

OBTENÇÃO DE COBALTO METÁLICO POR PLASMA FRIO DE HIDROGÊNIO*

Maria Cristina Yukiko Nakayama¹
Edemir Carlos Camargo de Menezes²
Ramiro Conceição Nascimento³
Estéfano Aparecido Vieira³
Adonias Ribeiro Franco Júnior³

Resumo

Este trabalho estuda a obtenção do cobalto metálico a partir da redução de pós de óxido de cobalto (Co_3O_4) usando como agentes redutores o plasma frio de hidrogênio e o gás de hidrogênio. A redução a plasma foi realizada sob tensão de 540 V e largura do pulso na faixa de 140-170 μs , e da mesma forma que na redução a gás foram usadas as seguintes condições: fluxo de 300 cm^3/min de hidrogênio, pressão de 530 Pa, temperaturas de 250°, 300°C, 350°C e 380°C e tempos de 10 a 120 min. Os resultados mostraram que o processo de redução ocorre em duas etapas: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$. Na parte mais externa das partículas parcialmente reduzidas verificou-se a presença de altas concentrações de cobalto e no centro das mesmas, altas concentrações de oxigênio, o que indica que a redução se dá da superfície para o núcleo. Constatou-se que em 300°C após 120 min é possível obter frações de metal reduzido aproximadas de 0,93 quando é utilizado o plasma frio de hidrogênio, enquanto o gás permite obter frações de apenas 0,3. A energia de ativação para a redução por plasma de hidrogênio é de 35,38 kJ/mol, ao passo que a associada ao gás de hidrogênio é de 90,79 kJ/mol.

Palavras-chave: Redução; Plasma frio e gás de hidrogênio; Óxido de cobalto; Energia de ativação.

REDUCTION OF COBALT OXIDE BY HYDROGEN COLD PLASMA

Abstract

This work deals with studies on the obtaining of metallic cobalt from the cobalt oxide powders (Co_3O_4) using hydrogen gas and hydrogen plasma as reducing agents. Both reduction experiments were performed under the same reference conditions: hydrogen flow-rates of 300 cm^3/min , pressure of 532 Pa, temperatures of 250°C, 300°C, 350°C and 380°C and reduction times from 30 to 120 min. Particularly, the plasma reduction experiments were conducted with a BIAS voltage of 540 V and cycle duties at the range of 140 to 170 μs . It was verified that the powder particles are transformed into two steps: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$. High cobalt concentrations were found in the outer regions of partially reduced particles, whereas high oxygen concentrations in the core, suggesting that the reduction process takes place from the surface particle. At higher temperatures, the reduction mechanism seems to be controlled by diffusion, while at lower temperatures chemical reactions were dominant. The apparent activation energy experimentally established for the reduction of Co_3O_4 particles was about 35.38 kJ/mol when using the hydrogen plasma, whilst a value of about 90.79 kJ/mol was found when using the hydrogen gas.

Keywords: Reduction; Hydrogen; Cold plasma; Cobalt oxide; Activation energy.

- ¹ Engenheira química, mestre em engenharia metalúrgica e de materiais, membro da ABM, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Propemm – IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil.
- ² Engenheiro elétrico, membro da ABM, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Propemm – IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil.
- ³ Engenheiro metalurgista, doutor em engenharia metalúrgica; membro da ABM; professor doutor do Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Propemm – IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, novas rotas de obtenção de metais vêm sendo pesquisadas e desenvolvidas em decorrência das legislações ambientais cada vez mais rígidas e da crescente preocupação em minimizar as emissões de gases do efeito estufa. Entre os principais métodos de redução de óxidos, podem ser citados: redução carbotérmica a vácuo, redução eletroquímica direta de óxidos refratários (processo Cambridge), redução metalotérmica, moagem de alta energia (mechanical alloying) e redução direta de óxidos usando como agente redutor o hidrogênio [1-4].

O cobalto pode ser obtido como produto secundário de extração do níquel através do processo Caron desenvolvido pela Cia Níquel Tocantins-Vorantim [5]. Nesse processo estão envolvidas várias etapas que começam com a conversão do minério laterítico em carbonato de cobalto através de lixiviação amoniacal (processo hidrometalúrgico), passando por eletrólise (processo eletrometalúrgico) e terminando com a fusão para obtenção dos lingotes (processo pirometalúrgico). O metal é estrategicamente importante em razão da diversidade de aplicações, entre as quais podem ser citadas: ligas odontológicas, revestimentos de alto desempenho tribológico e superligas aplicadas em temperaturas de até 1100°C sem que ocorram perdas das propriedades ferromagnéticas.

Uma rota alternativa aos processos de lixiviação amoniacal e de eletrólise é a redução direta do óxido de cobalto via o agente redutor metano (CH_4). Khoshandam e colaboradores [6] em experimentos realizados entre 800 e 950°C obtiveram altas taxas de redução, fornecendo um valor de 155,9 kJ/mol para a energia de ativação aparente da reação de redução (E_a). Esse processo, por um lado, tem como desvantagem a geração de dióxido de carbono (CO_2), gás que contribui para o agravamento do efeito estufa. A redução de óxidos via gás de hidrogênio se constitui em uma alternativa bem atraente, já que não há a geração de gases do efeito estufa e o subproduto resultante é o vapor d'água.

