



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

JARDEL SANTOS LIMA

DEPOSIÇÃO DIRETA DE FERRO METÁLICO A PARTIR DE Fe_2O_3 EM MEIO
ALCALINO E EUTÉTICO

FORTALEZA
2025

JARDEL SANTOS LIMA

**DEPOSIÇÃO DIRETA DE FERRO METÁLICO A PARTIR DE Fe_2O_3 EM MEIO
ALCALINO E EUTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Jeferson L. Klug

Coorientador: Prof. Dr. Luís Paulo Mourão dos Santos

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L698e Lima, Jardel.
 DEPOSIÇÃO DIRETA DE FERRO METÁLICO A PARTIR DE Fe_2O_3 EM MEIO
 ALCALINO E EUTÉTICO / Jardel Lima. – 2024.
 98 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa
 de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2025.
 Orientação: Prof. Dr.-Ing. Jeferson L. Klug.
 Coorientação: Dr. Luis Paulo Mourão.
1. Eletrodeposição. 2. Sustentabilidade. 3. Redução Direta.
 I. Título.

CDD 620.11

JARDEL SANTOS LIMA

**DEPOSIÇÃO DIRETA DE FERRO METÁLICO A PARTIR DE Fe_2O_3 EM MEIO
ALCALINO E EUTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Aprovada em: 10/03/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.-Ing. Jeferson L. Klug (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

A Deus.

Aos meus pais, Josimar e Raimunda.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar ao longo desta caminhada desafiadora, concedendo-me força, resistência e motivação para seguir em frente.

À minha família, pelo amor incondicional, pelo apoio em todos os momentos e por serem minha base e inspiração. Sem eles, nada disso seria possível.

Ao meu orientador, Professor Doutor Jeferson Leandro Klug, pela dedicação, paciência e valiosa orientação ao longo deste trabalho. Seu conhecimento e incentivo foram fundamentais para a realização desta pesquisa.

Ao meu coorientador, Dr. Luis Paulo Mourão, pela disponibilidade, apoio técnico e contribuições essenciais para o desenvolvimento deste estudo.

À Universidade Federal do Ceará, pelo ensino de qualidade e pelas oportunidades de aprendizado e crescimento que proporcionou ao longo da minha formação.

Às equipes dos Laboratórios de Fundição, Pesquisa em Corrosão e Materiais Avançados, pelo suporte técnico e colaboração durante a realização dos experimentos, sempre com profissionalismo e dedicação.

Ao Professor Doutor Walney Silva Araújo, por permitir a realização de todos os ensaios eletroquímicos no Laboratório de Pesquisa em Corrosão, viabilizando uma parte essencial deste trabalho.

Ao Professor Doutor Igor Frota de Vasconcelos, por permitir a preparação dos materiais no Laboratório de Materiais Avançados, contribuindo diretamente para a execução e qualidade desta pesquisa.

Ao Dr. Jivago Castro Ramalho, por todo o apoio que me ofereceu desde os tempos de graduação. Talvez ele não soubesse o quanto eu enfrentava dificuldades naquela época, mas tenho plena consciência de que, sem sua ajuda, nada disso teria sido possível.

À CAPES, pelo suporte financeiro, e às agências CNPq e FUNCAP, pelo incentivo à pesquisa científica e pelo apoio que tornou este trabalho possível.

Aos professores membros da banca examinadora, por aceitarem avaliar este trabalho e pelas valiosas contribuições que agregaram ao estudo.

A todos os colegas, amigos e professores que, de alguma forma, contribuíram para esta caminhada, meu sincero agradecimento.

“A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos sempre depois de cada queda.”
(Oliver Goldsmith).

RESUMO

O ferro é essencial para a indústria, sendo um componente fundamental na fabricação de aço. A rota tradicional de produção, via altos-fornos, apesar de eficiente, consome grandes quantidades de energia e contribui significativamente para as emissões globais de CO₂, representando cerca de 7-9% do total. Para mitigar esse impacto ambiental, novas abordagens vêm sendo estudadas, incluindo a redução direta do óxido de ferro (Fe₂O₃) em meio alcalino. A literatura indica que a redução eletroquímica em soluções altamente alcalinas apresenta maior eficiência na deposição de ferro metálico. Para determinar as condições ideais do processo, foram realizados testes variando a molaridade da solução alcalina (5, 10 e 18 mol/L), mantendo constantes a voltagem, temperatura e concentração de Fe₂O₃. Em seguida, com a melhor concentração de NaOH, investigou-se a influência da concentração de Fe₂O₃ na deposição do ferro. Outro fator crítico avaliado foi o potencial de eletrodeposição, uma vez que, apesar de correntes elevadas favorecerem a redução, a um determinado potencial a eletrólise da água passa a ocorrer, promovendo a evolução de hidrogênio em detrimento da deposição de ferro. Além disso, o estudo explorou a influência da temperatura na otimização do processo. Os mesmos experimentos foram conduzidos para a solução eutética, onde a razão molar foi mantida fixa, sendo avaliados os efeitos da concentração de Fe₂O₃, potencial e temperatura na deposição de ferro metálico. Os resultados deste estudo visam contribuir para a viabilidade da eletrodeposição como alternativa sustentável na produção de ferro, reduzindo a pegada de carbono da indústria siderúrgica.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Sustentabilidade; Redução Direta; Produção de ferro metálico.

ABSTRACT

Iron is essential for the industry, playing a crucial role in steel manufacturing and infrastructure. Traditionally, obtaining iron via blast furnaces is efficient but consumes a lot of energy and generates high CO₂ emissions, negatively impacting the environment. Blast furnace iron production is responsible for 7-9% of global CO₂ emissions. To reduce these emissions without compromising the need for metallic iron, methods are being sought to minimize these emissions. One such method is the direct reduction of iron oxide (Fe₂O₃, Hematite). According to the literature, direct reduction in a highly alkaline solution yields better results for metallic iron deposition. To achieve optimal conditions for direct reduction, tests are conducted by varying the molarity of the alkaline solution to 5, 10, and 18 mol/L, while keeping voltage, temperature, and Fe₂O₃ concentration constant. Based on the best NaOH concentration results, a new series of tests is performed to determine the optimal Fe₂O₃ concentration, aiming for the best deposition results relative to Fe₂O₃ amount in the solution. As the best deposition conditions are identified, it is necessary to determine the optimal potential for deposition. Although high current is essential for direct reduction, at a certain potential, the electric current in the solution stops depositing iron and starts producing hydrogen. A significant advantage of direct metallic iron deposition is the ability to adjust temperature to optimize iron deposition, based on temperature variation. Similar studies were conducted for the eutectic solvent solution. As it was not possible to differentiate the molar ratio of the solution, the studies focused on varying Fe₂O₃ concentration, potential, and temperature.

Keywords: Electrodeposition; Sustainability; Direct Reduction; Metallic Iron Production.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | – Célula eletrolítica com ponte salina..... | 20 |
| Figura 2 | – Célula eletrolítica sem ponte salina..... | 21 |
| Figura 3 | – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O a 110° C..... | 28 |
| Figura 4 | – Imagens de MEV e mapeamento EDX do depósito de Ni-Fe obtido em meio eutético (ChCl:2EG) sobre substrato de Cu, evidenciando a eletrodeposição da liga metálica em solução eutética a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm ⁻² | 31 |
| Figura 5 | – Esquema ilustrativo da célula eletrolítica para solução alcalina..... | 37 |
| Figura 6 | – Esquema ilustrativo da célula eletrolítica para a solução eutética..... | 37 |
| Figura 7 | – Ilustração de modelo de voltametria cíclica reversível..... | 38 |
| Figura 8 | – Voltametria Cíclica 20mM de Fe ₂ O ₃ à 80°C..... | 45 |
| Figura 9 | – Voltametria Cíclica 20mM de Fe ₂ O ₃ à 90°C..... | 46 |
| Figura 10 | – Voltametria Cíclica 20mM de Fe ₂ O ₃ à 100°C..... | 47 |
| Figura 11 | – Voltametria Cíclica 18M à 100°C..... | 48 |
| Figura 12 | – Voltametria 1ChCl:2G 18M à 100°C..... | 49 |
| Figura 13 | – Voltametria Cíclica Solução alcalina alteração de temperatura..... | 50 |
| Figura 14 | – Voltametria Cíclica Solução Eutética alteração de temperatura..... | 51 |
| Figura 15 | – Cronoamperometria alterando a concentração do solvente à 80°C..... | 53 |
| Figura 16 | – Cronoamperometria alterando a concentração do solvente à 90°C..... | 54 |
| Figura 17 | – Cronoamperometria alterando a concentração do solvente à 100°C..... | 55 |
| Figura 18 | – Cronoamperometria Alcalina alterando o soluto..... | 56 |
| Figura 19 | – Cronoamperometria Eutética alterando o soluto..... | 57 |
| Figura 20 | – Cronoamperometria Alcalina alterando a temperatura..... | 58 |
| Figura 21 | – Cronoamperometria Eutética alterando a temperatura..... | 59 |
| Figura 22 | – Cronopotenciometria alterando a concentração do solvente à 80°C..... | 60 |
| Figura 23 | – Cronopotenciometria alterando a concentração do solvente à 90°C..... | 61 |
| Figura 24 | – Cronopotenciometria alterando a concentração do solvente à 100°C..... | 62 |
| Figura 25 | – Cronopotenciometria Alcalina alterando o soluto..... | 63 |
| Figura 26 | – Cronopotenciometria Eutética alterando o soluto..... | 64 |
| Figura 27 | – Cronopotenciometria Alcalina alterando a temperatura..... | 65 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 28 | – Cronopotenciometria Eutético alterando a temperatura..... | 66 |
| Figura 29 | – Microscopia Óptica do eletrodo de grafite antes do deposito..... | 67 |
| Figura 30 | – Microscopia Óptica do eletrodo de grafite após o deposito..... | 68 |
| Figura 31 | – Microscopias de varredura do eletrodo de grafite Antes do deposito..... | 69 |
| Figura 32 | – Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina de 18M de NaOH á 100°C..... | 69 |
| Figura 33 | – Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina de 10M de NaOH á 100°C..... | 70 |
| Figura 34 | · Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina de 5M de NaOH á 100°C..... | 70 |
| Figura 35 | · Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina eutética de 1ChCl:2G á 100°C..... | 71 |
| Figura 36 | · Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina de 5M de NaOH á 100°C..... | 72 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|--|----|
| Tabela 1 | – Eficiências faradaica da solução alcalina de 5M..... | 75 |
| Tabela 2 | – Eficiências faradaica da solução alcalina de 10M..... | 76 |
| Tabela 3 | – Eficiências faradaica da solução alcalina de 18M..... | 77 |
| Tabela 4 | – Eficiências faradaica da solução Eutetica de 1ChCl:2G..... | 78 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | OBJETIVOS | 16 |
| 2.1 | Objetivo geral | 16 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 16 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1 | O setor siderúrgico e os impactos socioambientais..... | 17 |
| 3.2 | Células eletrolíticas..... | 19 |
| 3.3 | Voltametria cíclica para redução de hematita..... | 22 |
| 3.4 | Redução de ferro em solução alcalina..... | 24 |
| 3.5 | Redução direta em solução eutética..... | 29 |
| 4 | MATERIAIS | 33 |
| 4.1 | Eletrodos de grafite..... | 33 |
| 4.2 | Contra-eletrodo de níquel..... | 33 |
| 4.3 | Becker de PTFE..... | 33 |
| 4.4 | Hematita (Fe_2O_3)..... | 33 |
| 4.5 | NaOH..... | 33 |
| 4.6 | Solvente eutético (Clorato de colina e glicerol)..... | 34 |
| 4.7 | Água destilada..... | 34 |
| 5 | METODOLOGIA | 35 |
| 5.1 | Obtenção dos eletrodos..... | 35 |
| 5.2 | Preparo das soluções..... | 35 |
| 5.2.1 | <i>Soluções alcalinas</i> | 35 |
| 5.2.2 | <i>Soluções Eutéticas</i> | 36 |
| 5.3 | Ensaio eletroquímico..... | 36 |
| 5.3.1 | <i>Voltametria cíclica</i> | 38 |
| 5.3.2 | <i>cronoamperometria</i> | 39 |
| 5.3.3 | <i>Cronopotenciometria</i> | 40 |
| 5.3.4 | <i>Ensaio Eletroquímico alterando a molaridade da solução alcalina</i> | 41 |
| 5.3.5 | <i>Ensaio Eletroquímico alterando a temperatura</i> | 41 |
| 5.3.6 | <i>Ensaio Eletroquímico alterando a concentrações de Fe_2O_3</i> | 42 |
| 5.4 | Caracterização microestrutural via MO e MEV..... | 43 |
| 5.5 | Difração de Raio-X..... | 43 |

| | | |
|-------|---|----|
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 45 |
| 6.1 | Voltametria Cíclica..... | 45 |
| 6.1.1 | <i>Influência da Molaridade da Solução.....</i> | 45 |
| 6.1.2 | <i>Comparação das Concentrações de Fe₂O₃.....</i> | 47 |
| 6.1.3 | <i>Comparação das Temperaturas.....</i> | 49 |
| 6.2 | Cronoamperometria..... | 51 |
| 6.2.1 | <i>Influência da molaridade.....</i> | 52 |
| 6.2.2 | <i>Comparação das Concentrações de Fe₂O₃.....</i> | 55 |
| 6.2.3 | <i>Comparação das Temperaturas.....</i> | 58 |
| 6.3 | Cronopotenciometria..... | 59 |
| 6.3.1 | <i>Influência da molaridade.....</i> | 60 |
| 6.3.2 | <i>Comparação das Concentrações de Fe₂O₃.....</i> | 62 |
| 6.3.3 | <i>Comparação das Temperaturas.....</i> | 65 |
| 6.4 | Caracterização microestrutural..... | 66 |
| 6.4.1 | <i>Análise microscopia óptica.....</i> | 66 |
| 6.4.2 | <i>Análise microscopia de varredura.....</i> | 68 |
| 6.4 | Difração de Raio-X..... | 71 |
| 6.5 | Eficiência Faradaica..... | 73 |
| 7 | CONCLUSÃO..... | 79 |
| | REFERÊNCIAS | 81 |

1 INTRODUÇÃO

O ferro é o metal mais utilizado e explorado pela humanidade, sendo essencial para diversas indústrias, incluindo construção civil, transportes e produção de aço e ligas metálicas. Sua produção remonta a milhares de anos, com os primeiros registros de uso datando da Idade do Ferro. Atualmente, os métodos tradicionais de remoção e refino evoluíram ao longo dos séculos, culminando nos processos modernos de fabricação de ferro e aço. Atualmente, a produção de ferro ocorre majoritariamente via redução carbotérmica de minérios de ferro em altos-fornos, onde o carbono é utilizado como agente redutor. Esse processo, embora altamente eficiente, é um dos principais responsáveis pelas emissões industriais de dióxido de carbono (CO_2), contribuindo significativamente para o aquecimento global (OESTFER, 2021).

A crescente preocupação com as mudanças climáticas impulsionou diversas iniciativas globais para reduzir as emissões de carbono na indústria siderúrgica. O pacto Ecológico Europeu estabelece diretrizes para reduzir a emissão de gases de efeito estufa e promover o uso de tecnologias mais limpas e sustentáveis na indústria. Dentro desse contexto, diversos setores industriais estão sendo pressionados a adotar medidas mais eficientes para mitigar impactos ambientais e reduzir sua dependência de combustíveis fósseis. A indústria siderúrgica, em particular, é uma das mais impactadas por essa demanda, devido à sua alta geração de emissão de CO_2 e ao consumo intensivo de energia (ELAVARASAN, 2022).

Os processos tradicionais de produção de ferro é altamente dependentes da queima de carvão como fonte de energia e agente redutor. A rota predominante para obtenção de ferro metálico envolve uma redução carbotérmica em altos-fornos, que representa 71% da produção global de aço. Esse processo opera a temperaturas elevadas, entre 1500 e 1600°C, sendo responsável por aproximadamente 7 a 9% das emissões globais de CO_2 . Além do impacto ambiental, há também desafios relacionados ao elevado consumo energético e à necessidade de matérias-primas de alta qualidade para manter a eficiência dos processos de redução (HORIZON, 2020).

Para mitigar as altas emissões de CO_2 da indústria siderúrgica sem comprometer o desenvolvimento tecnológico e econômico, a eletrodeposição de ferro surge como uma alternativa à rota carbotérmica. Esse processo tem sido amplamente estudado como uma alternativa mais sustentável para a produção de ferro metálico, pois permite a redução de Fe_2O_3 em meio eletrolítico sem a necessidade de agentes redutores baseados em carbono. No entanto, para que essa tecnologia se torne uma opção competitiva, é essencial aprimorar sua eficiência

e opções econômicas. A transição para uma economia de baixas emissões de carbono exige uma transformação significativa nos processos produtivos do ferro. Não há uma única solução para alcançar uma produção livre de emissões de CO₂, tornando-se necessário o desenvolvimento de um conjunto de abordagens tecnológicas que possam ser aplicadas isoladamente ou de forma combinada, dependendo das condições industriais e econômicas de cada região. Entre essas abordagens, a redução de ferro por eletrodeposição tem se destacado como uma das mais promissoras, demonstrando potencial para melhorar a eficiência energética e reduzir impactos ambientais (LOPES, 2022a).

