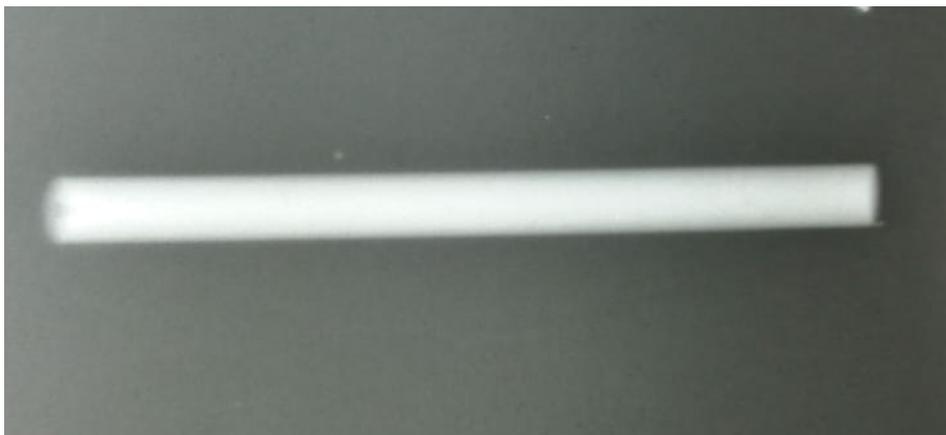


Figura 57 - Imagem do ensaio de radiografia no corpo de prova, formulação F3



4.8. Aspecto econômico

A prática comum de colocação dos moldes na Roda de Moldagem da indústria onde esse estudo foi realizado é mais característica do cenário de teste M1, em que os moldes são trocados com base na necessidade de substituição dos moldes defeituosos e sua substituição não acontece rigorosamente de maneira simultânea. Entretanto, conforme discutido em 4.1, o comparativo de testes de vida útil nas formulações testadas F0, F1, F2 e F3 através de ANOVA comprovou não haver diferença entre as médias obtidas no teste industrial; a ausência de relação entre vida útil e dosagem de Cu-P invalida a utilização de desoxidante no processo industrial de produção de moldes de anodos com o objetivo de aumento de durabilidade dos moldes.

A taxa atual de adição de desoxidante nesta empresa é de 0,2% de Cu-P. Considerando o custo de referência do Cu-P utilizado de R\$ 32,00/kg e a aplicação da vida útil média obtida no módulo M1 para a adição de 0,2% e considerando que com os testes obtidos não ficou evidenciado efeito da utilização de desoxidante com aumento da vida útil dos moldes, seu uso não é justificado. Sendo assim, calcula-se como economia estimada, por não se utilizar Cu-P, o valor de R\$ 176.000,00 reais por ano.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta seção são descritos de maneira sintética os principais resultados encontrados na pesquisa.

Os resultados de vida útil dos moldes obtidos através dos testes industriais sugerem que não há uma relação direta evidenciada entre aumento de durabilidade dos moldes com a elevação de adição de desoxidante na fabricação das peças nas formulações estudadas, considerando-se os critérios e procedimentos atuais para descarte de moldes empregados na empresa pirometalúrgica universo deste estudo. Com isso, recomenda-se suspender a utilização de desoxidante tal como praticado atualmente durante fabricação de moldes, realizando o acompanhamento dos resultados obtidos e comparação periódica com os dados obtidos neste estudo.

O aspecto econômico do uso do desoxidante segundo a prática atual na indústria em questão, que é de 0,2% de adição de Cu-P, indica que o custo despendido com esse insumo não é justificável, uma vez que nesse estudo não houve comprovação de que a utilização de desoxidante na proporção adotada resulte em maior durabilidade dos moldes.

Nos moldes fabricados, observou-se aumento de diversidade de defeitos superficiais à medida em que se realizava incremento na adição de desoxidante, o que sugere relação com a formação de escória na superfície da peça. Foram identificados defeitos tipo porosidades em todas as formulações, marcas de fluxo nas formulações F1 e F2, camadas sobrepostas nas formulações F2 e F3 e defeito tipo buraco na formulação F3. Os moldes com adição de 0,3% apresentaram pior qualidade superficial.

Sobre a produtividade dos moldes testados e sua relação com a vida útil, não é possível afirmar que existe relação entre maior durabilidade e menor produtividade dos moldes, conforme constatado por Edens e Hannemann nos testes realizados na Norddeutsche Affinerie.

Os ensaios de radiografias efetuadas nos corpos de prova evidenciaram presença de porosidade interna na formulação F0, a qual era isenta de desoxidante. Tal resultado condiz com dados da literatura, que ressalta a utilização de desoxidante para minimização de defeitos internos e porosidades em peças fundidas de cobre.