Turkdogan e coautores [7,8], em uma série de artigos publicados no início da década de 1970, afirmam que o hidrogênio num futuro próximo poderia ser utilizado na produção em larga escala de ferro esponja. No entanto, até os dias de hoje o alto custo do gás, que pode ser produzido pela reforma de hidrocarbonetos ou por hidrólise [9], tem inviabilizado o desenvolvimento industrial de processos de redução baseados no seu uso. Bustnes e colaboradores [10] apresentam resultados de energia de ativação de 54,3kJ/mol para a redução do óxido de cobalto pelo hidrogênio gasoso (H_2), em temperaturas de 360 a 564°C. Lin e Chen [11] mostram que a cinética de redução do óxido de cobalto pelo gás de hidrogênio é relativamente alta para temperaturas em torno de 550°C. Isso indica que a cinética de redução do óxido de cobalto em baixas temperaturas via hidrogênio gasoso é muito mais rápida que a do mesmo óxido pelo metano.

Alguns trabalhos experimentais mostram que o plasma frio de hidrogênio é um poderoso agente redutor dos óxidos de tungstênio [12], estanho [13], ferro [14,15], e cobre [16,17]. Zhang e coautores [17] verificaram que na temperatura de 200°C, após 60 min, é possível a obtenção de cerca de 100% de cobre metálico a partir do CuO , ao passo que nas mesmas condições, a redução do

CuO não ocorre se utilizado como agente redutor o gás de hidrogênio. Mais recentemente, Rajput e colaboradores⁽¹⁴⁾ mostram que em temperaturas tão baixas como 300°C é possível a obtenção do ferro metálico quando se utiliza como agente redutor o plasma frio de hidrogênio. Os experimentos de Rajput e coautores indicam que a redução a gás é cineticamente comparável à redução a plasma somente a partir de temperaturas acima de 800°C. Ainda não foi publicado trabalho sobre a redução do óxido de cobalto (Co₃O₄) usando o plasma frio de hidrogênio como agente redutor. Isso motivou o presente estudo que analisa a possibilidade de obtenção do cobalto metálico entre 250 e 380°C. Em termos de energia de ativação, é feita uma comparação da cinética de redução do referido óxido usando como agente redutor o plasma de hidrogênio e o gás de hidrogênio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Óxido de Cobalto

Foi utilizado neste estudo pós de óxido de cobalto (Co₃O₄) fornecidos pela empresa JB Química, São Paulo-SP. De acordo com esse fabricante, os pós possuíam granulometria igual ou inferior a 325# e grau de pureza de 99,0%. É importante ressaltar que o gás hidrogênio utilizado nos experimentos de redução, fornecido pela White Martins, possui grau de pureza de 99,999%.

2.2 Experimentos de Redução

Tanto os experimentos de redução a gás quanto a plasma foram realizados em reator a plasma pulsado DC modelo Thor NP da marca SDS, pertencente ao Laboratório de Redução do IFES, campus Vitória. A câmara cilíndrica é de aço inoxidável austenítico AISI 304, com dimensões de 500 mm de diâmetro e 750 mm de altura. Foi usado 100% de hidrogênio, fluxo de 300 cm³/min, pressão de 530 Pa, por tempos de 30 min e em temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C e 380°C.

O equipamento consta de um sistema de aquecimento externo que permitiu o aquecimento das amostras até a temperatura de trabalho. O catodo, sobre o qual foram colocadas as amostras de pó utilizadas nos experimentos de redução, se situa na parte central do reator, Figura 1. No caso dos experimentos a gás, uma vez atingida à temperatura de trabalho, não se acionava a fonte de tensão de geração do plasma. No caso dos experimentos a plasma, o sistema de catodo quente permitiu eliminar o uso do plasma de nitrogênio ou argônio para o aquecimento das amostras até a temperatura de trabalho, o que minimizou a contaminação da atmosfera de redução. Uma vez atingida a temperatura de trabalho, acionava-se o plasma iniciando a contagem do tempo estipulado para o experimento de redução.

Para os experimentos de redução, as amostras de óxido de cobalto foram colocadas em 5 cadinhos feitos de aço inoxidável 316L, de 30 mm de diâmetro por 3 mm de altura. Em cada um dos cadinhos, foram colocados cerca de 200mg de óxido cobalto (Co₃O₄), totalizando 1.000 mg. Para isso, foi usada uma balança semi-analítica de alta precisão (0,1 mg) da marca OHAUS modelo Explorer, pertencente ao laboratório de Análises Químicas do

IFES, campus Vitória. Após a devida pesagem, os cadinhos foram colocados no interior do reator e para os experimentos de redução foram seguidas as condições mostradas na Tabela 1.