A busca por alternativas mais sustentáveis para a produção de ferro tem impulsionado pesquisas sobre processos eletroquímicos, especialmente a eletrodeposição direta de ferro metálico a partir de óxidos em meios alcalinos. Estudos realizados por Allanore et al. (2007) demonstraram que a redução de espécies férricas dissolvidas em soluções alcalinas é possível, embora a eficiência da deposição dependa diretamente da concentração de ferro dissolvido e das condições eletroquímicas. Em soluções mais específicas, a eficiência da corrente pode ser significativamente aumentada, diminuindo a evolução do hidrogênio como fenômeno paralelo. O presente estudo busca expandir essa abordagem, avaliando a influência de diferentes concentrações de ferro e condições eletroquímicas na eficiência do processo, com o objetivo de melhorar a composição e minimizar os impactos ambientais associados à produção convencional de ferro.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir ferro metálico em escala de laboratório pelo processo eletrolítico, a partir de Fe_2O_3 em meio alcalino com adição de NaOH e em solvente eutético composto por cloreto de colina e glicerol.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a influência da molaridade do NaOH no meio alcalino e da composição do solvente eutético formado por cloreto de colina e glicerol na deposição eletroquímica de ferro, identificando qual meio proporciona maior eficiência faradaica.
- Analisar o impacto da temperatura na eletrodeposição de ferro, avaliando sua relação com a mobilidade iônica e o rendimento do processo.
- Estudar a variação da concentração de Fe_2O_3 sobre a deposição eletroquímica, verificando sua influência na eficiência faradaica e na seletividade do processo em relação à evolução do hidrogênio.
- Analisar a morfologia e microestrutura dos depósitos metálicos obtidos por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.
- Avaliar a eficiência faradaica do processo e identificar a melhor condição experimental para maximizar o rendimento da deposição de ferro.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 O setor siderúrgico e os impactos ambientais.

A indústria siderúrgica é um dos setores mais intensivos em recursos naturais, consumindo grandes quantidades de minério de ferro, carvão e energia para a produção de aço. Além do elevado consumo energético, esse setor também é responsável por altas emissões de CO₂, representando aproximadamente 7 a 9% das emissões globais de dióxido de carbono devido à queima de combustíveis fósseis nos altos-fornos. Outro impacto significativo está na demanda por água, usada tanto no resfriamento dos processos quanto no controle da poluição do ar gerada pelas operações industriais (SOUZA, 2013).

No contexto da indústria siderúrgica, Bezerra Júnior (2016, p.23) descreve que o ferro-gusa é um produto intermediário obtido na etapa de redução do minério de ferro em altos-fornos, antes de ser refinado para a produção de aço. Esse processo demanda uma considerável quantidade de energia, uma vez que o minério deve ser submetido a altas temperaturas, além de requerer recursos hídricos para sua realização.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) desempenha um papel crucial na pré-definição do processo de licenciamento de empreendimentos, estabelecendo medidas para proteger o meio ambiente. Entre essas medidas, destacam-se a Avaliação de Impacto Ambiental (AIA), utilizada para avaliar os impactos gerados pelos empreendimentos, e o Licenciamento Ambiental, ambos instrumentos integrantes da Política Nacional do Meio Ambiente. O Licenciamento Ambiental, em particular, é uma ferramenta essencial para o controle e monitoramento dos empreendimentos (HONAISSER, 2009; OLIVEIRA, 2014).

Devido ao seu processo intensivo de combustão e manipulação de matérias-primas, o setor siderúrgico é reconhecido como um dos maiores emissores de poluentes atmosféricos da indústria de base. Durante a produção do ferro e do aço, há liberação de grandes volumes de gases nocivos, principalmente durante a redução carbotérmica do minério de ferro em altos-fornos, onde a queima de coque e carvão mineral ocorre em temperaturas superiores a 1500°C. (MELO; MITKIEWICZ, 2002).

Dentre os principais poluentes atmosféricos liberados pelo processo siderúrgico, destacam-se o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), ambos conhecidos por seu alto

potencial de aquecimento global e contribuição para o aumento da concentração de carbono na atmosfera, intensificando as mudanças climáticas (MILANEZ; PORTO, 2009, p. 11). Além desses, há também a emissão de óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado, que podem provocar chuva ácida, degradação da qualidade do ar e danos ambientais severos.

Atualmente, a indústria siderúrgica é um dos setores industriais de maior consumo energético e de recursos naturais não renováveis, sendo responsável por altos volumes de emissões gasosas e efluentes líquidos prejudiciais ao meio ambiente (CAVALCANTI, 2012). Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2009, p. 60), a matriz energética da siderurgia varia de acordo com os processos tecnológicos empregados, influenciando diretamente o perfil de consumo e as emissões geradas. A EPE (2009) quantificou o consumo energético do setor siderúrgico entre 2002 e 2007, destacando que, em 2007, o coque de carvão mineral foi a principal fonte utilizada (34,6%), seguido pelo carvão vegetal (26,2%), enquanto o gás natural representou 6,7% e a eletricidade 8,7%. Esses números refletem a alta dependência do setor em fontes fósseis de energia, tornando essencial a busca por alternativas sustentáveis que reduzam o impacto ambiental sem comprometer a eficiência do processo produtivo.

Diante da crescente pressão regulatória e das metas globais de descarbonização, diversas siderúrgicas têm investido em tecnologias para reduzir suas emissões de carbono. Alternativas como o uso de hidrogênio verde na redução do minério de ferro, a eletrólise do ferro em meio alcalino e processos baseados em biocarvão vêm sendo estudadas como opções para substituir o coque e o carvão mineral nos altos-fornos. Além disso, projetos-piloto na Europa e na Ásia já testam sistemas de captura e armazenamento de carbono (CCS) para minimizar o impacto ambiental da produção de ferro e aço. Tais avanços indicam uma possível transição do setor para práticas mais sustentáveis, embora desafios técnicos e econômicos ainda precisem ser superados para viabilizar essas soluções em larga escala (ENGIE BRASIL, 2023).

Uma das principais vantagens do processo eletroquímico de deposição de ferro investigado neste estudo é a ausência de agentes redutores baseados em carbono, como o coque utilizado nos altos-fornos. No processo tradicional, a redução carbotérmica do minério de ferro resulta na liberação direta de grandes volumes de CO_2 . Em contraste, a rota eletroquímica utiliza energia elétrica como fonte de redução, eliminando a necessidade de combustíveis fósseis. Dessa forma, quando alimentado por fontes de energia renovável, o processo torna-se potencialmente livre de emissões diretas de carbono. Além disso, a redução drástica nas

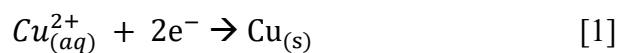
emissões de CO₂ é evidenciada em tecnologias semelhantes, como a do projeto SIDERWIN, que demonstrou uma diminuição de até 85% nas emissões quando comparado ao alto-forno convencional (BARBEROUSSE et al., 2020). Portanto, o método estudado representa uma alternativa promissora para mitigar os impactos ambientais da siderurgia.

3.2 Células eletrolíticas

As células utilizadas para estudos de redução e oxidação podem ser classificadas em galvânicas e eletrolíticas. As células galvânicas operam espontaneamente, convertendo energia química em energia elétrica sem a necessidade de uma fonte externa. Já as células eletrolíticas requerem uma fonte de energia externa para induzir reações químicas não espontâneas, como a deposição de metais a partir de soluções eletrolíticas (DA SILVA FONSECA, 2020).

Como a maioria das reações desejadas na metalurgia eletroquímica não ocorre de forma espontânea, é necessário encontrar maneiras de direcionar essas reações. Para isso, uma corrente elétrica externa é aplicada, forçando a redução do íon metálico e sua deposição na superfície do eletrodo. Esse processo é amplamente utilizado na indústria para a purificação de metais, na produção de revestimentos metálicos e na obtenção de metais de grande importância industrial, como zinco, alumínio e cobre. No caso da eletrodeposição de ferro, a célula eletrolítica é projetada para converter energia elétrica em energia química, promovendo a redução do Fe³⁺ a ferro metálico. A eficiência desse processo depende de fatores como composição da solução, densidade de corrente aplicada e escolha dos eletrodos (ALLANORE, 2010a).

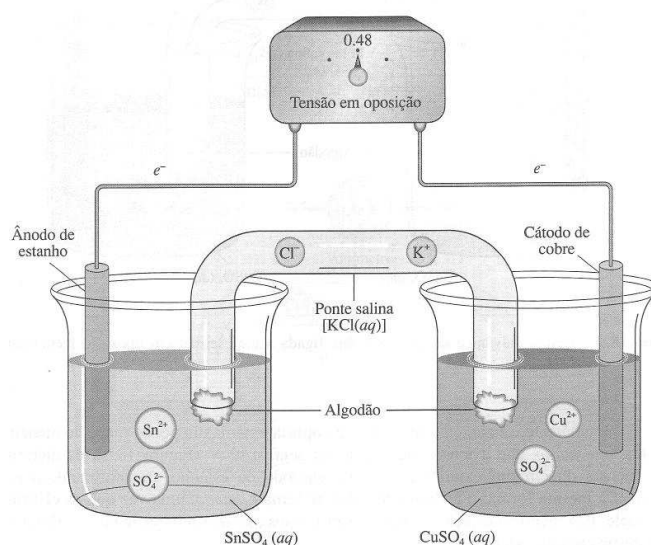
O modelo de eletrodeposição, fundamentado na teoria da eletrólise, teve seus princípios estabelecidos a partir do funcionamento da **Bateria de Daniell**, um dos primeiros dispositivos eletroquímicos a demonstrar a conversão de energia química em elétrica (FEYNEROL, 2017). Na eletrodeposição, o objetivo é induzir a redução de íons metálicos no **cátodo**, formando um depósito metálico sólido. Um exemplo clássico é a eletrodeposição do cobre, onde os íons Cu²⁺ são reduzidos na superfície do eletrodo, conforme representado na Equação 1:



Esse mesmo princípio pode ser aplicado ao ferro metálico, porém, a redução de ferro apresenta desafios adicionais. Diferentemente do cobre, que possui um potencial de eletrodo mais favorável, o ferro não reduz com tanta facilidade em meio aquoso, exigindo ajustes nos parâmetros eletroquímicos, como a aplicação de potenciais mais negativos e o controle da composição da solução. Além disso, na tentativa de substituir o processo de produção de ferro gusa, é necessário trabalhar com o minério de ferro diretamente na solução, tornando a redução eletroquímica um processo mais complexo e dependente da solubilização adequada dos precursores de ferro (ZOU, 2015).

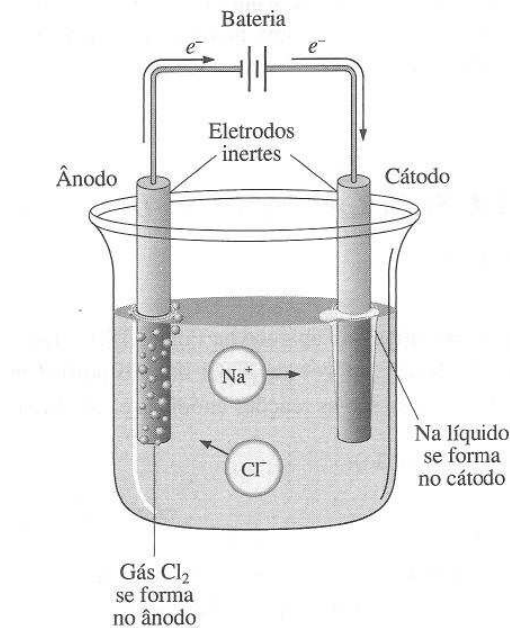
Para que o processo eletrolítico ocorra corretamente, é fundamental considerar as Leis de Faraday, que determinam a relação entre a quantidade de eletricidade aplicada e a massa do material depositado. Segundo essas leis, o tipo de material a ser reduzido, o tempo de eletrólise e a corrente aplicada são fatores diretamente proporcionais à quantidade de substância depositada no cátodo. No modelo clássico da Bateria de Daniell, amplamente utilizado para estudos eletroquímicos, dois eletrodos sólidos são imersos em suas respectivas soluções eletrolíticas e conectados por uma ponte salina, permitindo a migração de íons entre os compartimentos e garantindo a neutralidade da carga na célula. Neste caso, a reação ocorre de forma espontânea, sem a necessidade de corrente elétrica externa. Já no processo eletrolítico, uma fonte externa aplica uma corrente elétrica, forçando a redução do metal na superfície do eletrodo, como ilustrado na Figura 1 e na Figura 2 (RUSSELL, 1994).

Figura 1 - Célula eletrolítica com ponte salina



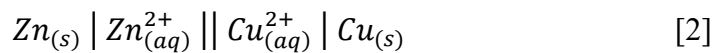
Fonte: Russell; 1994.

Figura 2 - Célula eletrolítica sem ponte salina

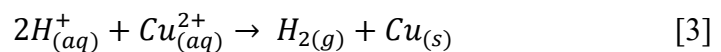


Fonte: Russell; 1994.

Contudo, é necessário adotar certos cuidados no controle do potencial aplicado, pois estudos demonstram que o aumento excessivo da tensão elétrica pode desencadear reações químicas indesejadas. Nesse cenário, além da redução do metal desejado, outras espécies presentes no sistema podem sofrer reações paralelas, alterando a seletividade do processo e reduzindo a eficiência faradaica. Esse efeito pode ser observado na Bateria de Daniell, onde a reação espontânea ocorre entre o zinco e o cobre, conforme ilustrado na equação abaixo:



Quando a diferença de potencial entre os eletrodos atinge aproximadamente 0,75 V, um efeito colateral significativo pode ser observado: a formação excessiva de gás hidrogênio no cátodo. Esse fenômeno ocorre devido ao fato de a redução de íons H^+ ser termodinamicamente mais favorável do que a redução de Cu^{2+} ou Zn^{2+} , prejudicando a deposição seletiva do metal de interesse. Como consequência, a célula eletrolítica passa a apresentar a reação predominante de evolução de hidrogênio, conforme descrito na equação:



Esse desvio no processo impacta diretamente a eficiência faradaica, pois uma parcela significativa da corrente elétrica passa a ser consumida na produção de hidrogênio em vez da deposição metálica. Assim, torna-se fundamental otimizar os parâmetros eletroquímicos, como potencial aplicado e composição da solução, para minimizar reações indesejadas e maximizar a eficiência da deposição do material desejado (LOPES, 2022a).

3.3 Voltametria cíclica para redução de hematita.

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para investigar os mecanismos de reação e as propriedades redox de diversas espécies químicas, incluindo a redução direta da hematita (Fe_2O_3) para ferro metálico. Essa técnica permite obter informações detalhadas sobre a cinética da reação, os processos de transferência de elétrons e a formação de intermediários eletroativos. Durante a análise, a voltagem aplicada ao eletrodo de trabalho é continuamente varrida dentro de uma faixa de potencial predefinida, enquanto a corrente resultante é registrada. O gráfico gerado, denominado voltamograma cíclico, exibe a relação entre corrente e potencial aplicado, permitindo a identificação dos potenciais de oxidação e redução e o comportamento eletroquímico da espécie estudada (BOCKRIS; REDDY, 1998).

Além de identificar potenciais redox, a voltametria cíclica permite avaliar a reversibilidade das reações eletroquímicas por meio da análise da separação entre os picos anódico e catódico. Quanto menor essa separação, mais reversível é o processo, indicando uma transferência rápida de elétrons. No caso da redução de Fe_2O_3 , a solubilidade do óxido de ferro no eletrólito pode influenciar significativamente o comportamento eletroquímico, afetando a intensidade e a posição dos picos no voltamograma. Além disso, a variação da velocidade de varredura influencia a corrente registrada, permitindo a distinção entre processos controlados por difusão e por transferência de carga. Esses aspectos tornam a voltametria cíclica uma ferramenta essencial para otimizar parâmetros experimentais e compreender melhor os mecanismos de deposição eletroquímica do ferro (BARD; FAULKNER, 2001).

Para a redução direta de Fe_2O_3 em ferro metálico, a voltametria cíclica pode ser utilizada para investigar a redução dos íons Fe^{3+} em meio alcalino, como NaOH. O processo de redução pode ser representado pela reação:



Durante o experimento, os eletrodos de grafite são imersos em uma solução contendo Fe_2O_3 dissolvido em NaOH . A voltagem aplicada ao sistema é ciclicamente variada dentro de uma faixa que inclui o potencial de redução do Fe^{3+} . No voltamograma obtido, o pico de corrente catódica indica o potencial no qual ocorre a redução do Fe^{3+} a ferro metálico. A posição e a intensidade desse pico fornecem informações sobre o potencial de redução e a quantidade de ferro sendo reduzida. Na varredura reversa, caso o ferro depositado seja reoxidado, um pico de oxidação pode ser observado, correspondendo ao potencial em que o ferro metálico retorna à forma iônica Fe^{3+} . A análise da forma e simetria dos picos de corrente fornece informações sobre a cinética da reação de redução. Picos largos e assimétricos podem indicar processos limitados por difusão ou fenômenos adicionais, como adsorção de intermediários sobre a superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022).

A voltametria cíclica oferece diversas vantagens para o estudo da eletrodeposição de ferro, sendo uma ferramenta essencial para a investigação dos potenciais de redução e oxidação do ferro metálico. A identificação precisa desses potenciais é fundamental para a otimização das condições experimentais e para a definição do intervalo ideal de trabalho eletroquímico. Além disso, a técnica permite compreender o mecanismo de redução do Fe_2O_3 , possibilitando a identificação de intermediários reacionais e a avaliação dos passos limitantes no processo de eletrodeposição. Outro fator relevante é a análise dos efeitos cinéticos e de difusão, que influenciam diretamente a eficiência do processo de deposição e podem indicar se a reação ocorre sob controle difusional ou por transferência de carga. A interpretação dos voltamogramas possibilita ajustar parâmetros como a concentração da solução eletrolítica, a composição do eletrodo e a temperatura do meio reacional, favorecendo a maximização da deposição do ferro metálico e a minimização de reações paralelas indesejadas (BÜLTER, Heinz et al, 2016).

A voltametria cíclica é amplamente utilizada para avaliar a estabilidade dos sistemas eletroquímicos e a influência de variáveis experimentais, como temperatura, concentração de reagentes e composição dos eletrodos. Além de identificar os potenciais de redução e oxidação do ferro, a técnica permite monitorar possíveis reações colaterais, como a evolução de hidrogênio, que pode comprometer a eficiência do processo de deposição. A repetibilidade dos voltamogramas também é um fator essencial, pois garante a reprodutibilidade dos experimentos e a confiabilidade dos dados obtidos. Adicionalmente, a análise comparativa entre diferentes sistemas eletrolíticos por meio da voltametria cíclica possibilita a escolha do

meio mais adequado para maximizar a deposição de ferro metálico, reduzindo a interferência de subprodutos e otimizando a eficiência faradaica (LEVI; FRANCOIS; GARCIA, 2003).