Não foram verificadas diferenças pronunciadas na microestrutura das amostras originais em cada uma das formulações testadas. As imagens obtidas na análise por MEV-EDS sugerem distribuição de óxidos ao longo da matriz e inclusões distribuídas preferencialmente nos contornos de grão, com elevado teor de oxigênio. Traços de fósforo foram encontrados distribuídos ao longo da estrutura, não concentrados em regiões preferenciais.

A variação do uso de Cu-P não causou efeito direto no número de tamanho do grão médio para as amostras originais e após simulação física. O diâmetro do grão não apresentou variação direta com o aumento do uso de desoxidante. Com isso, é possível afirmar que a adição de cobre fosforoso não afeta o tamanho de grão dos moldes.

Em relação à microdureza, é possível afirmar que o uso de desoxidante não apresenta influência sobre essa propriedade. Ao realizar incremento do uso de cobre fosforoso para fabricação dos moldes não foi observado aumento ou redução direta na microdureza dos materiais fabricados em cada uma das formulações.

As amostras pós-simulação física apresentaram aumento do diâmetro de grão médio causado pelo crescimento de grão efetuado sob ação do ciclo térmico para todas as formulações, exceto para F1. Em relação ao efeito na microdureza, as amostras pós-simulação física apresentaram aumento de microdureza em relação as amostras originais, exceto para a formulação F2.

5.1. Limitações do estudo

Diante dos resultados atingidos e evolução da investigação no tema, podem ser destacados como limitação do estudo o fato de que a simulação física de ciclo térmico é baseada em efeito Joule enquanto o ciclo real se dá por transferência de calor por radiação e, principalmente, por condução. Processos mais complexos de erosão e interações a nível microestrutural dos elementos constituintes dos moldes que ocorrem na superfície de contato entre o metal líquido e o molde, e que podem afetar a vida útil do molde, não foram simulados em ambiente laboratorial.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Sugerem-se como temas para trabalhos futuros a repetição de testes e investigação da influência do uso de desoxidante em moldes numa faixa mais elevada, a fim de evidenciar de maneira mais pronunciada diferenças na microestrutura e nas propriedades dos moldes produzidos, como por exemplo, utilizar taxas de variação de 1% ou maiores.

Para próximos trabalhos, recomenda-se estabelecer uma variável de acompanhamento de efeito na qualidade do molde e também no anodo produzido, a fim de acrescentar ao critério de descarte pela produção o critério de qualidade do produto e do molde, com o intuito de minimizar a possibilidade de subjetividade e fator pessoal na avaliação de necessidade de substituição dos moldes.

Além disso, sugere-se a medição de condutividade térmica e elétrica das amostras de cada formulação a fim de verificar o efeito da adição de desoxidante.

REFERÊNCIAS

- AKSOY, M.; KUZUCU, V.; TURHAN, H. A note on the effect of phosphorus on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 124, n. 1-2, p. 113-119, 2002.
- STANDARD, A. S. T. M. E112-13. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**, ASTM International, 2013.
- BLECHTA, V; ROBERTI, R. An update on Inco's use of the double cavity mold technology for warpage control. In **Copper 91-Cobre 91 Proceedings of the Second International Conference, Vol. III Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper**, ed. Cooper, W.C., Kemp, D.J., Lagos, G.E. and Tan, K.G., Pergamon Press, New York, NY, 609 613, 1991.
- BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2017. Disponível em <https://www.mineralsuk.com>. Acesso em 10 Abr. 2019.
- BONOLLO, F. *et al.* Gravity and low pressure die casting of aluminium alloys: a technical and economical benchmark. **La metallurgia italiana**, n. 6, 2005.
- BUTLER, W. *et al.* Die Casting (Permanent Mold). 2016.
- CABRAL, R. **Avaliação das condições de transferência de calor na simulação do ciclo de recozimento contínuo na Gleeble**. 2007. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.
- CALLISTER, W. *et al.* **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- CASOTTI, B.; BEL FILHO, E.; CASTRO, P. Indústria de fundição: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, n. 33, mar. 2011, p. 121-162, 2011.
- CIMINELLI, V. Hidrometalurgia, 2007. Disponível em: <<http://www.mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1288/1/Tend%C3%AAnciasParte2.4.pdf>>. Acesso em 25 Mai. 2018
- COLLINI, L. **Copper Alloys: Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes**. BoD–Books on Demand, 2012.
- DAVENPORT, W. *et al.* **Extractive metallurgy of copper**. Elsevier, 2002.
- DAVIS, J. *et al.* **Copper and copper alloys**. ASM international, 2001.
- DEVIA, M. *et al.* Copper smelting and converting: past and present Chilean developments. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 128, n. 1-2, p. 108-116, 2019.
- DUROWOJU, M. O.; BABATUNDE, I. A. The Effect of Varying the Composition of Phosphorus on the Microstructure and Mechanical Properties of Tin-Bronze

Alloys. **International Journal of Modern Engineering Research**, v. 3, p. 1801-1804, 2013.