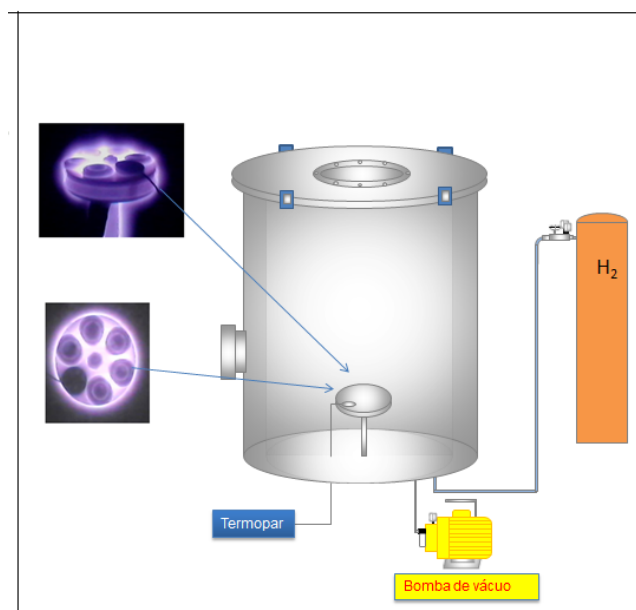


Figura 1. Desenho esquemático do reator a plasma pulsado usado neste trabalho, mostrando a localização do catodo usado experimentos de redução.

Tabela 1. Condições utilizadas nos experimentos de redução.

| | |
|--|---------------------|
| Temperatura (°C) | 250, 300, 350 e 380 |
| Tempo (min) | 10 a 120 |
| Fluxo de H ₂ (cm ³ /min) | 300 |
| Pressão (Pa) | 533 |
| Tensão DC (V) | 540 |

Em todos os experimentos foram adotados os seguintes passos:

- i - Evacuação da câmara até pressões inferiores a 10 Pa;
- ii - Aquecimento até a temperatura de trabalho realizado através de uma resistência elétrica (sistema “catodo quente”), onde a taxa de aquecimento pôde ser controlada pela potência dissipada cedida por tal resistência;
- iii - Introdução do gás de hidrogênio;

No caso dos experimentos a gás, uma vez atingida a temperatura do experimento, iniciava-se a contagem do tempo. A resistência elétrica era desligada decorrido o tempo estipulado para o experimento de redução e os cadinhos contendo as amostras eram deixadas resfriando sob vácuo no interior da câmara.

Já nos experimentos a plasma, além das etapas acima, eram incluídas as seguintes:

- iv – Desligamento da resistência elétrica quando alcançada a temperatura de trabalho;
- v - Acionamento do plasma e controle da potência cedida através de variações na largura do pulso;
- vii - Desligamento da fonte de geração do plasma e fechamento do fluxo de hidrogênio após se atingir o tempo de redução estabelecido no experimento;

viii - Resfriamento, sob vácuo na própria câmara, até a temperatura ambiente ou próxima.

Após a retirada e designação, as amostras foram caracterizadas por gravimetria, microscopia e DRX.

A Figura 2 mostra cinco cadinhos de aço inoxidável 316L, contendo cada um cerca de 200 mg de óxido de cobalto.

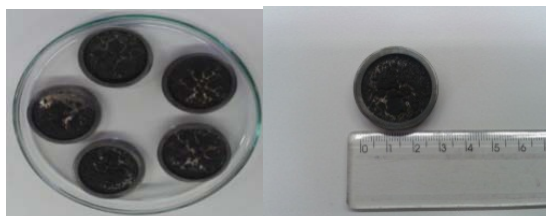


Figura 2. Amostras de óxido de cobalto usadas nos experimentos de redução.

2.3 Gravimetria

Para as diferentes condições de redução, a análise gravimétrica foi realizada através de um cálculo de balanço de massa do pó de óxido cobalto (Co_3O_4) contido em cada um dos 5 cadinhos de aço inoxidável 316L, entre a massa antes e após os experimentos de redução realizados. Foi utilizada uma balança semi-analítica de precisão de 0,0001g, pertencente ao laboratório de Análises Químicas do IFES, campus Vitória.

2.4 Difração de Raio X

As análises de difração de raios x (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D2 Phaser pertencente ao Lab. de Caracterização do IFES - campus Vitória. Os ensaios foram realizados com radiação Cu K- α , com 2θ variando de 10° a 100° , passo de 0,02 e com um tempo de contagem de 0,2s.

3. RESULTADOS

A Figura 3 mostra a fração de redução de redução do óxido de cobalto (Co_3O_4) após os experimentos de redução usando tanto o plasma de hidrogênio quanto o gás de hidrogênio. Nota-se que a cinética de redução a plasma foi mais rápida que a redução a gás nas temperaturas de 250°C e a 300°C , enquanto em temperaturas mais elevadas a cinética de redução do óxido de cobalto (Co_3O_4) é bem parecida.