3.4 Redução de ferro em solução alcalina.

A redução eletroquímica do ferro em meio alcalino tem sido amplamente estudada como uma alternativa promissora para a produção sustentável de ferro metálico. Esse processo visa substituir a rota convencional de redução carbotérmica, que gera altas emissões de CO_2 , por um método eletroquímico que opera a temperaturas mais baixas e pode ser alimentado por fontes de energia renováveis. A principal reação envolvida nesse processo ocorre pela conversão de íons férricos (Fe^{3+}) em ferro metálico (Fe^0) através da aplicação de um potencial adequado em uma célula eletrolítica alcalina. No entanto, a eficiência da deposição de ferro metálico está diretamente relacionada a fatores como a composição da solução eletrolítica, a concentração de Fe_2O_3 dissolvido e a presença de reações paralelas, como a evolução de hidrogênio, que podem comprometer o rendimento do processo (ALLANORE, 2010).

Os primeiros estudos sobre a redução eletroquímica do ferro foram realizados em soluções ácidas, onde a deposição do metal ocorria a partir de sais solúveis de ferro, como sulfato ferroso (FeSO_4) e cloreto férrico (FeCl_3). Nesses experimentos, observou-se que a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , e posteriormente para ferro metálico (Fe^0), ocorria de maneira relativamente eficiente em soluções com pH baixo, devido à maior solubilidade dos íons férricos e à sua elevada mobilidade na solução. No entanto, a redução eletroquímica em meio ácido apresentava desafios significativos, como a intensa evolução de hidrogênio no cátodo, que competia com a deposição de ferro e diminuía a eficiência do processo. Além disso, a corrosão dos eletrodos era uma limitação recorrente, tornando difícil a manutenção de uma deposição estável e de alta pureza (SAKITA, 1989).

Apesar dos avanços iniciais na deposição de ferro em meio ácido, essa abordagem enfrentou desafios significativos, limitando sua viabilidade industrial. Um dos principais problemas era a intensa evolução de hidrogênio no cátodo durante o processo eletroquímico, competindo diretamente com a redução do ferro. Esse fenômeno ocorre porque o potencial de redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} é relativamente próximo ao da reação de redução da água para formação de gás hidrogênio (H_2), resultando em baixa eficiência faradaica e dificuldades na obtenção de camadas metálicas coesas (NASEEB, 2023). Além disso, os depósitos obtidos frequentemente apresentavam porosidade excessiva e estrutura desorganizada, prejudicando a

qualidade do ferro produzido. Para contornar essas limitações, pesquisadores começaram a investigar meios alternativos que minimizassem a evolução de hidrogênio e favorecessem a deposição seletiva de ferro metálico.

A transição para o uso de meios alcalinos na eletrodeposição de ferro foi impulsionada pela busca de maior eficiência do processo e pela redução dos problemas enfrentados em meios ácidos. Em soluções alcalinas, a solubilidade dos íons férricos e ferrosos é menor, favorecendo a deposição de ferro metálico sem a competição intensa da evolução do hidrogênio. Além disso, os eletrodos sofrem menos corrosão em meios básicos, aumentando a estabilidade do sistema eletroquímico. Estudos recentes mostram que a escolha da concentração de hidróxido de sódio (NaOH) influencia diretamente na eficiência do processo, sendo um fator determinante para a cinética da deposição eletroquímica (ALLANORE et al., 2010a).

A primeira abordagem experimental documentada sobre a deposição eletroquímica de ferro metálico em meio alcalino demonstrou que o Fe^{2+} apresenta baixa solubilidade em soluções básicas concentradas. Isso levou os pesquisadores a explorar condições experimentais que favorecessem a dissolução do óxido e sua posterior redução no cátodo. Estudos como o de Yuan e Haarberg (2009) mostraram que, em soluções de NaOH altamente concentradas, a deposição de ferro metálico ocorre com maior eficiência devido à estabilização de espécies solúveis de ferro no meio alcalino, permitindo uma redução eletroquímica mais controlada e seletiva.

De acordo com Siebentritt et al. (2014), no início, eletrodos metálicos foram utilizados para a redução eletroquímica do ferro em meio alcalino. No entanto, os pesquisadores observaram que esses eletrodos apresentavam desafios, como deposições irregulares e baixa adesão do ferro metálico formado. Além disso, a evolução de hidrogênio no cátodo metálico reduzia a eficiência do processo e aumentava a porosidade do depósito. Como alternativa, a pesquisa passou a empregar eletrodos de grafite, que mostraram melhor adesão dos depósitos e maior estabilidade durante a eletrodeposição, permitindo um melhor controle sobre os parâmetros eletroquímicos.

A escolha da concentração de NaOH é um fator determinante na eficiência da eletrodeposição de ferro. O aumento da alcalinidade favorece a solubilização dos íons Fe^{3+} , proporcionando melhores condições para a deposição eletroquímica de ferro metálico. Em soluções altamente alcalinas, a formação de complexos solúveis de ferro é intensificada, o que

melhora a disponibilidade dos íons para a redução catódica. Entretanto, há um limite para esse benefício, pois concentrações excessivas podem aumentar a condutividade da solução, mas também intensificar reações parasitas, como a evolução de hidrogênio, reduzindo a eficiência faradaica do processo (SIDERWIN, 2022).

Segundo Yuan, Kongstein e Haarberg (2009), A escolha da concentração de NaOH é um fator determinante na eficiência da eletrodeposição de ferro. O aumento da alcalinidade favorece a solubilização dos íons Fe^{3+} , proporcionando melhores condições para a deposição eletroquímica de ferro metálico. Em soluções altamente alcalinas, a formação de complexos solúveis de ferro é intensificada, o que melhora a disponibilidade dos íons para a redução catódica. Entretanto, há um limite para esse benefício, pois concentrações excessivas podem aumentar a condutividade da solução, mas também intensificar reações parasitas, como a evolução de hidrogênio, reduzindo a eficiência faradaica do processo.

O processo eletrolítico é amplamente utilizado na fabricação de produtos químicos básicos, como soda cáustica e cloro, por meio da eletrólise de soluções de cloreto de sódio. Além disso, possui diversas aplicações, como a produção de hidrogênio e oxigênio a partir da decomposição eletrolítica da água. Embora o processo eletrolítico pareça simples em teoria, na prática industrial, vários fatores precisam ser considerados, incluindo impurezas, variações na composição do eletrólito, resistência elétrica, reações secundárias, geração de gases, compatibilidade do meio e qualidade dos depósitos (ALLANORE, 2008).

uso de um ânodo de níquel, enquanto o cátodo permanece sendo de grafite, pode melhorar significativamente a eficiência do processo eletroquímico de redução de Fe_2O_3 em ferro metálico. Conforme demonstrado por Yuan, Kongstein e Haarberg, o níquel como ânodo apresenta alta estabilidade em meio alcalino, reduzindo a degradação do eletrodo e minimizando a contaminação do eletrólito por resíduos metálicos. Além disso, a escolha do níquel contribui para uma maior eficiência faradaica, pois reduz as perdas energéticas associadas à formação de subprodutos indesejados. Essa configuração também melhora a condução elétrica do sistema e favorece um ambiente eletroquímico mais estável, possibilitando uma deposição mais uniforme do ferro no cátodo de grafite, evitando irregularidades e melhorando a qualidade do depósito metálico (YUAN; KONGSTEIN; HAARBERG, 2009).

O mecanismo eletroquímico envolvido na redução de Fe_2O_3 para ferro metálico segue uma sequência complexa de reações. Em meio alcalino, o Fe^{3+} se encontra na forma de

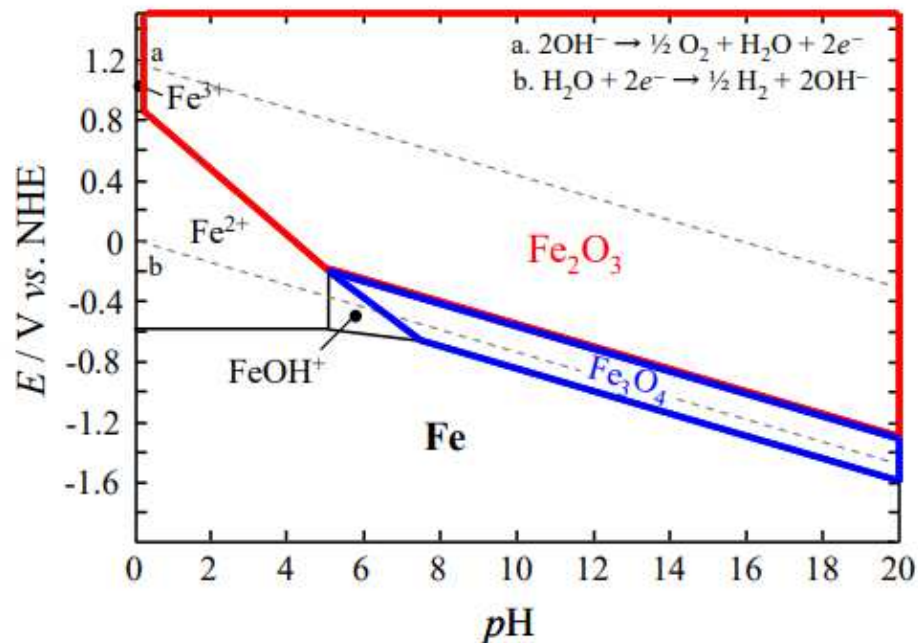
complexos hidroxilados, sendo reduzido primeiro a Fe^{2+} e, posteriormente, a ferro metálico no cátodo (TOKUSHIGE; KONGSTEIN; HAARBERG, 2013). O processo pode ser representado pelas seguintes equações:



A temperatura da solução também tem um impacto significativo na eletrodeposição de ferro. Yuan e Haarberg (2009) verificaram que o aumento da temperatura melhora a mobilidade dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , reduzindo limitações difusionais e promovendo uma deposição mais uniforme do ferro metálico no eletrodo. Entretanto, a temperatura elevada também acelera a evolução de hidrogênio, que compete com a deposição de ferro, reduzindo a eficiência do processo. Dessa forma, é essencial encontrar um equilíbrio entre uma temperatura suficientemente alta para melhorar a cinética da reação e baixa o suficiente para minimizar perdas de eficiência por reações secundárias.

A estabilidade das espécies de ferro em solução aquosa depende do pH e do potencial aplicado, conforme representado no diagrama de Pourbaix. Esse diagrama ilustra as regiões onde diferentes formas de ferro, como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe_2O_3 (hematita), Fe_3O_4 (magnetita) e Fe metálico, são termodinamicamente estáveis. Em potenciais elevados e pH ácido, o ferro permanece na forma solúvel Fe^{3+} , enquanto em pH moderado e potenciais intermediários, pode existir como Fe^{2+} dissolvido. Já a hematita (Fe_2O_3) é estável em meio neutro a alcalino e em potenciais positivos, enquanto a magnetita (Fe_3O_4) predomina em condições levemente redutoras e alcalinas. Para a deposição de ferro metálico, é necessário um potencial suficientemente negativo, geralmente abaixo de -0,8 V em meio alcalino. No entanto, a linha de redução da água indica que, para potenciais muito baixos, a formação de hidrogênio pode competir com a deposição de ferro, reduzindo a eficiência do processo. Assim, a escolha do potencial de eletrodeposição deve equilibrar a eficiência da redução do Fe^{3+} e minimizar a evolução de hidrogênio. A Figura 3 ilustra a relação entre potencial e pH para os diferentes estados do ferro, demonstrando as condições ideais para a deposição de ferro metálico (TOKUSHIGE; KONGSTEIN; HAARBERG, 2013).

Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 110°C.



Fonte: Tokushige; Kongstein; Haarberg, 2013.

Historicamente, a deposição de ferro por eletrólise em meio aquoso é conhecida principalmente para obter formas específicas de ferro ou ferro de alta pureza. Isso inclui aplicações como galvanoplastia, fabricação de tubos de ferro, matrizes para impressão e produção de ferro em pó para metalurgia do pó. Também existem pesquisas e patentes que exploram o uso de efluentes de decapagem ácida para gerar ferro metálico e cloro. Nessas aplicações, geralmente, utiliza-se um ânodo solúvel de ferro e um cátodo metálico ou metalizado, onde o ferro é depositado. Para o tratamento de efluentes de decapagem, empregam-se ânodos resistentes ao cloro para recuperar esse gás. O banho é composto por sais de ferro II com alguns aditivos para melhorar a condutividade e normalmente opera em temperaturas elevadas (TOKUSHIGE, 2013).

A produção industrial de ferro e ligas metálicas por via eletrolítica enfrenta desafios consideráveis, principalmente relacionados à eficiência energética. Um dos problemas centrais é a formação de ferro oxidado no eletrólito, o que reduz o rendimento ao consumir parte da energia aplicada. Além disso, a evolução de gás hidrogênio no cátodo interfere na deposição metálica, tornando o processo menos eficiente. Embora a eletrodeposição seja uma alternativa interessante devido à simplicidade da instalação e ao potencial para reduzir emissões, a eficiência elétrica ainda é um obstáculo para sua aplicação em larga escala na indústria do aço.

Para mitigar essas limitações, pesquisas recentes têm explorado diferentes abordagens. A produção de ferro eletrolítico em sais fundidos, por exemplo, permite maior eficiência energética, mas exige temperaturas extremamente altas. Já os eletrólitos básicos em meio aquoso têm sido estudados como uma alternativa mais viável, pois operam a temperaturas mais baixas e podem apresentar melhor controle sobre a cinética da deposição. No entanto, a presença de água no sistema pode desencadear reações colaterais, como a formação de hidróxido de ferro e a evolução de hidrogênio, comprometendo a eficiência do processo. A densidade de corrente também é um fator crítico para a produtividade da eletrodeposição, sendo influenciada pela concentração salina da solução. Concentrações mais altas de eletrólitos permitem o uso de maiores densidades de corrente, impactando diretamente a taxa de deposição e a morfologia do ferro obtido (LOPES, 2022b).

Com base nos dados obtidos de eficiência faradaica neste estudo, é possível estabelecer uma comparação preliminar de custo com o processo convencional de produção de ferro em altos-fornos. Segundo Barberousse et al. (2020), o processo eletroquímico desenvolvido pelo projeto SIDERWIN apresenta um consumo energético total de aproximadamente 3.611 kWh por tonelada de ferro produzido. Considerando um custo médio de €0,05 por kWh, o custo energético direto seria de cerca de €180 por tonelada. Em contraste, o processo tradicional via alto-forno, embora varie de acordo com a região e o preço do carvão, apresenta custos energéticos totais da ordem de €150 a €200 por tonelada. No entanto, ao considerar a elevada emissão de CO₂ da rota convencional — cerca de 2 toneladas de CO₂ por tonelada de ferro — frente a uma redução de até 85% no processo eletroquímico, observa-se uma vantagem ambiental significativa. Assim, mesmo com custos próximos, a rota eletroquímica se mostra promissora quando se considera o avanço das energias renováveis e as crescentes restrições regulatórias sobre emissões de carbono (BARBEROUSSE et al., 2020).

3.5 Redução direta em solução eutética.

De acordo com Urcezino (2017) os solventes eutéticos profundos (Deep Eutectic Solvents - DES) surgiram como uma alternativa sustentável e de baixo custo aos líquidos iônicos convencionais para aplicações eletroquímicas. O conceito foi inicialmente explorado na década de 2000, com o objetivo de criar meios eletrolíticos de fácil síntese, baixa toxicidade e alta estabilidade térmica. Esses solventes apresentam propriedades únicas, como baixa volatilidade, alta condutividade iônica e capacidade de dissolver óxidos metálicos, o que os torna promissores para processos eletroquímicos. Estudos recentes indicam que sua composição

pode ser ajustada para otimizar a deposição de metais, tornando-os uma opção viável para a eletrodeposição de ferro metálico a partir de óxidos de ferro.

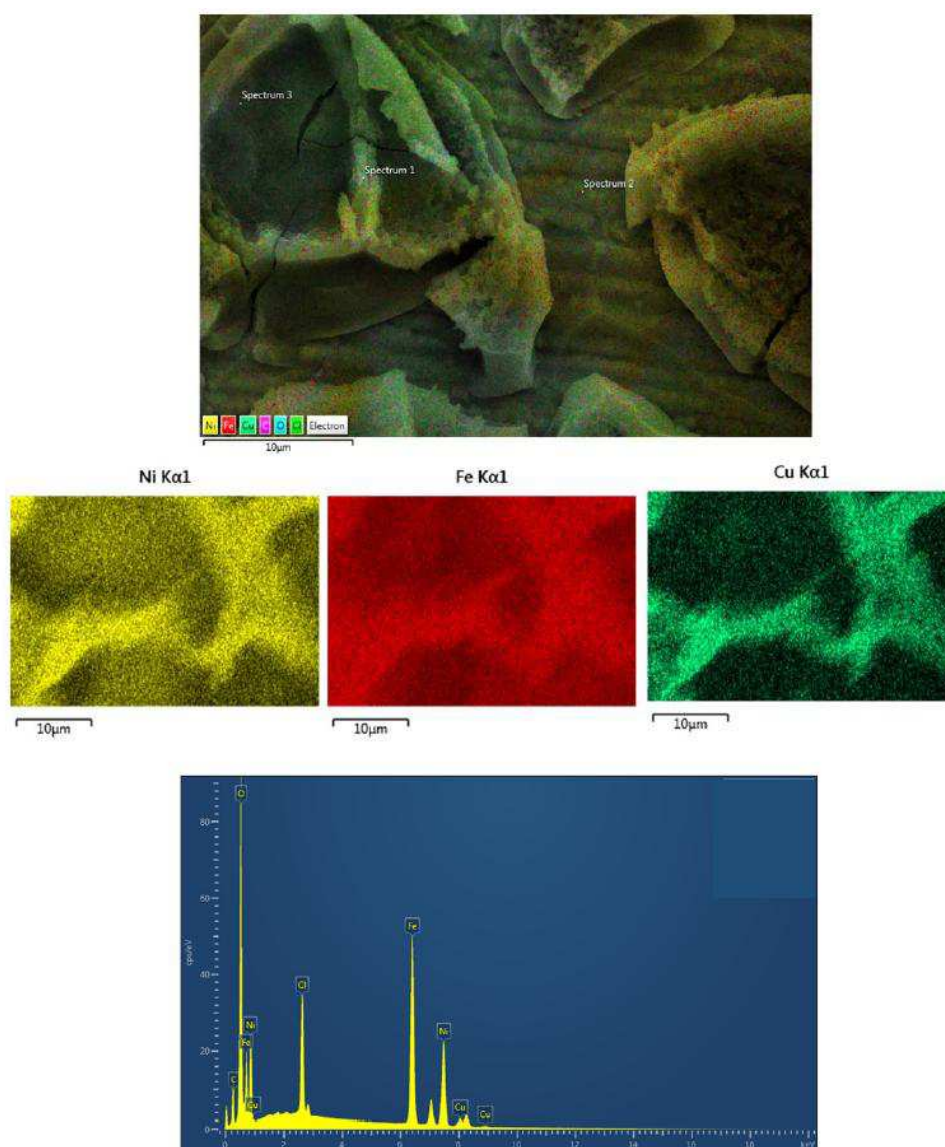
A busca por alternativas sustentáveis na eletrodeposição de ferro levou à investigação dos solventes eutéticos profundos (Deep Eutectic Solvents – DES), que apresentam vantagens significativas em comparação aos eletrólitos aquosos convencionais. Esses solventes são compostos por misturas de sais e doadores de ligações de hidrogênio, formando um meio condutor capaz de dissolver diversas espécies metálicas e proporcionar um ambiente eletroquímico estável para a deposição de metais. Diferentemente das soluções aquosas, os DES possuem baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e uma ampla janela eletroquímica, permitindo a redução de óxidos metálicos sem a presença de reações colaterais significativas, como a evolução de hidrogênio (SCHIFFRIN, 2015).