EDENS, T.; HANNEMANN, D. New casting moulds for anode copper. **Converter and Fire Refining Practices, TMS**, p. 159-165, 2005.

FERGUSON, D. *et al.* A look at physical simulation of metallurgical processes, past, present and future. **Materials Science and Engineering: A**, v. 499, n. 1-2, p. 329-332, 2009.

FERREIRA, J. **Tecnologia da fundição**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1999.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Editora da UNICAMP, 2007.

GLÖSER, S.; SOULIER, M.; TERCERO ESPINOZA, L. Dynamic analysis of global copper flows. Global stocks, postconsumer material flows, recycling indicators, and uncertainty evaluation. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 12, p. 6564-6572, 2013.

GOYAL, P.; THEMELIS, N.; ZANCHUK, W. Gaseous refining of anode copper. **JOM**, v. 34, n. 12, p. 22-28, 1982.

HABASHI, F. **Principles of extractive metallurgy**. Routledge, 2017.

HAKAKARI, H.; PARIANI, R. Study of operational factors affecting copper anode quality. **Proceedings of COPPER 95-COBRE 95 International Conference, Vol.III**, The Metallurgical Society of CIM, p. 165 – 174, 1995.

HAWKER, W. *et al.* The synergistic copper process concept. **Mineral processing and extractive metallurgy**, v. 127, n. 4, p. 210-220, 2018.

INTERNATIONAL COPPER ASSOCIATION, 2015. Disponível em <<https://copperalliance.org/>>. Acesso em 17 Jun. 2018.

INTERNATIONAL COPPER STUDY GROUP, 2017. **The World Copper Factbook, 2017**. Disponível em <<https://www.icsg.org>>. Acesso em 17 Jun. 2018.

JESSOP, N.; WARD-THOMPSON, D. A far-infrared survey of molecular cloud cores. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 311, n. 1, p. 63-74, 2000.

KISSLING, R.; WALLACE, J. Gases in Copper Base Alloys, Foundry, 1963.

LAMPMAN, S. Casting design and performance. **ASM International**, p. 165, 2009.

MALLICK, P. **Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles**. Elsevier, 2010.

MANDZIEJ, Stan T. Physical simulation of metallurgical processes. **Materials and technology**, v. 44, n. 3, p. 105-119, 2010.

MANICKAM, R. Back propagation neural network for prediction of some shell moulding parameters. **Periodica Polytechnica Mechanical Engineering**, v. 60, n. 4, p. 203-208, 2016.

MONROY, A. *et al.* Analysis of the deoxidation process of copper using an electrochemical cell. **Steel Research International**, v. 77, n. 2, p. 97-102, 2006.

MOSKALYK, R.; ALFANTAZI, A. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 10, p. 893-919, 2003.

OLIVEIRA, K. *et al.* Estudo da extração de cobre utilizando contactores com membranas como alternativa ao processo convencional de extração por solvente. 2013.

RAJKOLHE, R.; KHAN, J. G. Defects, causes and their remedies in casting process: A review. **International Journal of Research in Advent Technology**, v. 2, n. 3, p. 375-383, 2014.

RICCARDI, J.; PARK, A. Aluminum diffusion protection for copper anode molds. In **Copper 99-Cobre 99 Proceedings of the Fourth International Conference**, Vol. III Refining and Electrowinning of Copper, 1999.

RODRIGUES, A. *et al.*, 2017, Cobre. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: http://www.sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3982.pdf> Acesso em 19 fev.2019.

SOUZA, R. Otimização de parâmetros mecânicos e microestruturais dos moldes em areia de sílica ligados quimicamente pelo processo de cura a frio em fundição de aço. 2015.

WALLIS, T., CHLUMSKY, G. Economic considerations is SX / EW operations. **Copper leaching, solvent extraction, and electrowinning technology**, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, vol. 2, pp. 89-91, 1999.

WENZL, Christine. **Structure and casting technology of anodes in copper metallurgy**. 2008.

ZHU, A. *et al.* Hot deformation behavior of novel imitation-gold copper alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 5, p. 1349-1355, 2013.