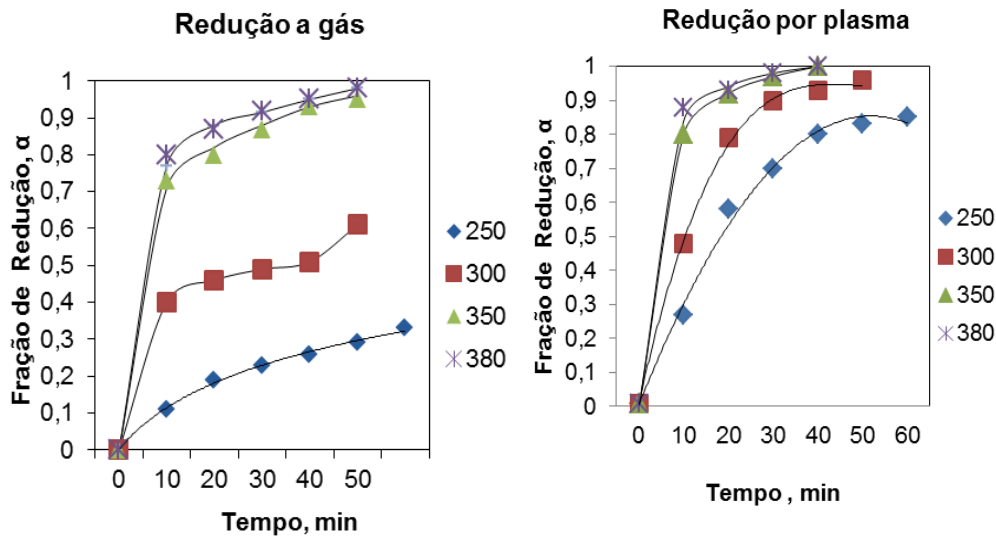


Figura 3. Variação da fração de redução do óxido de cobalto usando como agente redutor gás de hidrogênio e plasma de hidrogênio.

A reação de redução de um óxido metálico pelo agente redutor hidrogênio frequentemente é descrita pelo modelo do núcleo não reagido. Após a dissociação do hidrogênio molecular, o mecanismo de redução envolve a transferência do hidrogênio atômico para a superfície do óxido com a consequente formação de uma camada reduzida.

A equação de Jander, conforme mostram as Figuras 4 e 5, descreve bem a cinética de redução do óxido de cobalto (Co_3O_4) quando se usa como agente redutor o gás ou o plasma de hidrogênio. Portanto, pode-se dizer que a etapa controladora é a difusão.

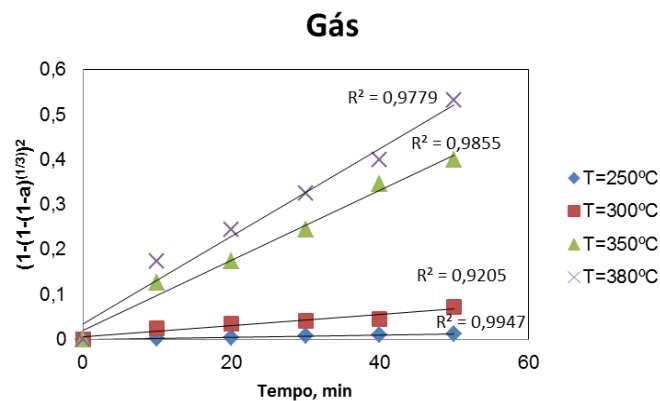


Figura 4. Variação da cinética de redução do óxido de cobalto considerando $[1-(1-(1-a)^{1/3})]^2$ e usando como agente redutor o gás de hidrogênio.

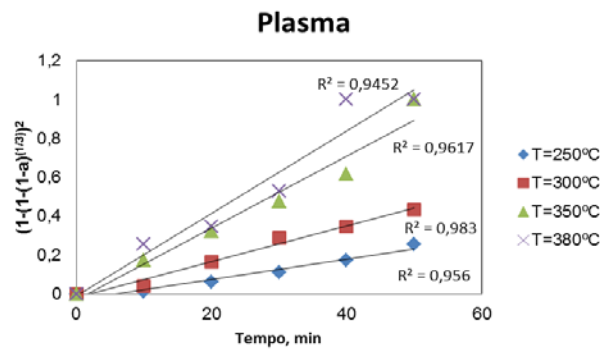


Figura 5. Variação da cinética de redução do óxido de cobalto considerando $[1-(1-a)^{(1/3)}]^2$ e usando como agente redutor o plasma de hidrogênio.

Na figura 6 é feita uma comparação da cinética de redução do óxido cobalto por plasma de hidrogênio e o gás de hidrogênio.

A energia de ativação para o método de redução a plasma é de 35,38 kJ/mol, onde é um dos primeiros resultados já obtidos por redução do óxido de cobalto pelas espécies do plasma de hidrogênio. Esse valor é de 90,76 kJ/mol quando se usa o gás de hidrogênio, ou seja, 2,5 vezes maior do que a plasma.

Na literatura, Bustnes e colaboradores apresentam uma energia de ativação de 54,3 kJ/mol para o monóxido de cobalto usando como agente redutor o gás de hidrogênio; Khoshandam fornecem valores de 155,9 kJ/mol usando o metano como agente redutor. Esses valores são bem mais altos que o encontrado no presente trabalho onde se fez uso do plasma como agente redutor.