Entre os solventes eutéticos mais estudados para a eletrodeposição de ferro, destaca-se a combinação de cloreto de colina com diferentes doadores de ligações de hidrogênio, como glicerol, ureia e etileno glicol. Esses solventes apresentam propriedades físico-químicas que influenciam diretamente o processo de deposição, como viscosidade, condutividade iônica e solubilidade do óxido de ferro na solução. Trabalhos recentes demonstraram que a escolha da razão molar entre os componentes do solvente eutético pode impactar significativamente a eficiência da deposição e a morfologia dos depósitos obtidos (LUVIZON, 2022). A variação na razão molar do solvente influencia a mobilidade iônica e a interação dos íons ferro com os ligantes presentes na solução, podendo favorecer ou dificultar a deposição eletroquímica.

A figura 4 apresenta micrografias de MEV e mapeamento por EDX do depósito de Ni-Fe obtido sobre um substrato de cobre em um meio eutético composto por cloreto de colina e etilenoglicol (ChCl:2EG) a 70 °C. O espectro EDX confirma a presença de níquel e ferro, indicando a deposição homogênea da liga metálica. A utilização de um meio eutético oferece vantagens significativas em relação às soluções aquosas tradicionais, como maior estabilidade térmica, menor volatilidade e um ambiente altamente condutor, favorecendo a deposição controlada dos íons metálicos. Além disso, a ausência de água reduz reações colaterais, como a evolução de hidrogênio, melhorando a eficiência faradaica do processo. Esses fatores tornam o uso de líquidos iônicos e solventes eutéticos uma alternativa promissora para a eletrodeposição de ferro metálico, possibilitando ajustes na composição e nas condições operacionais para otimizar a formação do depósito. A presença de níquel na liga também sugere que esse metal

pode atuar como catalisador na redução de ferro, reforçando a importância de investigar sua influência em futuras otimizações do processo eletroquímico (URCEZINO, 2017).

Figura 4 – Imagens de MEV e mapeamento EDX do depósito de Ni-Fe obtido em meio eutético (ChCl:2EG) sobre substrato de Cu, evidenciando a eletrodeposição da liga metálica em solução eutética a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm⁻².



Fonte: Urcezino, 2017.

A eletrodeposição de ferro em solventes eutéticos apresenta desafios distintos em comparação com soluções aquosas alcalinas. Um dos principais fatores limitantes é a alta viscosidade do meio eutético, especialmente em sistemas contendo glicerol. A viscosidade elevada reduz a difusão dos íons de ferro até a superfície do eletrodo, dificultando a deposição

homogênea e diminuindo a eficiência faradaica. Como resultado, a deposição pode ocorrer de maneira não uniforme, levando à formação de camadas finas e menos aderentes de ferro metálico. Além da viscosidade, a condutividade elétrica dos solventes eutéticos tende a ser inferior à das soluções alcalinas convencionais, o que impacta a eficiência do processo eletroquímico. A baixa condutividade resulta em maior resistência ôhmica, exigindo potenciais mais elevados para promover a deposição de ferro. Isso pode aumentar a geração de reações secundárias, como a evolução de hidrogênio no cátodo, reduzindo ainda mais a eficiência da deposição de ferro (DOS SANTOS, Luis PM et al, 2019)

A análise detalhada da redução de óxidos de ferro em meios de sal eutético, com foco na termodinâmica e cinética do processo, revela como as propriedades do sal eutético influenciam a eficiência da redução, considerando fatores como temperatura e composição da solução. Uma combinação otimizada dessas variáveis pode melhorar significativamente a taxa de redução e a formação de ferro metálico. Conclui-se que soluções eutéticas oferecem condições favoráveis para a redução direta de óxidos metálicos, facilitando uma interação eficaz entre as propriedades termodinâmicas e cinéticas do sistema (ABBOTT; RYDER; KÖNIG, 2008).

4.0 MATERIAIS

4.1 Eletrodos de grafite

Os eletrodos de grafite utilizados foram adquiridos comercialmente e possuem elevada pureza, garantindo melhor estabilidade eletroquímica e minimizando interferências nas medições. Antes do uso, os eletrodos foram limpos com soluções adequadas para remoção de impurezas e resíduos superficiais, evitando a redução da corrente durante o processo de eletrodeposição (ALLANORE, 2010).

4.2 Contra-eletrodo de níquel

Foi utilizada uma **malha de níquel** como contra-eletrodo no sistema eletroquímico. O níquel foi escolhido devido à sua alta condutividade elétrica e resistência à corrosão em meio altamente alcalino, proporcionando maior estabilidade durante os experimentos eletroquímicos. Além disso, estudos indicam que o níquel favorece a eficiência da deposição de ferro ao minimizar a degradação do eletrodo durante o processo (YUAN; HAARBERG, 2009).

4.3 Becker de PTFE

Estes recipientes são feitos de politetrafluoroetileno (PTFE), um polímero que oferece alta resistência a produtos altamente alcalinos. Essa resistência química torna-os ideais para experimentos que envolvem reagentes agressivos, onde outros materiais poderiam ser degradados ou reagir com os produtos químicos utilizados (YUAN, 2009).

4.4 Hematita (Fe_2O_3)

A utilização da hematita (Fe_2O_3) como material para deposição foi escolhida por ser um mineral bastante semelhante aos encontrados no norte do Brasil, sendo de fácil acesso. Além disso, o uso desse material permite explorar a deposição de ferro metálico em diferentes minerais da mesma natureza, abrindo novas frentes para a pesquisa e exploração.

4.5 NaOH

Conforme indicado nas referências bibliográficas, o NaOH é utilizado como base da solução para eletrodeposição devido à sua boa reatividade com o Fe_2O_3 . Embora o NaOH seja um material de categoria de risco 8, tem se mostrado muito viável para estudos e aplicações em métodos de deposição de ferro por meio alcalino.

4.6 Solvente eutético (Cloreto de colina e glicerol)

O solvente eutético utilizado foi preparado a partir da mistura **cloreto de colina (ChCl)** e **glicerol na razão molar de 1:2**. Essa mistura é classificada como um **Solvente Eutético Profundo (DES)**, apresentando baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e capacidade de dissolver uma ampla gama de sais metálicos. O uso desse meio alternativo visa investigar a possibilidade de deposição de ferro metálico sem o uso de eletrólitos aquosos, minimizando reações indesejadas como a evolução de hidrogênio, comum em soluções altamente alcalinas (ABBOTT; RYDER; KÖNIG, 2008).

4.7 Água destilada

A água destilada foi utilizada para dissolução do NaOH e preparo das soluções eletrolíticas. A escolha desse tipo de água deve-se à necessidade de evitar interferências causadas por íons dissolvidos, garantindo maior reprodutibilidade dos experimentos.

5 METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido seguindo uma abordagem experimental estruturada em quatro etapas principais: obtenção dos eletrodos, preparação das soluções alcalinas e eutéticas, realização dos ensaios eletroquímicos e análise dos materiais depositados nos eletrodos. Todas essas etapas foram conduzidas utilizando os equipamentos disponíveis nos seguintes laboratórios da Universidade Federal do Ceará (UFC): Laboratório de Fundição(LF), Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), Laboratório de Materiais Avançados (LMA) e Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM).

5.1 Obtenção dos eletrodos

Os eletrodos de grafite utilizados nos experimentos foram obtidos a partir de grafite de alta pureza, amplamente empregado na siderurgia. A escolha desse material deve-se à sua elevada condutividade elétrica, resistência à corrosão e uniformidade estrutural, garantindo maior reprodutibilidade nos ensaios eletroquímicos. Antes do uso, os eletrodos foram submetidos a um processo de limpeza em álcool isopropílico por 10 minutos em agitador ultrassônico, visando a remoção de impurezas superficiais. Em seguida, foram levemente lixados para otimizar a adesão dos depósitos metálicos. Para os ensaios com a solução eutética, os eletrodos foram revestidos com uma camada de vidro, garantindo maior estabilidade e controle sobre as reações eletroquímicas.

5.2 Preparo das soluções.

5.2.1 Soluções alcalinas.

Para o estudo das condições ideais de eletrodeposição de ferro, foi necessário dividir as soluções em diferentes baterias experimentais. No total, foram preparadas 24 soluções de 50 mL, com variações na concentração de NaOH e Fe_2O_3 . Foram preparadas quatro soluções de 5 mol/L de NaOH contendo 20 mmol/L de Fe_2O_3 , quatro soluções de 10 mol/L de NaOH contendo 20 mmol/L de Fe_2O_3 e três soluções de 5 mol/L de NaOH contendo 10 mmol/L de Fe_2O_3 . Além disso, foram feitas sete soluções de 18 mol/L de NaOH contendo 20 mmol/L de Fe_2O_3 , três soluções de 18 mol/L de NaOH contendo 50 mmol/L de Fe_2O_3 e três soluções de 18 mol/L de NaOH contendo 100 mmol/L de Fe_2O_3 . A separação em diferentes concentrações permitiu avaliar a influência da molaridade da solução alcalina na eficiência da eletrodeposição e na morfologia do material depositado.

5.2.2 Soluções Eutéticas.

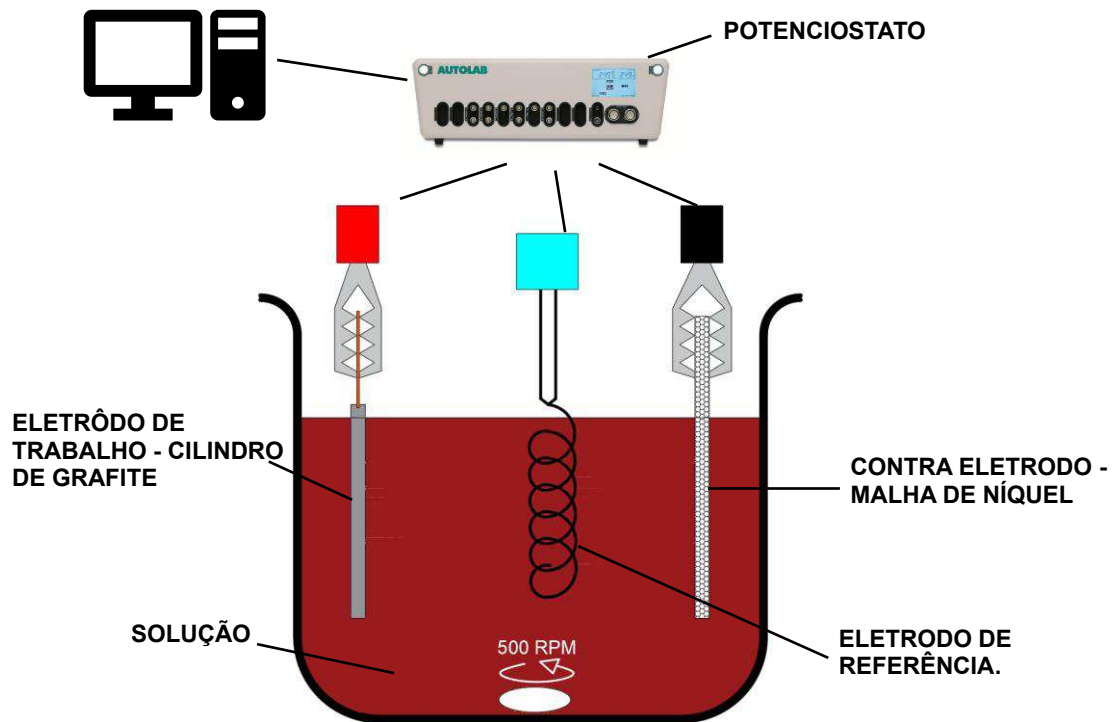
A preparação do solvente eutético foi realizada utilizando uma razão molar de 1:2 entre cloreto de colina e glicerol. Para a obtenção de 10 mL da solução eutética. Com o objetivo de avaliar a influência da concentração de Fe_2O_3 no processo de eletrodeposição, foram preparadas cinco soluções contendo 20 mmol/L de Fe_2O_3 , além de três soluções de 10 mL com concentrações de 10 mmol/L, 50 mmol/L e 100 mmol/L de Fe_2O_3 . A escolha dessas concentrações permitiu a comparação direta entre os sistemas alcalino e eutético, visando determinar a viabilidade da deposição de ferro metálico em meio eutético e sua eficiência em relação às soluções alcalinas.

5.3 Ensaio eletroquímico.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT30 (Metrohm), operado por meio do software Nova 2.1. A configuração experimental foi baseada em uma célula eletrolítica de três eletrodos, composta por um eletrodo de trabalho de grafite de alta pureza, um contraeletrodo de malha de níquel e um eletrodo de referência Ag/AgCl, garantindo um potencial estável durante os experimentos. Para os ensaios realizados em solução alcalina, a célula eletrolítica foi montada em um béquer de politetrafluoretileno (PTFE), devido à sua resistência química superior a meios altamente alcalinos. Já para os ensaios com solução eutética, um béquer de vidro foi utilizado. Além disso, nos ensaios eutéticos, o eletrodo de trabalho foi encamisado com vidro para minimizar interferências e melhorar a estabilidade eletroquímica do sistema. Os experimentos foram conduzidos dentro de uma capela com exaustão, reduzindo riscos associados à inalação de vapores e garantindo um ambiente controlado para a manipulação das soluções.

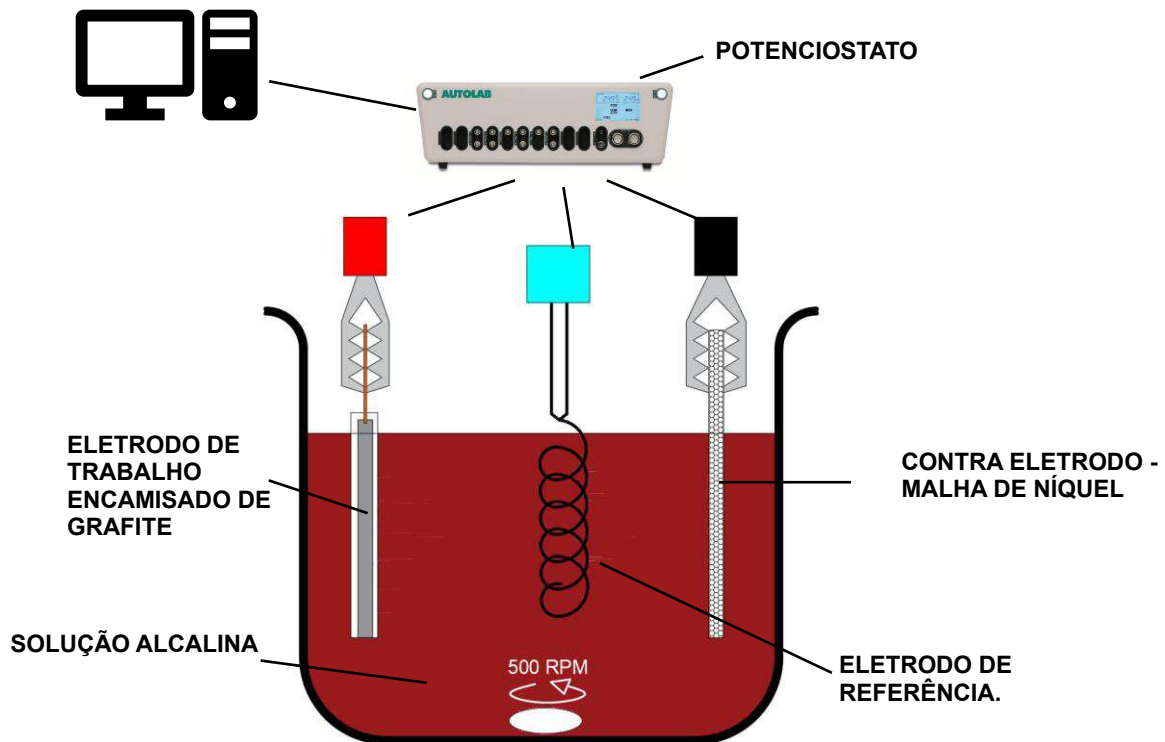
Todas as soluções foram aquecidas e agitadas em uma chapa aquecedora com rotação magnética, garantindo uma homogeneização eficiente do meio reacional. O controle da temperatura foi monitorado com o auxílio de um termômetro externo, assegurando que a temperatura na célula eletrolítica permanecesse constante durante os experimentos. A agitação foi mantida em 500 rpm, tanto para as soluções alcalinas quanto para as soluções eutéticas, otimizando a difusão dos íons na interface eletrodo-solução e garantindo uma deposição mais uniforme. A Figura 5 apresenta o esquema da célula eletrolítica utilizada para as soluções alcalinas, enquanto a Figura 6 ilustra o sistema desenvolvido para os ensaios com solução eutética.

Figura 5-Esquema ilustrativo da célula eletrolítica para solução alcalina



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6 - Esquema ilustrativo da célula eletrolítica para a solução eutética.

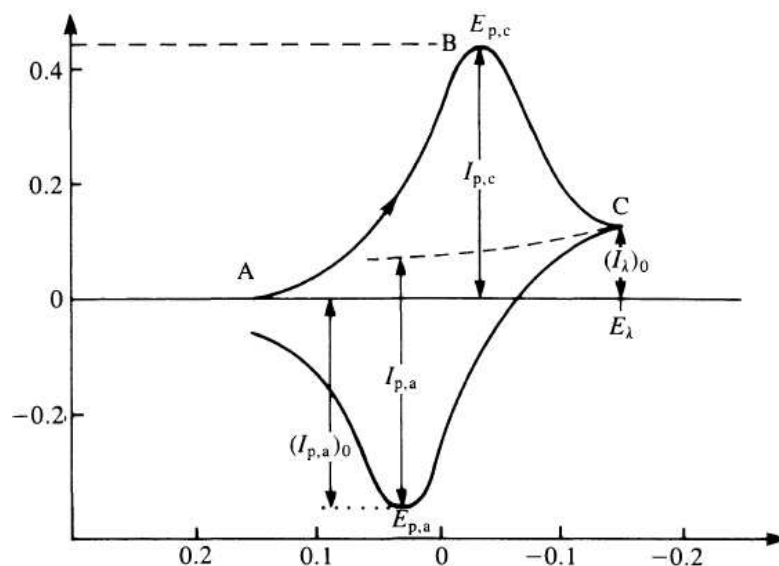


Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.1 Voltametria cíclica.

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para investigar os mecanismos de deposição e dissolução de metais, sendo essencial para otimizar processos de eletrodeposição. Essa técnica fornece informações detalhadas sobre a transferência de carga, a cinética da reação eletroquímica e a formação de intermediários, permitindo uma compreensão mais profunda dos processos envolvidos. Na voltametria cíclica, um potencial elétrico é aplicado ao eletrodo de trabalho, variando linearmente ao longo do tempo dentro de uma faixa de potenciais predefinida. A varredura ocorre em duas etapas: primeiro, o potencial aumenta em uma direção (varredura direta), promovendo a redução ou oxidação das espécies eletroativas presentes na solução; em seguida, o potencial é invertido (varredura reversa), permitindo a observação da reversibilidade do processo e a identificação de reações secundárias. A corrente elétrica gerada durante essas varreduras é registrada e plotada em um gráfico de corrente versus potencial, formando o voltamograma característico da amostra analisada. A interpretação dos voltamogramas permite avaliar a natureza das reações que ocorrem no eletrodo, distinguindo entre processos reversíveis e irreversíveis, bem como determinando os potenciais de pico de redução e oxidação. Como ilustrado na Figura 7, um voltamograma típico apresenta picos catódicos e anódicos, que indicam os potenciais nos quais a deposição e a dissolução do metal ocorrem. O deslocamento dos picos pode revelar fatores como sobrepotencial, resistência à difusão e interações entre espécies eletroativas na solução (BRETT; BRETT, 1993).

Figura 7-Ilustração de modelo de voltametria cíclica reversível.



Fonte: Brett; 1993.

Na voltametria cíclica, um voltamograma típico exibe picos catódicos e anódicos, correspondentes às reações de redução (deposição) e oxidação (dissolução) dos íons metálicos na solução. As posições desses picos, conhecidas como potenciais de pico, fornecem informações essenciais sobre os potenciais nos quais os íons metálicos são reduzidos a ferro metálico e reoxidados a espécies solúveis. Além disso, a intensidade das correntes de pico está diretamente relacionada à taxa de deposição, à concentração dos íons metálicos no meio reacional e à cinética do processo eletroquímico. No presente estudo, a voltametria cíclica foi utilizada para investigar a redução direta da hematita (Fe_2O_3) para ferro metálico em diferentes condições de eletrólito. As análises comparativas entre soluções alcalinas e eutélicas permitiram identificar as diferenças na cinética da deposição, o impacto da condutividade dos meios reacionais e os desafios associados à nucleação e crescimento do ferro depositado. Essa técnica se mostrou indispensável para avaliar o potencial ideal de deposição, a presença de reações competitivas, como a evolução de hidrogênio, e a eficiência do processo eletroquímico em cada sistema investigado. Dessa forma, a voltametria cíclica foi fundamental para compreender o comportamento eletroquímico do Fe_2O_3 e otimizar as condições experimentais para a deposição de ferro metálico (DA SILVA FONSECA, 2020).

5.3.2 Cronoamperometria.

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica que monitora a variação da corrente elétrica ao longo do tempo sob um potencial fixo. No contexto da eletrodeposição de ferro, essa técnica é essencial para analisar o crescimento da camada metálica, permitindo avaliar a eficiência do processo e os mecanismos de nucleação e crescimento do ferro depositado. Durante o experimento, um potencial elétrico constante é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, enquanto a corrente resultante é registrada ao longo do tempo. Esse potencial fixo impulsiona a redução eletroquímica dos íons de ferro (Fe^{3+} ou Fe^{2+}) na solução eletrolítica, levando à formação do depósito metálico sobre o eletrodo de trabalho (BARD, 2021). No início do experimento, a corrente elétrica exibe um rápido crescimento, associado à nucleação inicial dos íons de ferro sobre a superfície do eletrodo. Esse estágio inicial reflete o aparecimento de pequenos núcleos metálicos que servirão como base para o crescimento posterior do filme depositado. À medida que a deposição avança, a corrente começa a decair progressivamente, indicando que os núcleos estão se expandindo e coalescendo, tornando a camada mais homogênea e densa. Esse comportamento pode ser influenciado por diversos fatores, como concentração do eletrólito, temperatura da solução, presença de aditivos e propriedades do eletrodo (ALLANORE, 2010a).

Na presente pesquisa, a cronoamperometria foi utilizada para investigar as diferenças na deposição de ferro em soluções alcalinas e eutéticas, comparando os mecanismos de crescimento do filme depositado e avaliando os desafios associados à nucleação e ao desenvolvimento da camada metálica em cada meio. O comportamento da corrente ao longo do tempo permitiu identificar limitações difusionais, efeitos de passivação e fenômenos competitivos, como a evolução de hidrogênio, que pode reduzir a eficiência faradaica do processo.

5.3.3 Cronopotenciometria.

A cronopotenciometria é uma técnica eletroquímica que mede a variação do potencial elétrico ao longo do tempo sob a aplicação de uma corrente constante. Diferente da cronoamperometria, onde o potencial é fixo e a corrente varia, na cronopotenciometria o sistema opera mantendo um fluxo de carga constante, permitindo avaliar a evolução das reações eletroquímicas em diferentes condições de deposição (BARD; FAULKNER, 2001). No contexto da eletrodeposição de ferro, essa técnica é amplamente utilizada para analisar a estabilidade do processo e os fenômenos eletroquímicos que ocorrem durante a deposição. Ao aplicar uma corrente constante, o eletrodo de trabalho sofre variações de potencial que refletem mudanças no mecanismo de deposição, sendo possível identificar alterações na resistência da interface eletrodo/solução devido ao crescimento do filme metálico, efeitos de passivação causados pela formação de óxidos ou hidróxidos sobre o eletrodo, evolução de hidrogênio que pode afetar a eficiência faradaica do processo e a saturação da superfície do eletrodo, indicando um limite para a deposição contínua do metal.

Nos experimentos realizados nesta pesquisa, todas as análises de cronopotenciometria foram conduzidas utilizando uma corrente constante de 100 mA, permitindo uma comparação direta entre os diferentes eletrólitos testados. A aplicação dessa corrente fixa possibilitou avaliar a resposta eletroquímica do sistema e identificar os potenciais alcançados sob essa condição. A cronopotenciometria foi aplicada para comparar a deposição de ferro em soluções alcalinas e eutéticas, avaliando a estabilidade do eletrólito, a resistência da interface eletrodo/solução e a presença de reações parasitas que possam comprometer a eficiência do processo. A análise dos cronopotenciogramas auxilia na identificação dos potenciais críticos para a deposição e na otimização dos parâmetros eletroquímicos, garantindo uma deposição mais eficiente e uniforme. Os resultados obtidos permitem compreender melhor o comportamento eletroquímico do ferro em diferentes condições experimentais, auxiliando na

otimização dos parâmetros de deposição e na identificação de potenciais mais adequados para a obtenção de filmes metálicos homogêneos e de alta pureza.

5.3.4 Ensaios Eletroquímicos alterando a molaridade da solução alcalina.

Na solução alcalina, foi conduzido um estudo para determinar a influência da molaridade na deposição de ferro metálico, utilizando eletrodos de grafite e alterando a temperatura da solução. A aplicação de corrente elétrica promoveu a redução dos íons de ferro dissolvidos no eletrólito, resultando na deposição do material sobre o cátodo. Durante os experimentos, diferentes concentrações de NaOH foram testadas para avaliar a taxa de deposição, a uniformidade do revestimento e a eficiência do processo.

A análise eletroquímica buscou estabelecer uma relação entre a molaridade da solução e as propriedades do ferro depositado. Molaridades mais baixas tendem a reduzir a taxa de deposição, enquanto concentrações elevadas podem acelerar o processo. No entanto, um aumento excessivo da molaridade pode intensificar a formação de hidrogênio gasoso, comprometendo a eficiência faradaica e levando à formação de depósitos menos aderentes e mais porosos. A competição entre a deposição de ferro e a evolução de hidrogênio foi monitorada por meio dos ensaios eletroquímicos, auxiliando na identificação das condições ideais para maximizar a eficiência e a qualidade do ferro obtido. Dessa forma, os resultados deste estudo contribuem para a compreensão dos limites operacionais da eletrodeposição de ferro em meio alcalino, permitindo a otimização do processo para aplicações industriais e laboratoriais (ZOU, 2015).

5.3.5 Ensaios Eletroquímicos alterando a temperatura.

A temperatura é um dos fatores mais relevantes na eletrodeposição de ferro, influenciando diretamente a eficiência da corrente elétrica, a cinética de redução dos íons metálicos e a morfologia do depósito. De acordo com a literatura, temperaturas próximas a 100°C são ideais para melhorar a deposição e aumentar a eficiência faradaica. Para avaliar essa influência, foram realizadas medições com soluções contendo 10 mmol/L, 20 mmol/L, 50 mmol/L e 100 mmol/L de Fe_2O_3 , utilizando concentrações de 5M, 10M e 18M de NaOH na solução alcalina. Para a solução eutética, a razão molar utilizada foi de 1:2 (cloreto de colina para glicerol), e os ensaios foram conduzidos a 80°C, 90°C e 100°C.

Durante os experimentos, verificou-se que o aumento da temperatura resulta em um

aumento significativo na corrente elétrica e na taxa de deposição do ferro. Além disso, a aderência e a uniformidade do depósito melhoraram consideravelmente nas temperaturas mais elevadas, corroborando estudos anteriores. Contudo, no caso da solução alcalina dissolvida em água, temperaturas próximas a 100°C podem levar à evaporação do solvente, o que pode alterar a concentração do eletrólito ao longo do tempo, afetando a repetibilidade dos experimentos.

Os resultados mostraram que, para a solução alcalina, a temperatura de 100°C proporcionou a melhor deposição, com maior eficiência e menor interferência de reações parasitas, como a evolução de hidrogênio. Já na solução eutética, a elevação da temperatura reduziu a viscosidade do meio, facilitando a difusão dos íons e promovendo uma deposição mais homogênea. Estudos de referência indicam que temperaturas próximas a 100°C são as mais adequadas para esses processos, podendo, em algumas condições, ser elevadas até 120°C para otimizar a eficiência e a qualidade do ferro depositado.

5.3.6 Ensaios Eletroquímicos com alterando a concentrações de Fe_2O_3 .

Para obter uma precisão maior e abranger diferentes parâmetros para os dois tipos de solução, tanto alcalina quanto eutética, foram preparadas soluções com concentrações de Fe_2O_3 de 10, 20, 50 e 100 mmol/L. Durante os ensaios, foi aplicada uma potência constante e mantida a temperatura específica para cada experimento, garantindo a comparação dos resultados em condições controladas. O objetivo era identificar as variações na corrente elétrica e avaliar como a concentração de Fe_2O_3 influencia a estabilidade do processo de eletrodeposição.

A alteração da concentração de Fe_2O_3 não demonstrou um aumento expressivo na taxa de deposição de ferro, indicando que o processo pode estar sendo controlado por outros fatores, como a difusão dos íons na solução ou limitações eletroquímicas inerentes ao sistema. Entretanto, soluções com concentrações mais elevadas de Fe_2O_3 apresentaram uma vantagem importante: a disponibilidade prolongada de íons de ferro na solução. Isso é relevante para processos contínuos, pois evita que a concentração de ferro se esgote rapidamente, mantendo a eletrodeposição eficiente por períodos mais longos. Para aplicações industriais, onde a célula eletrolítica precisa operar de forma sustentada, é essencial encontrar um equilíbrio entre a concentração de Fe_2O_3 e a eficiência do processo, garantindo que haja ferro suficiente para deposição sem comprometer a qualidade do material obtido (TOKUSHIGE, 2013).

5.4 Caracterização microestrutural via MO e MEV.

Para a caracterização das amostras de ferro eletrodepositado em diferentes condições experimentais, foram realizadas análises utilizando Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A caracterização microestrutural foi essencial para compreender a influência dos parâmetros eletroquímicos na morfologia e qualidade dos depósitos obtidos. Inicialmente, as amostras foram analisadas por microscopia óptica de alta resolução, permitindo uma avaliação preliminar da estrutura dos depósitos, incluindo a uniformidade, espessura e aderência da camada de ferro ao substrato. Posteriormente, as amostras foram preparadas para análise em MEV, onde foram obtidas imagens em diferentes aumentos, possibilitando a observação detalhada da morfologia da superfície do ferro depositado em escalas micro e nanométricas.

Conforme descrito na literatura, a análise por MO permitiu identificar características gerais do ferro eletrodepositado, enquanto o MEV, com sua capacidade de gerar imagens de alta resolução e grande profundidade de campo, possibilitou uma investigação mais detalhada da microestrutura, revelando aspectos como porosidade, formação de dendritas, tamanho e distribuição dos grãos cristalinos, trincas e outras imperfeições estruturais. Essas informações são fundamentais para correlacionar as condições experimentais utilizadas com a qualidade final do ferro depositado, permitindo um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de eletrodeposição (ALLANORE, 2010).

5.5 Difração de Raio-X.

A Difração de Raios X (DRX) foi empregada como técnica fundamental para analisar a composição e a estrutura cristalina do ferro eletrodepositado. Com a obtenção dos depósitos, foi realizada a remoção cuidadosa do material depositado dos eletrodos, a fim de investigar a presença de ferro metálico, bem como possíveis fases intermediárias que possam ter se formado durante a deposição eletroquímica.

Além da análise do ferro depositado, a técnica de DRX também foi aplicada para avaliar eventuais interações entre a solução eletrolítica e o eletrodo de grafite. Algumas condições experimentais poderiam levar à redução do eletrodo de grafite, influenciando a composição final do material depositado. Dessa forma, a aplicação da DRX permitiu verificar se houve alteração na estrutura do eletrodo de trabalho ao longo dos ensaios eletroquímicos.

A análise por DRX possibilitou a identificação das fases cristalinas presentes nos depósitos metálicos, fornecendo informações detalhadas sobre a formação do ferro eletrodepositado e possíveis impurezas estruturais. Além disso, a solução eletrolítica utilizada no processo também foi analisada por DRX para entender como sua composição química pode influenciar a estrutura final do ferro depositado. Essa abordagem possibilitou correlacionar os parâmetros eletroquímicos do processo com a qualidade estrutural e a pureza do material obtido, contribuindo para a otimização da metodologia de eletrodeposição (YUAN, 2009).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

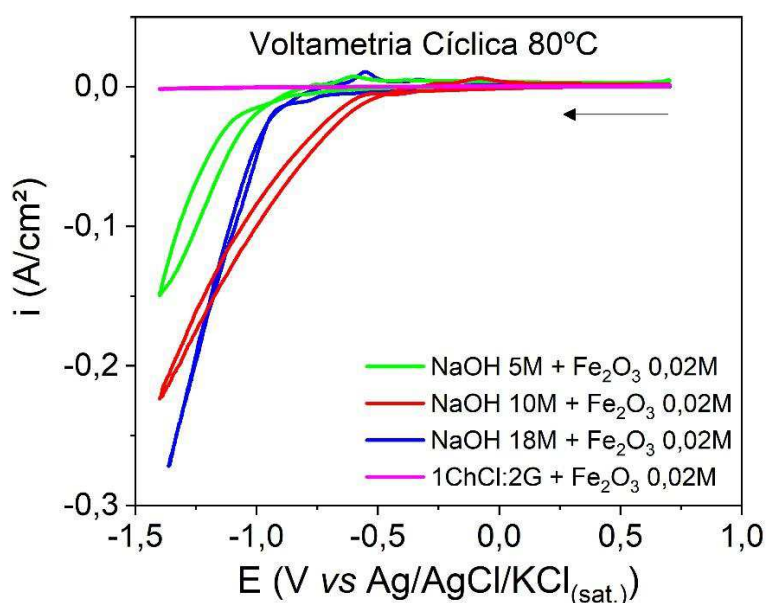
6.1 Voltametria Cíclica.