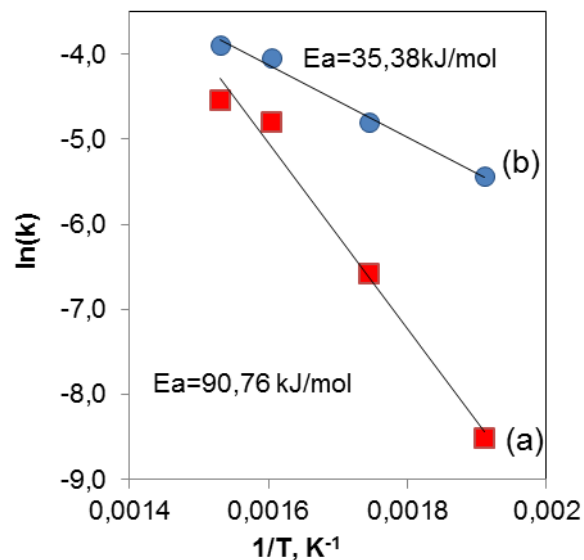


Figura 6. Energia de ativação determinada experimentalmente para a redução do óxido de cobalto (Co_3O_4) pelo: (a) gás de hidrogênio e (b) plasma de hidrogênio.

As Figuras 7 a 10 mostram sucessivamente a evolução das fases presentes nos pós de óxido de cobalto após os experimentos de redução a gás e a plasma de hidrogênio realizados em temperaturas de 250°C a 380 °C por tempos que variaram de 10 a 60 min.

Antes dos da redução, as partículas de pó são constituídas exclusivamente pela fase Co_3O_4 conforme as Figuras 7(a), 8(a), 9(a) e 10(a).

Para a temperatura de redução de 250°C, conforme mostram as Figuras 7(b) e 7(c), usando ambos os agentes redutores, já pode ser identificada a presença de uma pequena quantidade de cobalto metálico (Co- α) e de monóxido de cobalto (CoO) em adição aos picos de Co_3O_4 , para tempos de redução de 10 min e 20 min. Após 30 min de redução, Figura 7 (d), nota-se que ocorre um aumento significativo da proporção entre as intensidades dos picos do cobalto metálico (Co- α). Para tempos de redução de 40 e 50 min, verifica-se um aumento ainda maior da razão entre as intensidades dos picos de cobalto metálico e as de seus óxidos. A partir de 60 min a presença do trióxido de tetracobalto (Co_3O_4) já não é mais evidenciada, sendo detectada a presença apenas do monóxido de cobalto (CoO) e do cobalto metálico Co- α . Portanto, até 60 min de redução, ocorre a redução do Co_3O_4 para CoO e Co- α . Conclui-se que na temperatura de 250°C o plasma como agente redutor aumenta significativamente a redução do Co_3O_4 para Co- α , permanecendo muito pouca quantidade de CoO presente na estrutura dos pós.

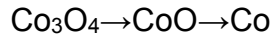
Para temperatura de redução de 300°C, como mostra a Figuras 8(c), com apenas 20min as intensidades relativas à fase Co- α já são maiores que as dos óxidos. Comparando o difratograma da Figura 8(c) com o mostrado na Figura 7(d), verifica-se que a cinética de redução aumenta significativamente com o aumento da temperatura de 250°C para 300°C. Após 20 min, evidencia-se a presença de muito pouca quantidade de fase Co_3O_4 .

Para temperatura de redução de 350°C, para tempos de redução de 10 min e 20 min, Figura 9(b-c), em adição aos picos de Co_3O_4 identifica-se a presença de uma pequena quantidade de Co metálico e de CoO. Após 30 min de redução, Figura 9(d), nota-se que ocorre um aumento muito grande da razão entre as intensidades dos picos relativos ao cobalto metálico (Co- α) e a dos óxidos (CoO). É evidenciada a partir de 40 min a somente a presença apenas do Co metálico, o que indica que a fração de redução, α , é de 1,0. Comparando os difratogramas da Figura 9(f) (gás e plasma), infere-se que o uso do plasma promove uma redução significativa na temperatura de 350°C, após cerca de 40min.

A Figura 10 mostra a evolução das fases presentes nos pós de óxido de cobalto após os experimentos de redução a plasma de hidrogênio na temperatura de 380 °C, por tempos de 10 a 40 min.

Assim como nas temperaturas de 250, 300 e 350°C, na temperatura de 380°C, Figura 10, verifica-se uma evolução progressiva da redução do óxido de cobalto (Co_3O_4) com o aumento do tempo de redução. É evidenciada em 30 min de redução, Figura 10(d), a presença de Co metálico e de traços correspondentes à fase CoO. Comparando a Figura 10(d) com a Figura 9(d), conclui-se que o aumento de temperatura 350 para 380°C favorece a redução do Co_3O_4 , uma vez que já não se detecta mais a presença desse óxido. Na Figura 10(e) verifica-se que a única fase detectada é o Co- α , o que indica que a redução a plasma realizada na temperatura de 380 por 40min já é suficiente para fornecer valores de fração de redução, α , perto de 1,0. Comparando a Figura 10(e) com a Figura 9(e), conclui-se que após 40 min, na temperatura de 380°C, o uso do plasma como agente redutor permite aumentar a cinética de redução do óxido de cobalto, dado que não é mais detectada a presença do Co_3O_4 nem do CoO.

Da mesma forma que se verificou quando se usou o somente o gás de hidrogênio como agente redutor, as etapas de redução podem ser representadas da seguinte forma:



Portanto, a partir da análise dos difratogramas, conclui-se que o óxido de cobalto (Co_3O_4) numa primeira etapa se reduz em monóxido de cobalto (CoO) para posteriormente se reduzir em cobalto metálico.