6.1.1 Influência da Molaridade da Solução.

A análise da voltametria cíclica para diferentes molaridades de NaOH em temperaturas de 80°C, 90°C e 100°C permite compreender o impacto desses fatores na redução eletroquímica do Fe_2O_3 . A variação da temperatura é um dos fatores críticos na otimização da eletrodeposição de ferro, uma vez que influencia a solubilidade do óxido de ferro, a mobilidade dos íons na solução e a eficiência da transferência de carga na interface eletrodo/solução. Além disso, a concentração de NaOH desempenha um papel fundamental na condução iônica do eletrólito, influenciando diretamente a corrente observada nos voltamogramas.

Conforme a figura 8 a voltametria cíclica realizada a 80°C mostra que em temperaturas mais baixas, a mobilidade iônica da solução é reduzida, o que limita a taxa de deposição do ferro. No entanto, observou-se que, conforme a molaridade do eletrólito aumentou de 5M para 18M, houve um aumento significativo da corrente, indicando que soluções mais concentradas favorecem a disponibilidade de íons para o processo de redução eletroquímica. Esse efeito é esperado, pois soluções mais concentradas de NaOH melhoram a solubilização do Fe_2O_3 e a condutividade do meio.

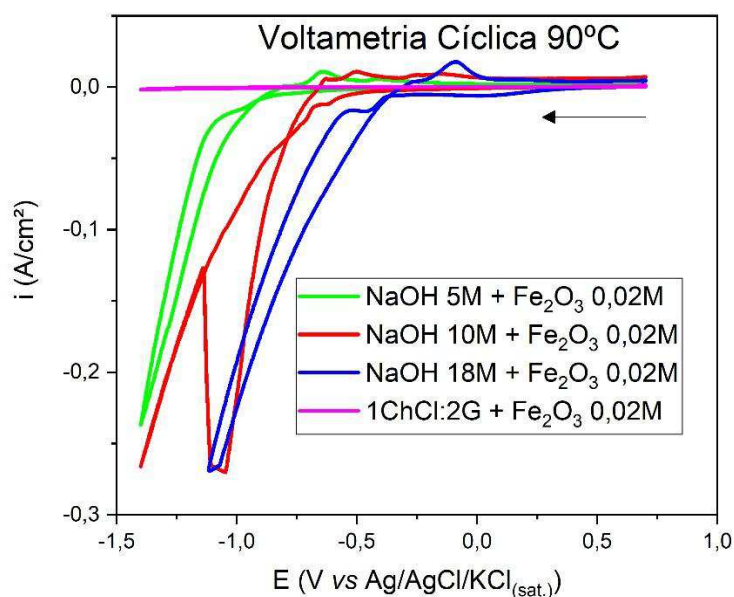
Figura 8-Voltametria Cíclica 20mM de Fe_2O_3 à 80°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Ilustrado na Imagem 9 com uma temperatura de 90°C, a diferença na corrente entre as diferentes molaridades ainda é perceptível, mas a amplitude da variação é menor quando comparada com os resultados obtidos a 80°C. Isso sugere que a elevação da temperatura contribui para um aumento na eficiência da deposição, independentemente da molaridade, reduzindo a dependência da concentração da base para a facilitação da eletrodeposição.

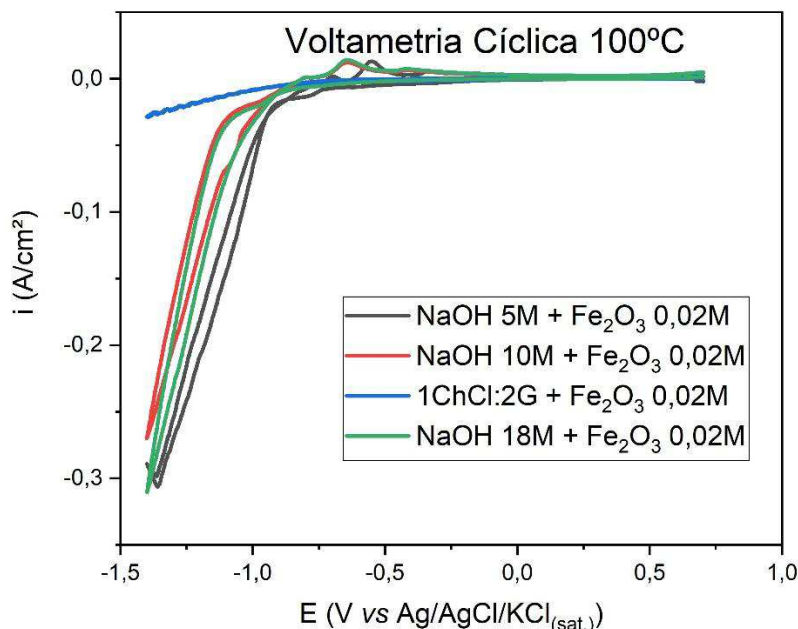
Figura 9-Voltametria Cíclica 20mM de Fe_2O_3 à 90°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A 100°C (Figura 10), a diferença na corrente entre as diferentes molaridades torna-se ainda menor. Embora a tendência de maior molaridade resultando em maior corrente ainda seja observada, o efeito é menos acentuado. Esse comportamento pode ser explicado pela maior mobilidade dos íons na solução e pelo aumento na cinética da reação, tornando o processo menos dependente da concentração de NaOH. A maior temperatura pode reduzir a resistência da solução e facilitar a transferência de elétrons, contribuindo para uma taxa de deposição mais eficiente independentemente da molaridade.

Figura 10-Voltametria Cíclica 20mM de Fe_2O_3 à 100°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Conforme ilustrados nas imagens é perceptível que a deposição ocorre quando trabalhamos com potenciais negativos e em resultado as correntes também respondem positivamente a deposição com valor negativo, e que a combinação de temperatura elevada e maior concentração de NaOH favorece a deposição de ferro metálico. No entanto, os ganhos marginais obtidos ao aumentar a molaridade em temperaturas elevadas indicam que, após um certo limite, a dependência da concentração torna-se menos relevante, sendo a temperatura o principal fator determinante para a eficiência do processo eletroquímico, mas também é perceptivo que com o aumento de corrente conforme o aumento de molaridade do solvente.

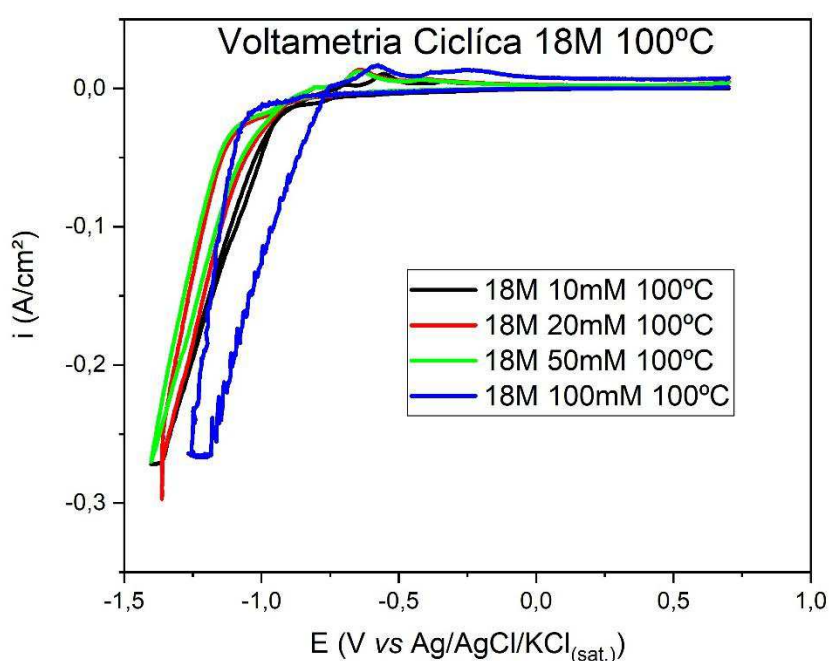
6.1.2 Comparação das Concentrações de Fe_2O_3 .

Com base nas observações feitas nos gráficos da voltametria cíclica, é possível analisar o impacto da concentração de Fe_2O_3 no comportamento eletroquímico dos sistemas alcalino e eutético.

No gráfico referente à solução alcalina, verificou-se que a concentração inicial de Fe_2O_3 não apresenta influência significativa sobre a corrente elétrica medida. No entanto, ao atingir a concentração de 100 mM de Fe_2O_3 , foi perceptível um aumento no ruído do

voltamograma, indicando que uma alta quantidade de partículas suspensas pode interferir na passagem da corrente elétrica. Essa interferência pode estar associada ao aumento da dispersão de partículas na solução, resultando em uma possível dificuldade na deposição do ferro metálico. O excesso de Fe_2O_3 pode gerar uma limitação difusional e até mesmo promover um efeito de blindagem na superfície do eletrodo, reduzindo a eficiência da eletrodeposição. De acordo com Yuan et al. (2009), onde os autores utilizaram eletrodos rotatórios para minimizar esse efeito. A rotação do eletrodo auxilia na renovação da camada difusional, promovendo um fluxo convectivo que reduz o acúmulo de partículas na superfície do eletrodo, mitigando a blindagem e melhorando a deposição do ferro metálico.

Figura 11-Voltametria Cíclica 18M à 100°C.

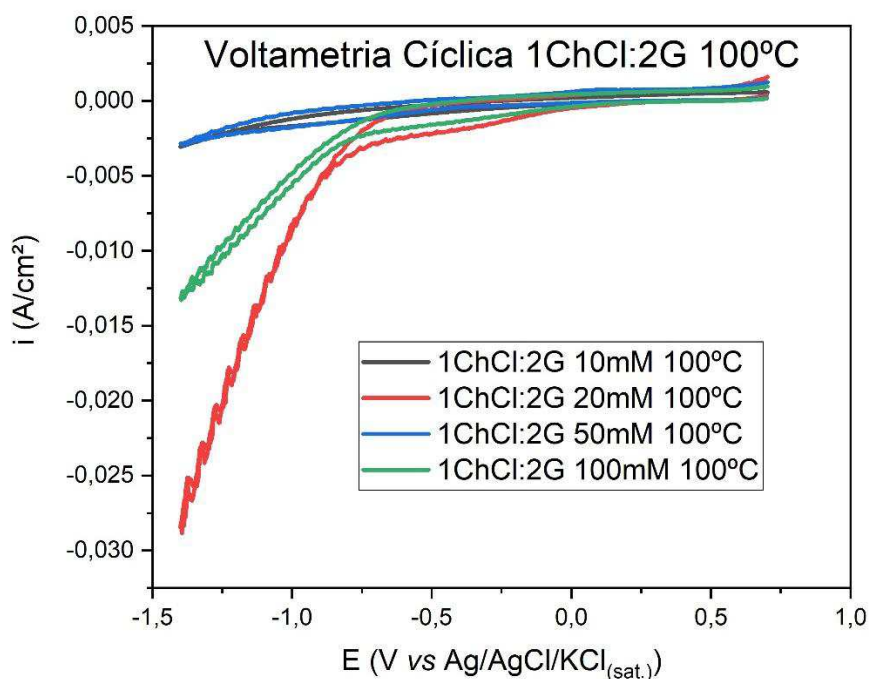


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Por outro lado, no gráfico referente à solução eutética, foi observado que as correntes obtidas foram significativamente menores em comparação com aquelas registradas para a solução alcalina. Esse comportamento era esperado, dado que os solventes eutéticos geralmente apresentam menor condutividade iônica devido à sua alta viscosidade, o que dificulta a mobilidade dos íons na solução e, consequentemente, a transferência de carga. Ainda assim, a solução eutética apresentou um comportamento semelhante ao da solução alcalina em relação à concentração de Fe_2O_3 : valores muito elevados de Fe_2O_3 podem comprometer a eficiência do processo eletroquímico. No caso da solução eutética, os melhores resultados foram

obtidos para concentrações próximas de 20 mM, sugerindo que essa é a quantidade mais adequada para maximizar a deposição de ferro nesse meio.

Figura 12-Voltametria 1ChCl:2G à 100°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Dessa forma, os resultados reforçam a importância de um controle rigoroso da concentração de Fe_2O_3 na solução eletrolítica. Enquanto no meio alcalino concentrações excessivas podem levar a dificuldades na deposição devido ao excesso de partículas em suspensão, no meio eutético a influência da viscosidade do solvente se soma a esse efeito, tornando ainda mais crítico o controle da quantidade de Fe_2O_3 dissolvido.

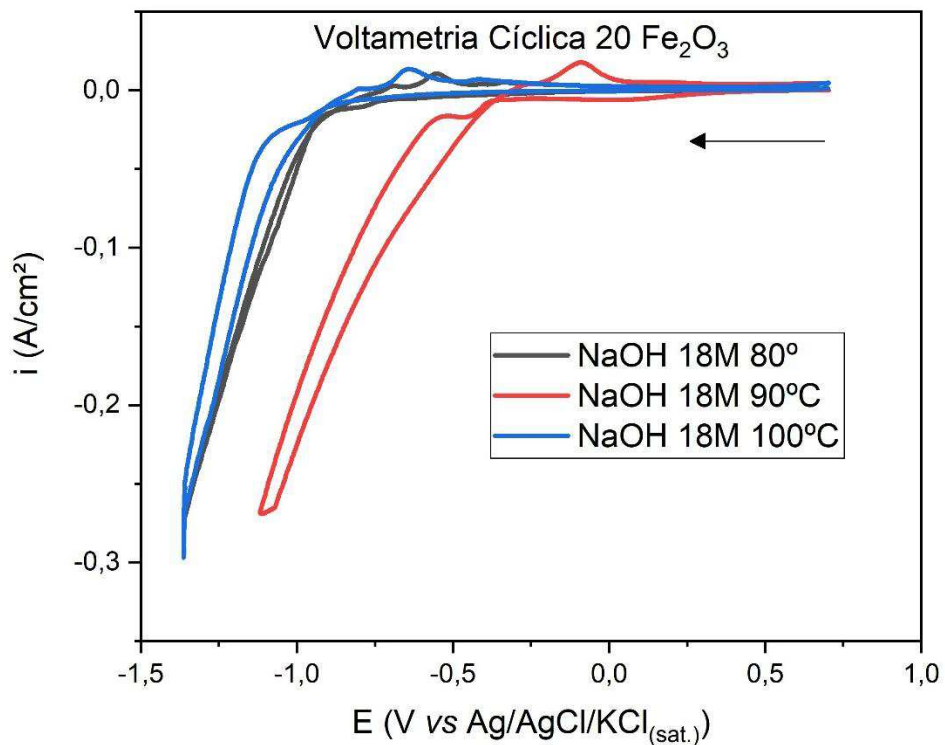
6.1.3 Comparação das Temperaturas

A temperatura é um dos parâmetros fundamentais na eletrodeposição, influenciando diretamente a mobilidade iônica, a condutividade da solução e a cinética das reações eletroquímicas. Em soluções aquosas alcalinas, temperaturas mais elevadas podem reduzir a viscosidade do meio e melhorar a eficiência da deposição, enquanto em soluções eutéticas, o comportamento térmico pode afetar tanto a interação dos íons com o eletrodo quanto a estabilidade da solução. Para compreender esses efeitos, foram realizados ensaios de voltametria cíclica variando a temperatura das soluções alcalina e eutética, permitindo avaliar

como essa variável impacta o processo de redução do Fe_2O_3 em ferro metálico (ALLANORE, et al, 2010b).

Conforme ilustrado na figura 13, para a solução alcalina, a influência da temperatura na voltametria cíclica foi evidente. Observou-se que, conforme a temperatura aumentava de 80°C para 100°C , a corrente também aumentava de forma significativa, indicando uma maior facilidade na transferência de carga e, conseqüentemente, uma possível melhoria na eficiência do processo de deposição. Além disso, durante o ensaio realizado a 90°C na solução de 18M de NaOH, foi notado um desvio entre o potencial aplicado e o potencial medido, com este último apresentando valores menores. Para garantir que esse comportamento não fosse decorrente de algum erro experimental, a solução foi substituída e o ensaio repetido, obtendo-se um voltamograma semelhante, confirmando a reprodutibilidade dos resultados.

Figura 13-Voltametria Cíclica Solução alcalina alteração de temperatura.

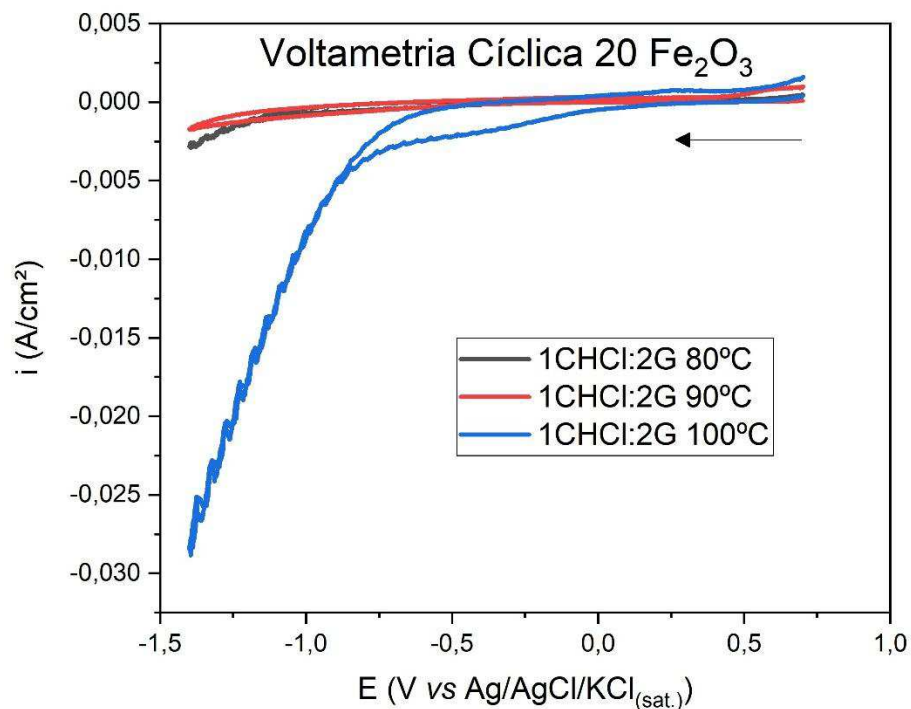


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

No caso da solução eutética, verificou-se que os voltamogramas obtidos a 80°C e 90°C apresentaram um comportamento bastante similar, indicando que, dentro dessa faixa de temperatura, a variação térmica não exerceu um impacto significativo sobre a corrente medida. Entretanto, ao elevar a temperatura para 100°C , observou-se um aumento expressivo da

corrente em potenciais mais negativos, sugerindo que, a partir dessa temperatura, a taxa de redução do ferro metálico foi acentuadamente favorecida. Esse comportamento pode estar relacionado à diminuição da viscosidade da solução eutética em temperaturas elevadas, proporcionando uma maior mobilidade dos íons e uma interação mais eficiente com a superfície do eletrodo. Assim, a 100°C, a solução eutética apresentou uma resposta eletroquímica mais intensa, indicando um potencial otimizado para a deposição de ferro metálico nesse meio.