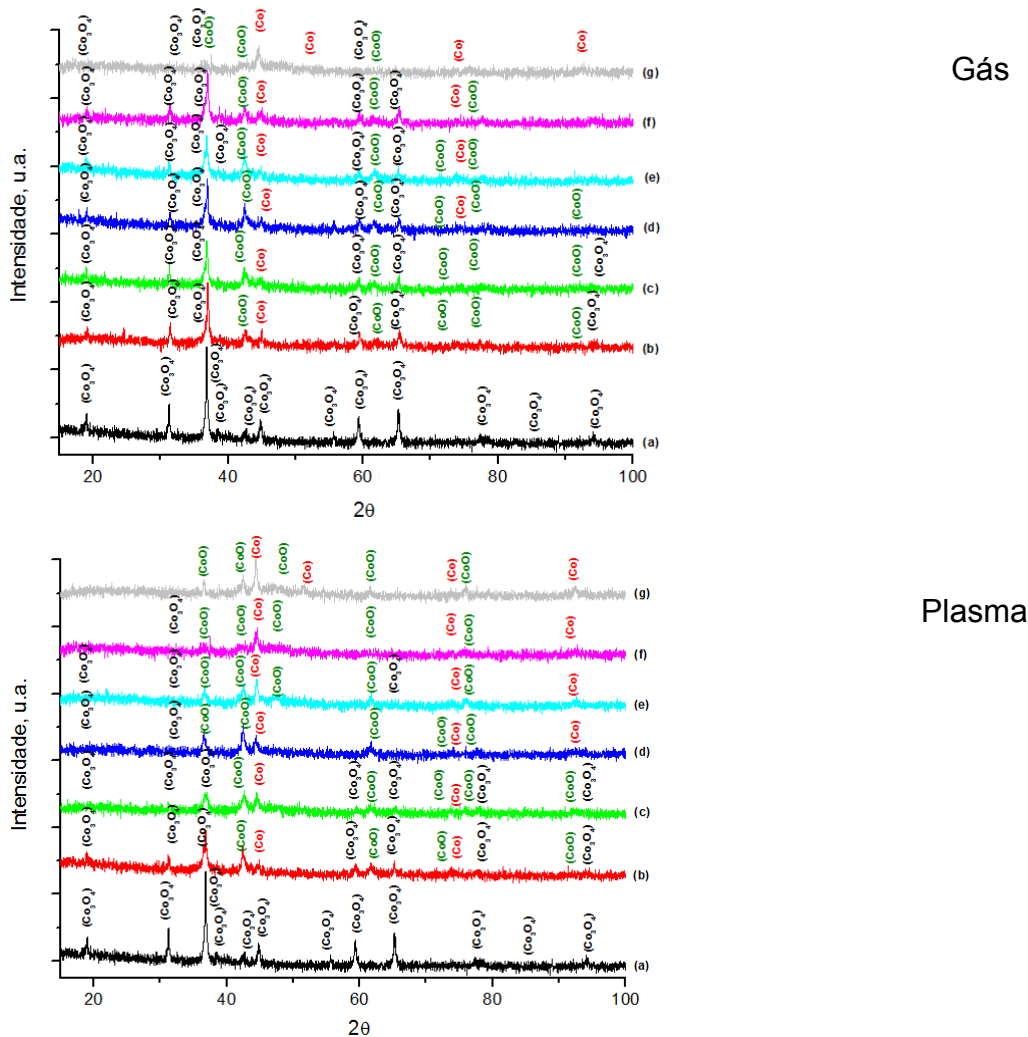
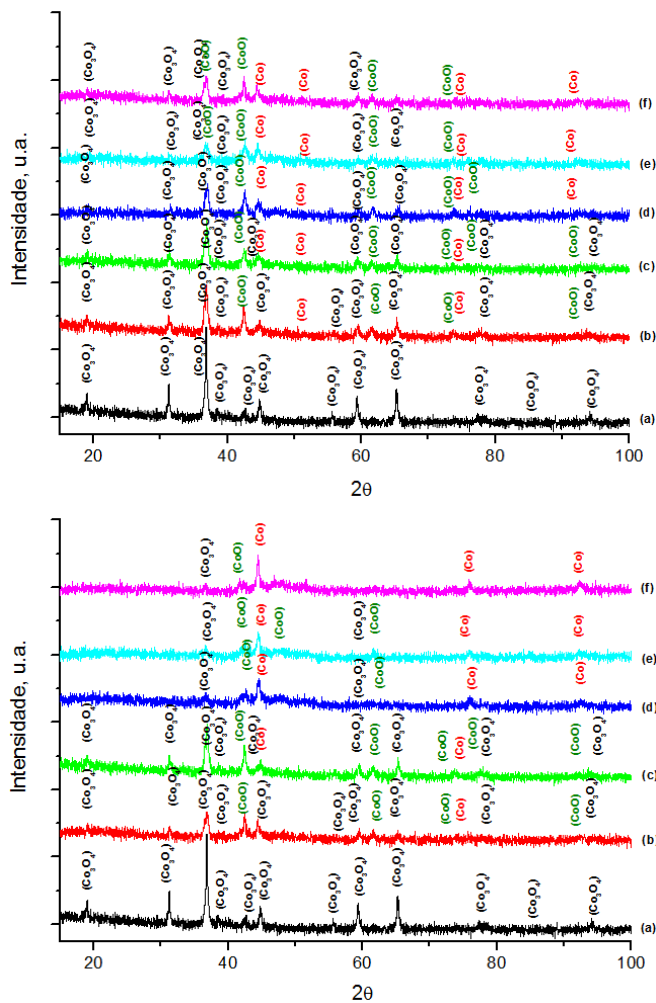