Figura 14-Voltametria Cíclica Solução Eutética alteração de temperatura.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

6.2 Cronoamperometria.

Diferentemente da voltametria cíclica, na qual o potencial varia continuamente, a cronoamperometria mantém um potencial fixo e registra a variação da corrente elétrica ao longo do tempo, permitindo analisar o comportamento do sistema durante a deposição do ferro metálico (BARD; FAULKNER, 2001). Essa técnica fornece informações cruciais sobre a estabilidade da eletrodeposição e a presença de fenômenos como a evolução de gás hidrogênio, que pode competir com a deposição metálica e afetar a eficiência do processo (ALLANORE, 2010).

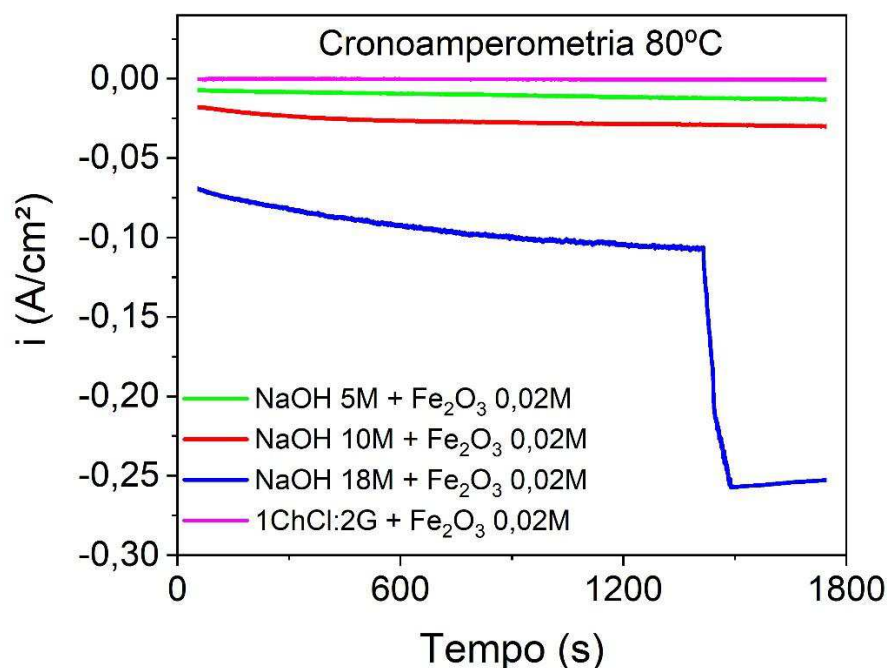
No presente estudo, a cronoamperometria foi empregada para investigar a influência da molaridade da solução alcalina, da concentração de Fe_2O_3 e da temperatura no processo de eletrodeposição de ferro metálico. Além disso, foi realizada uma comparação entre os meios alcalino e eutético para avaliar as diferenças no comportamento eletroquímico e na qualidade do depósito obtido.

6.2.1 Influência da molaridade.

comportamento eletroquímico das soluções foi avaliado por meio de cronoamperometria, mantendo-se a concentração de Fe_2O_3 em 20 mmol/L e a temperatura em 80°C. O gráfico apresentado na Figura 15 observou-se que a solução eutética apresentou uma corrente praticamente nula, indicando uma baixa taxa de deposição de ferro metálico nessa condição. Por outro lado, nas soluções alcalinas, a corrente aumentou conforme a molaridade do NaOH foi elevada, demonstrando que uma maior concentração de íons hidróxido favorece o processo de deposição eletroquímica.

Uma característica relevante foi o comportamento da solução de NaOH 18M, que apresentou um aumento abrupto na corrente após um certo período de tempo, seguido por uma estabilização em um patamar mais elevado. Esse fenômeno pode estar associado à alteração na interface eletrodo-solução, possivelmente devido à remoção de uma camada passivadora que poderia estar inibindo a deposição do ferro. Outra hipótese é a formação de bolhas de gás hidrogênio na superfície do eletrodo, que podem ter temporariamente reduzido a área ativa disponível para deposição, sendo posteriormente deslocadas, permitindo um aumento na corrente medida (BARD; FAULKNER, 2001). Esse comportamento já foi reportado na literatura para sistemas de eletrodeposição em soluções altamente concentradas de hidróxido de sódio, onde a formação de intermediários pode afetar a cinética da reação (Feynerol et al., 2017).

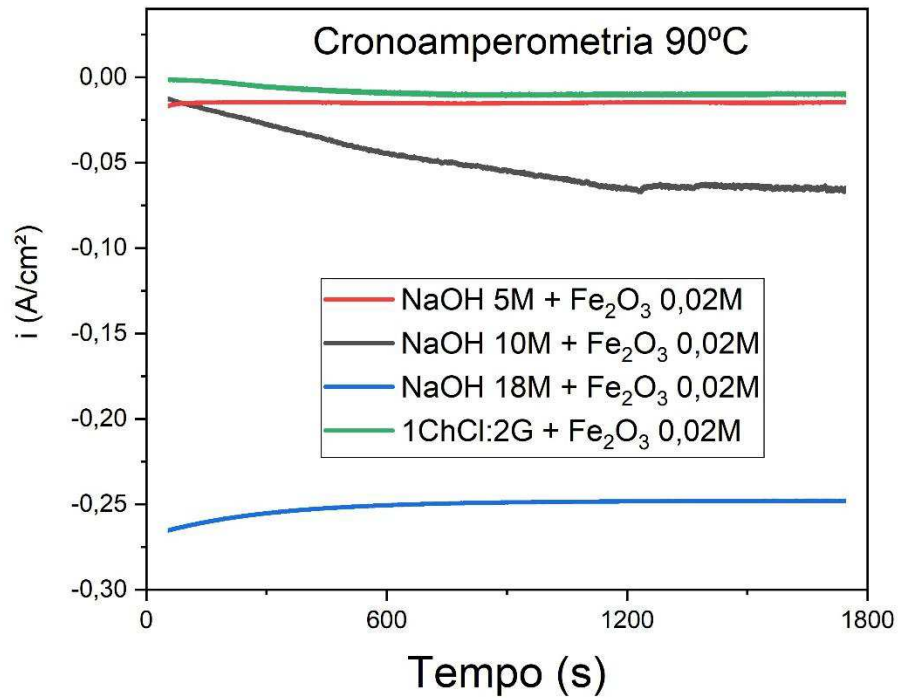
Figura 15-Cronoamperometria alterando a concentração do solvente à 80°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

De acordo a figura 16, a tendência geral se manteve, com um aumento gradual das correntes conforme a molaridade do NaOH aumentava. As diferenças entre as soluções alcalinas foram mais evidentes nessa temperatura, especialmente entre as soluções de 5M e 18M, onde o aumento da condutividade levou a uma deposição mais intensa de ferro. Além disso, a solução eutética continuou a apresentar os menores valores de corrente, reforçando a menor mobilidade iônica do sistema eutético em comparação ao meio aquoso (Ivanova et al., 2015).

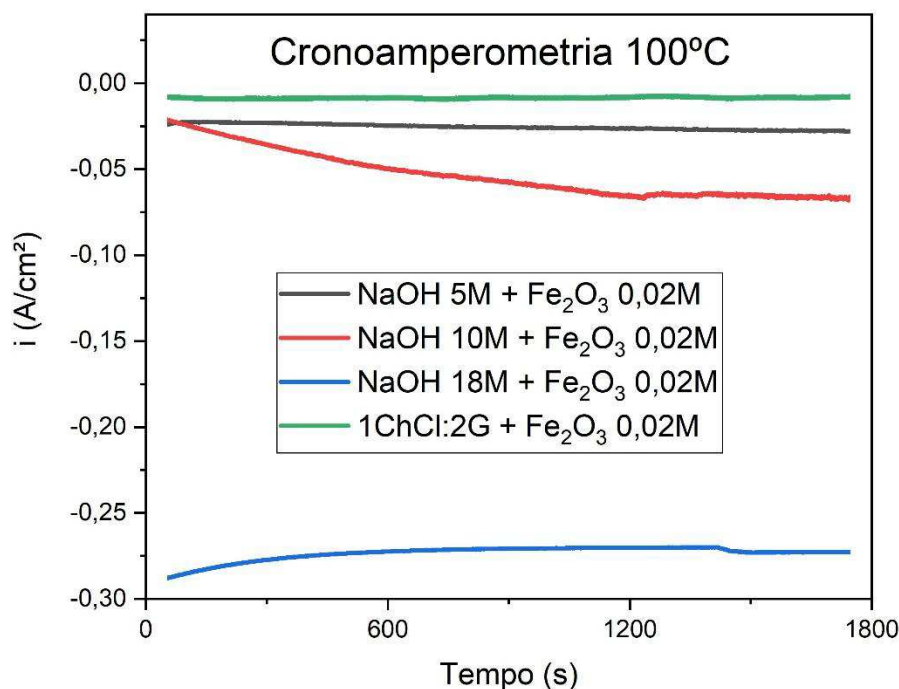
Figura 16- Cronoamperometria alterando a concentração do solvente à 90°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Por fim, os experimentos a 100°C ilustrados pela figura 17 reforçaram que a elevação da temperatura favorece a corrente registrada durante a eletrodeposição. Todas as soluções alcalinas apresentaram um aumento significativo nas correntes, sendo que a solução de 18M de NaOH manteve-se como a que apresentou os maiores valores ao longo do experimento. A solução eutética, apesar de apresentar um pequeno aumento na corrente quando comparada às temperaturas inferiores, manteve valores muito abaixo das soluções alcalinas. O efeito positivo da temperatura pode ser atribuído à maior mobilidade dos íons e à diminuição da viscosidade da solução, fatores que promovem uma cinética mais rápida de deposição de ferro (Díaz et al., 2008).

Figura 17- Cronoamperometria alterando a concentração do solvente à 100°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A comparação entre os diferentes meios reforça a eficiência do NaOH como eletrólito para a deposição eletroquímica de ferro, evidenciando que a molaridade da solução impacta diretamente a corrente e, consequentemente, a taxa de deposição. Além disso, os resultados sugerem que, em altas concentrações de Fe₂O₃, pode ocorrer uma limitação difusional, onde a deposição é comprometida pelo excesso de partículas em suspensão na solução. Um possível método para mitigar esse efeito seria o uso de um eletrodo rotatório, estratégia já utilizada em estudos anteriores, como o de Haarberg et al. (2022), para minimizar barreiras difusionais e melhorar a eficiência do processo.

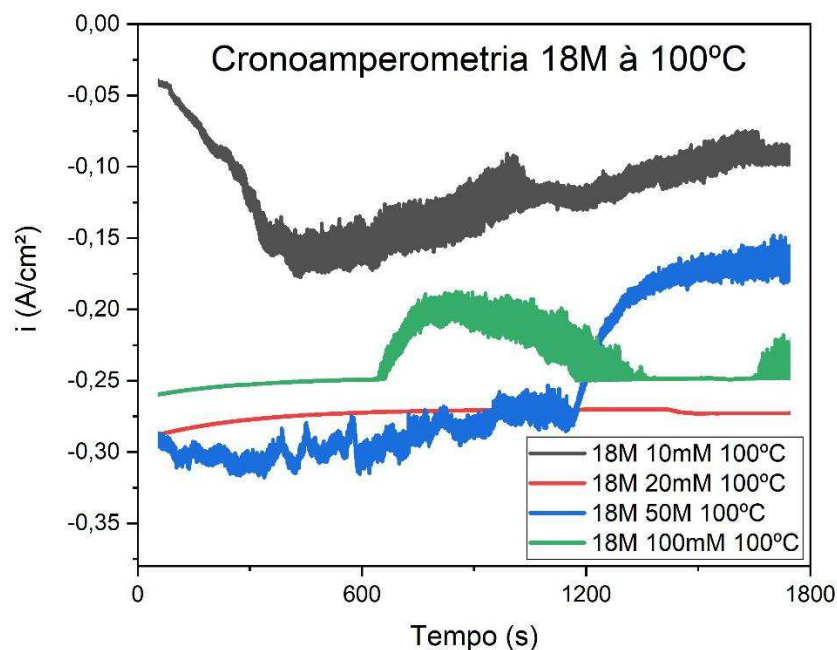
6.2.2 Comparação das Concentrações de Fe₂O₃

A concentração inicial de Fe₂O₃ na solução pode influenciar significativamente a eletrodeposição de ferro metálico, afetando tanto a estabilidade da corrente quanto a uniformidade do depósito. Para investigar esse efeito, foram realizados ensaios de cronoamperometria em soluções alcalinas e eutéicas, mantendo uma temperatura fixa de 100°C.

Os gráficos representados pela figura 18 revelam que, nas soluções alcalinas, a corrente apresentou variações significativas quando a concentração de Fe₂O₃ foi elevada, com exceção da solução contendo 20 mM, que manteve um comportamento mais estável ao longo

do tempo. As demais concentrações, especialmente 50 mM e 100 mM, apresentaram flutuações na corrente, possivelmente devido à dispersão excessiva de partículas sólidas na solução, o que poderia dificultar o transporte de massa e, conseqüentemente, a eficiência da deposição eletroquímica. Esse comportamento pode estar relacionado ao efeito de bloqueio superficial do eletrodo por partículas suspensas, conforme sugerido por estudos anteriores sobre a eletrodeposição de óxidos metálicos em suspensões alcalinas (Feynerol et al., 2017; Lopes et al., 2020).

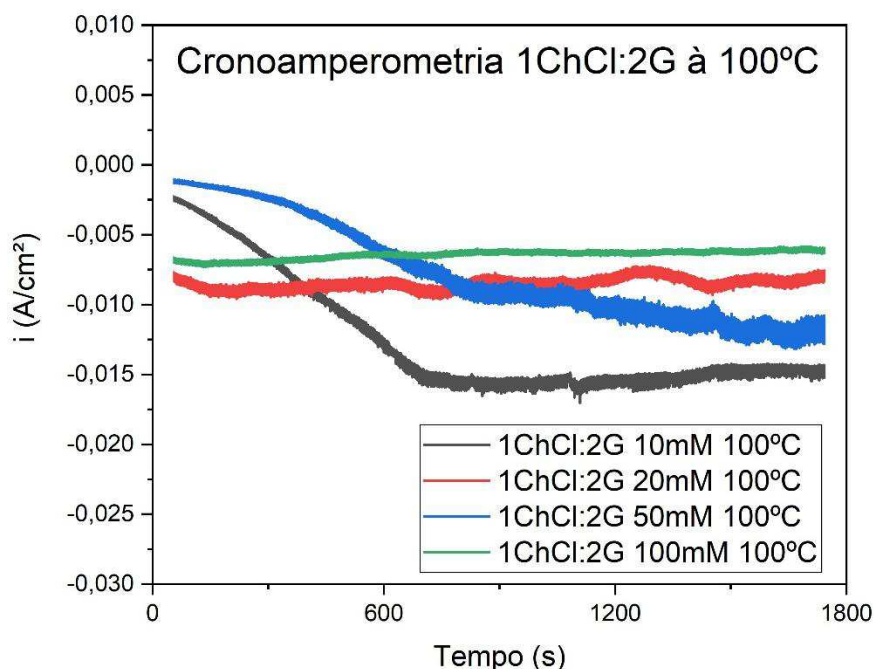
Figura 18- Cronoamperometria Alcalina alterando o soluto



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Na solução eutética, foi observado um comportamento semelhante. A solução contendo 20 mM de Fe_2O_3 manteve-se relativamente estável durante todo o experimento, enquanto as soluções com 10 mM e 50 mM apresentaram um aumento progressivo na corrente ao longo do tempo, indicando uma possível estabilização do sistema após um período inicial de adaptação. Já a solução contendo 100 mM demonstrou menor intensidade de corrente, o que pode ser atribuído a um efeito de saturação ou à dificuldade no transporte de íons devido à elevada viscosidade da solução eutética. Estudos indicam que a alta viscosidade dos líquidos iônicos profundos pode reduzir a mobilidade iônica e impactar a eficiência da deposição (Bjareborn et al., 2020).

Figura 19- Cronoamperometria Eutética alterando o soluto.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Quando se compara diretamente as soluções alcalinas e eutéticas, verifica-se que a corrente registrada nas soluções alcalinas foi significativamente maior do que nas eutéticas. Esse comportamento pode ser explicado pela maior condutividade das soluções aquosas alcalinas em comparação aos líquidos iônicos eutéticos, uma vez que a presença de água facilita a dissociação iônica e a condução elétrica no sistema (Deng et al., 2005). No entanto, apesar da menor corrente registrada nas soluções eutéticas, sua estabilidade ao longo do tempo pode oferecer vantagens para processos de deposição em condições onde a reatividade precisa ser controlada.