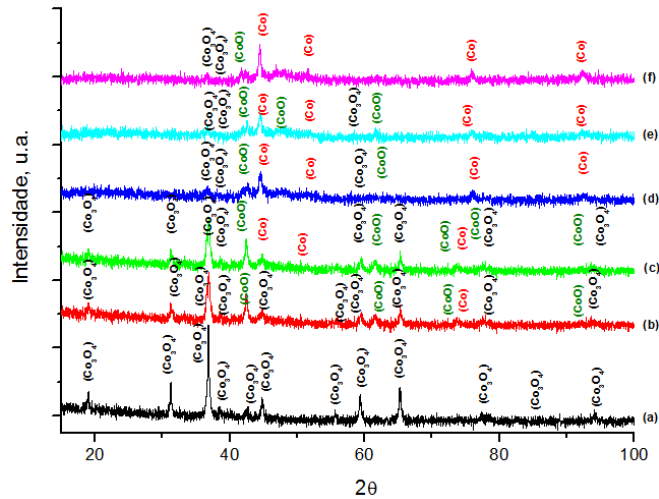
Figura 7. Difratogramas de raio-x das partículas de óxido de cobalto (Co_3O_4), após redução a gás e a plasma na temperatura de 250°C , por tempos de 10 min (a), 20 min (b), 30 min (c), 40min (d), 50 min (e) e 60min (f).



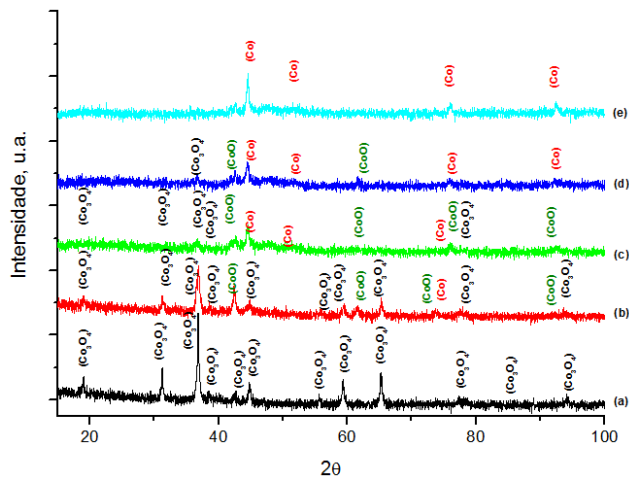
Gás

Plasma

Figura 8. Difratogramas de raio-x das partículas de óxido de cobalto (Co_3O_4) após redução a gás e a plasma na temperatura de 300°C , por tempos de 10 min (a), 20 min (b), 30 min (c), 40min (d), 50 min (e) e 60 min (f).



Gás



Plasma

Figura 9. Difratogramas de raio-x das partículas de óxido de cobalto (Co_3O_4) após redução a gás e a plasma na temperatura de 350°C , por tempos de 10 min (a), 20 min (b), 30 min (c), 40min (d), 50 min (e) e 60min (f).

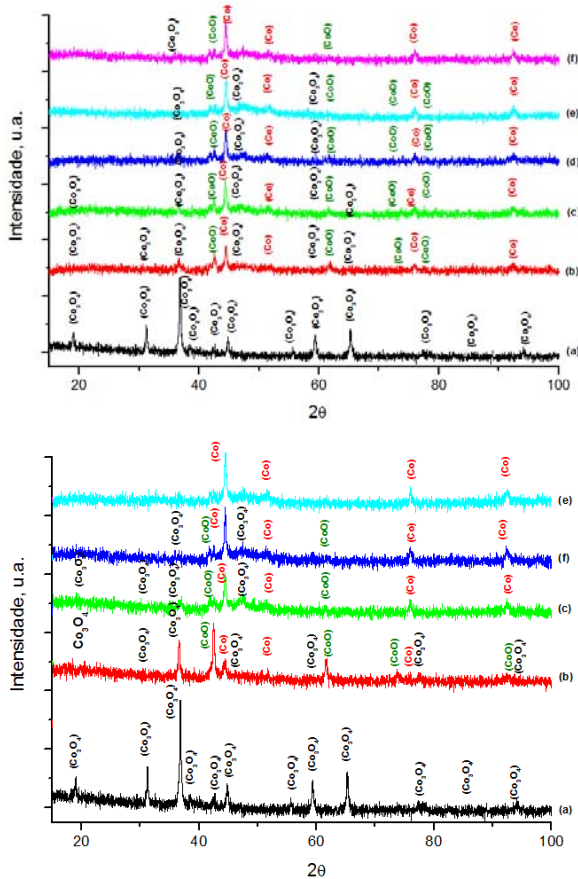


Figura 10. Difratogramas de raio-x das partículas de óxido de cobalto (Co_3O_4) após redução a gás e a plasma na temperatura de 380°C , por tempos de 10 min (a), 20 min (b), 30 min (c), 40min (d), 50 min (e) e 60min (f).

4 Conclusão

- Em comparação com o gás de hidrogênio, o plasma frio de hidrogênio como agente redutor propicia um aumento considerável na cinética de redução de pós de óxido de cobalto (Co_3O_4), para temperaturas de redução entre 250 e 300°C .
- Em temperaturas de 350 e 380°C , praticamente são iguais as cinéticas de redução a plasma e a gás.
- O tempo e a temperatura são fatores determinantes, seja na redução a plasma ou a gás.
- Na temperatura de 250°C , frações de redução em torno de $0,90$ podem ser atingidas após 50 min de redução, com o plasma de hidrogênio como agente redutor. Já com o uso do gás, frações de redução máximas de apenas $0,30$ podem ser obtidas nesta mesma temperatura.
- A energia de ativação para a redução do óxido de cobalto sob plasma de hidrogênio é de $35,38$ kJ/mol, valor aproximadamente $2,5$ vezes menor que aquele encontrado para a redução por gás hidrogênio ($90,79$ kJ/mol).
- Tanto na redução a plasma quanto na redução a gás, as partículas de pó de óxido de cobalto numa primeira etapa se transformam em monóxido de cobalto e numa segunda etapa no metal:
 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$

REFERÊNCIAS

- 1 Chen GZ, Fray DJ, Farthing TW. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, v. 407, p. 361-364, 2000.
- 2 Kubaski ET, Cintho OM. Obtenção de Nb metálico através da redução de Nb₂O₅ por moagem de alta energia. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 6, n. 4, p. 185-191, 2010.
- 3 Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, n. 1–2, pp. 1–184, 2001.
- 4 Halmann M, Frei A, Steinfeld A. Vacuum carbothermic reduction of Al₂O₃, BeO, MgO-CaO, TiO₂, ZrO₂, HfO₂ + ZrO₂, SiO₂, SiO₂ + Fe₂O₃, and GeO₂ to the metals. A thermodynamic study. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v.32, n.4, p.247-266, 2011.
- 5 DNPM - Boletim do Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral Brasileiro. V.32, DNPM-DIPLAM, 128 p., 2012
- 6 Khoshandam B.; Kumar R.V.; Jamshidi E. - Reduction of cobalt oxide with methane. *Metallurgical and Materials Transactions B*. v. 35B, p. 825 – 828, 2004.
- 7 Turkdogan E. T.; J. V. Vinters J. V. Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen. *Metallurgical Transactions*, v. 2, n. 11, 3175-3188, 1971
- 8 Tien RH, Turkdogan ET. Gaseous reduction of iron oxides: Part IV. Mathematical analysis of partial internal reduction-diffusion control. *Metallurgical Transactions*, v. 3, n. 8, p.2039-2048, 1972.
- 9 Peña MA., Gómez JP, Fierro JLG. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, v. 144, n. 1–2, p. 7–57, 1996.
- 10 Bustnes J.A.; Sichen DU; Seetharaman S. Kinetic Studies of Reduction of CoO and CoWO₄ by Hydrogen. *Metallurgical and Materials Transactions B*. v. 26, n°, p. 5468–5477, 1995.
- 11 Lin H-Y.; Chen Y-W. The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen. *Materials chemistry and physics*.v. 85, pp. 171 – 175, 2003.
- 12 Silva G.G. Estudo da redução do trióxido de tungstênio ativado por plasma de hidrogênio [tese de doutorado]. Natal-RN: UFRN; 2003.
- 13 Santos BB, Franco Jr AR, Vieira EA, Nascimento RC. Redução do óxido de estanho (SnO₂) por plasma de hidrogênio em baixas temperaturas. In: *Anais do 68o Congresso Anual da ABM; 30-07 a 02-08-2013, Belo Horizonte, MG: ABM; 2013, p. 2380-2388.*
- 14 Rajput P, Bhoi B, Sahoo S, Paramguru RK, Mishra BK. Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. *Ironmaking and Steelmaking*, v.40, n.1, p 61-68, 2013.
- 15 Silveira I.S, Nascimento R.C, Vieira E.A. Franco Jr A.R, Redução direta de pós de hematita por plasma frio de hidrogênio. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 11, n. 4, p. 346-354, 2014.
- 16 Ramos SV, Franco Jr AR, Nascimento RC, Vieira EA. Influência da temperatura na redução de óxido de cobre sob plasma frio de hidrogênio. In: *Anais do 68o Congresso Anual da ABM; 30-07 a 02-08-2013, Belo Horizonte, MG: ABM; 2013, p. 2094-2103.*
- 17 Zhang Y., Ding W, Lu X, Guo S, Xu K. Reduction of metal oxide in nonequilibrium hydrogen plasma. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, v.14, n. 2, p.317-321, 2004.