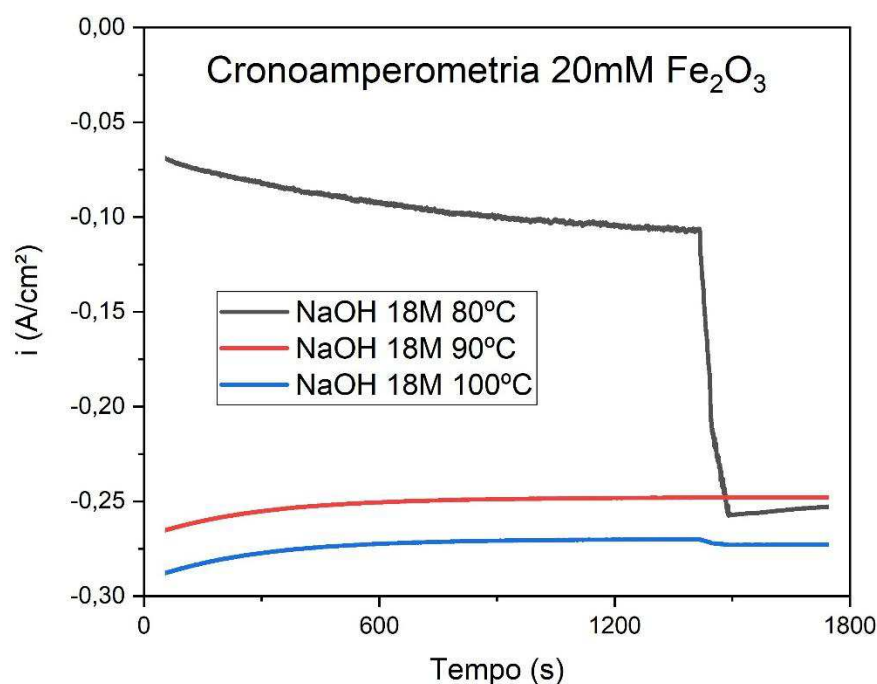
Esses resultados sugerem que a concentração ideal de Fe_2O_3 para a eletrodeposição em ambas as soluções gira em torno de 20 mM, evitando flutuações excessivas de corrente e garantindo um transporte de massa eficiente sem comprometer a uniformidade do depósito. Além disso, a presença de partículas sólidas em excesso pode dificultar a deposição e promover reações secundárias, como observado em processos eletroquímicos envolvendo óxidos metálicos em meio alcalino (Ivanova et al., 2015). Para minimizar esses efeitos, abordagens como o uso de eletrodos rotatórios, já discutidas na literatura para evitar a sedimentação de partículas e melhorar a eficiência do processo, podem ser consideradas para futuras otimizações (Yuan et al., 2009).

6.2.3 Comparação das Temperaturas

A influência da temperatura na cronoamperometria foi avaliada para as soluções alcalinas e eutéticas, a fim de compreender como a variação térmica impacta a deposição eletroquímica do ferro. Para as soluções alcalinas, a molaridade do NaOH foi mantida constante em 18M, enquanto a concentração de Fe_2O_3 foi fixada em 20mM. No caso das soluções eutéticas, foi utilizada a razão molar de 1:2 (Cloreto de colina:Glicerol), também com 20mM de Fe_2O_3 .

Nos experimentos com a solução alcalina, observou-se que a corrente inicial foi menor para a temperatura de 80°C em comparação com 90°C e 100°C. No entanto, após certo tempo, a solução a 80°C apresentou um pico abrupto de corrente, tornando-se equivalente às demais. Esse fenômeno já havia sido identificado nas análises de variação da molaridade de NaOH, indicando que, sob certas condições, há um retardo no início do processo de deposição, seguido por um aumento repentino na taxa de deposição.

Figura 20- Cronoamperometria Alcalina alterando a temperatura.

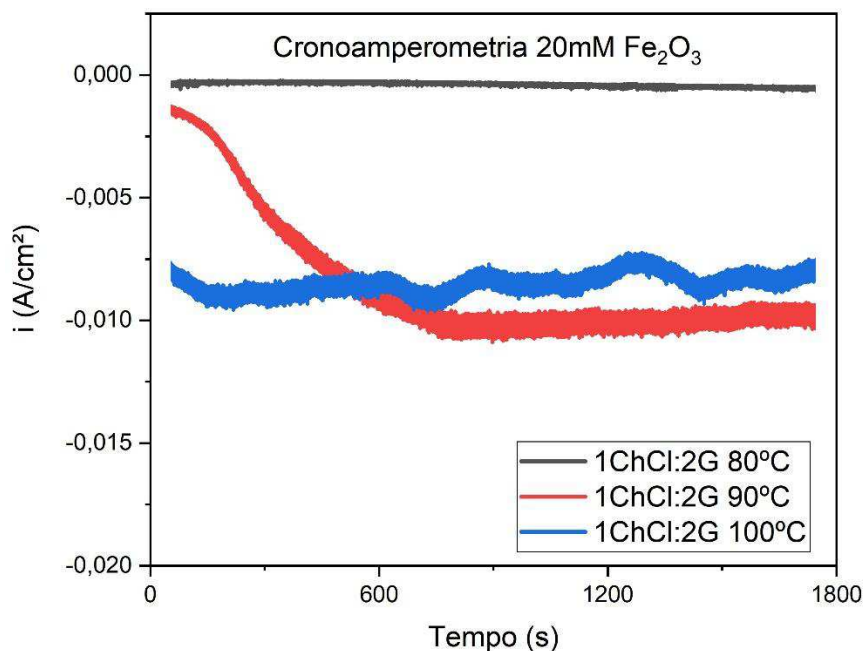


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Para as soluções eutéticas, verificou-se que a temperatura de 80°C resultou em uma corrente significativamente mais baixa, porém com maior estabilidade ao longo do tempo. A solução a 90°C apresentou um comportamento crescente, superando a corrente da solução a

100°C no final do experimento. Já a solução a 100°C, que no início apresentou a maior corrente, manteve-se relativamente estável ao longo do tempo. Esse resultado sugere que, para temperaturas mais elevadas, o comportamento da deposição pode ser influenciado tanto pela dissolução dos precursores quanto pela estabilidade da interface eletrodo-solução, o que pode justificar a maior variabilidade observada a 90°C.

Figura 21- Cronoamperometria Eutética alterando a temperatura.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Ao comparar as duas soluções, alcalina e eutética, verifica-se que as correntes obtidas na solução alcalina foram substancialmente mais elevadas em todas as temperaturas. Esse resultado reforça a maior condutividade elétrica e eficiência do meio alcalino na redução do Fe₂O₃, conforme observado em estudos sobre a eletrodeposição de ferro em meios alcalinos (Ivanova et al., 2015). No entanto, a estabilidade proporcionada pelo meio eutético pode ser vantajosa em aplicações onde a deposição controlada e uniforme é essencial.

6.3 Cronopotenciometria.

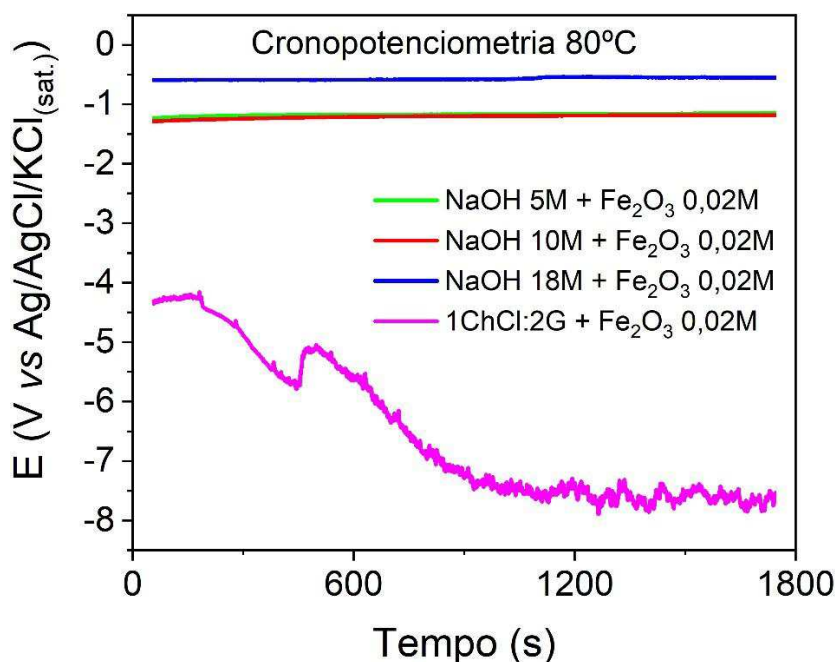
A cronopotenciometria é uma técnica eletroquímica utilizada para monitorar a variação do potencial ao longo do tempo sob uma corrente elétrica constante. No presente estudo, os ensaios foram conduzidos com uma corrente fixa de 100 mA, permitindo a análise da resistência da solução e da eficiência do processo de deposição de ferro. Que quanto maior a resistência da solução, maior será o potencial necessário para sustentar a deposição. Assim,

valores de potencial mais baixos indicam uma menor resistência eletroquímica, o que pode favorecer a deposição com menor demanda energética. No entanto, é importante considerar que potenciais excessivamente baixos podem estar associados a dificuldades na nucleação ou na continuidade do crescimento do ferro metálico. A otimização das condições da solução, incluindo molaridade e temperatura, tem sido amplamente estudada como forma de minimizar as perdas de eficiência no processo (Yuan e Haarberg, 2009; Lopes et al., 2019; Tokushige et al., 2013).

6.3.1 Influência da molaridade

Nos experimentos realizados a 80°C, conforme ilustrado pela figura 21, observou-se que, nas soluções alcalinas, o potencial necessário diminuiu com o aumento da molaridade do NaOH, sendo a solução de 18M a que apresentou o menor potencial requerido, enquanto as soluções de 5M e 10M apresentaram potenciais ligeiramente mais elevados, porém próximos entre si. O solvente eutético, por outro lado, exigiu um potencial significativamente maior e apresentou um comportamento crescente ao longo do tempo, indicando um aumento da resistência do sistema. Esse comportamento pode ser explicado pela alta viscosidade dos solventes eutéticos, que dificultam o transporte iônico e a deposição dos íons metálicos, conforme observado no estudo de ALCANFOR et al. (2024). Segundo os autores, a viscosidade elevada pode ser mitigada com o aumento da temperatura ou pela adição de água à solução eletrolítica.

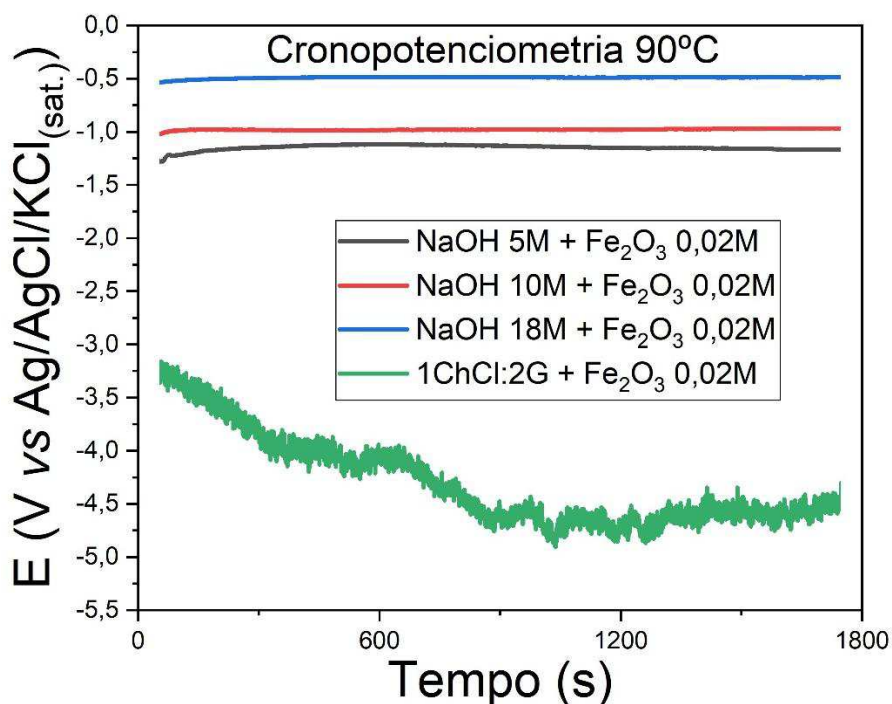
Figura 22- Cronopotenciometria alterando a concentração do solvente à 80°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Ao elevar a temperatura para 90°C, o comportamento geral foi semelhante ao observado a 80°C, porém, com redução nos potenciais necessários para todas as soluções testadas. Além disso, foi possível perceber um aumento da diferença entre os potenciais observados para as soluções de 5M e 10M de NaOH, sugerindo que a concentração do eletrólito começa a influenciar de forma mais significativa a resistência do sistema conforme a temperatura aumenta. O solvente eutético, embora ainda apresentasse potenciais elevados, mostrou um comportamento distinto em relação à temperatura anterior, sugerindo uma tendência de estabilização após certo tempo de deposição.

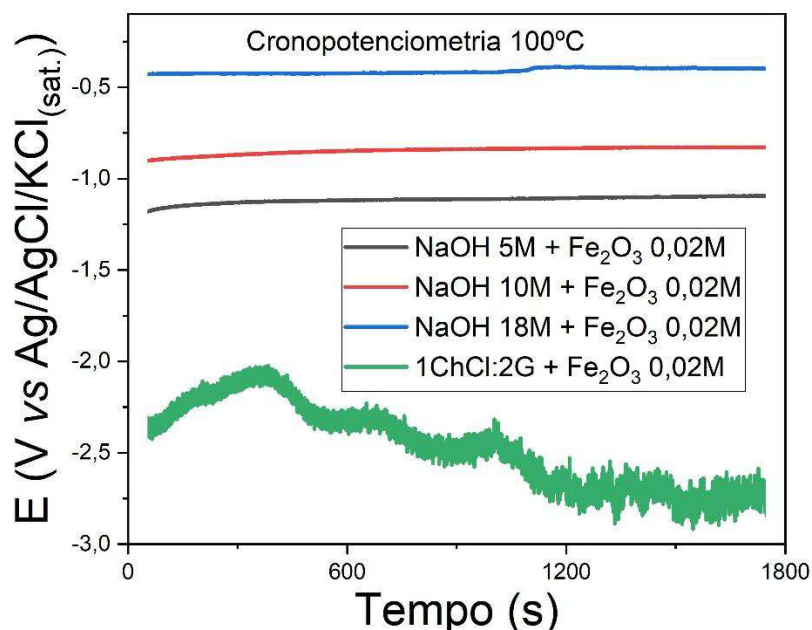
Figura 23- Cronopotenciometria alterando a concentração do solvente à 90°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Por fim, na temperatura de 100°C, os potenciais registrados foram os menores entre todas as condições analisadas, o que era esperado devido à maior mobilidade iônica e menor resistência da solução em temperaturas mais elevadas. A solução de 18M continuou sendo a mais eficiente, necessitando do menor potencial, seguida pela de 10M e, posteriormente, pela de 5M. O solvente eutético, apesar de ainda exigir um potencial superior às soluções alcalinas, apresentou uma tendência à estabilização em valores menores do que os registrados em 90°C, reforçando a hipótese de que o aumento da temperatura pode reduzir sua viscosidade e melhorar a eficiência do processo eletroquímico.

Figura 24- Cronopotenciometria alterando a concentração do solvente à 100°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Esses resultados corroboram a literatura que aponta a temperatura como um fator crítico para otimizar a eletrodeposição de metais (URCEZINO et al., 2017), pois influencia diretamente a condutividade da solução e a mobilidade dos íons metálicos, reduzindo a resistência e melhorando a eficiência do processo.

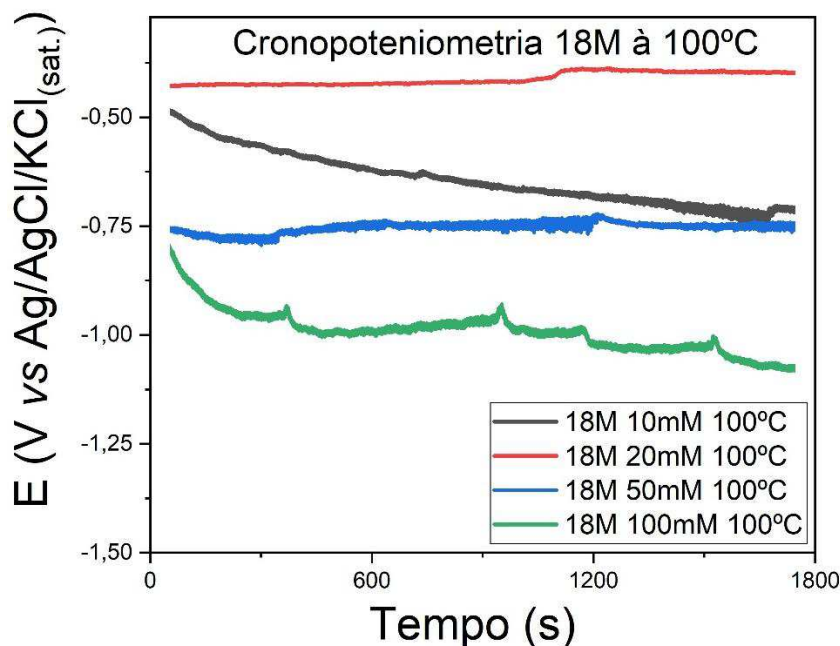
6.3.2 Comparação das Concentrações de Fe₂O₃

A comparação entre as cronopotenciometrias das soluções alcalinas e eutéticas foi realizada para avaliar a influência da molaridade do Fe₂O₃ no potencial necessário para manter uma corrente constante de 100 mA. Como discutido anteriormente, os gráficos foram separados para facilitar a visualização, uma vez que os potenciais das soluções alcalinas se encontram em uma faixa menos negativa, enquanto os das soluções eutéticas são significativamente mais negativos.

Conforme ilustrado na figura 24, das soluções alcalinas, observou-se que a concentração de 100 mM de Fe₂O₃ apresentou o maior potencial, o que pode ser explicado pelo aumento da quantidade de partículas na solução, dificultando a transferência de carga e exigindo um potencial mais elevado para manter a deposição. Em seguida, a concentração de 50 mM apresentou o segundo maior potencial, seguida por 10 mM. O menor potencial foi registrado para 20 mM, sugerindo que essa pode ser a melhor concentração inicial para a deposição

eletroquímica do ferro. Esse resultado pode estar relacionado ao fato de que essa concentração proporciona um equilíbrio ideal entre a disponibilidade de íons Fe^{3+} na solução e a resistência iônica do sistema, otimizando a deposição.

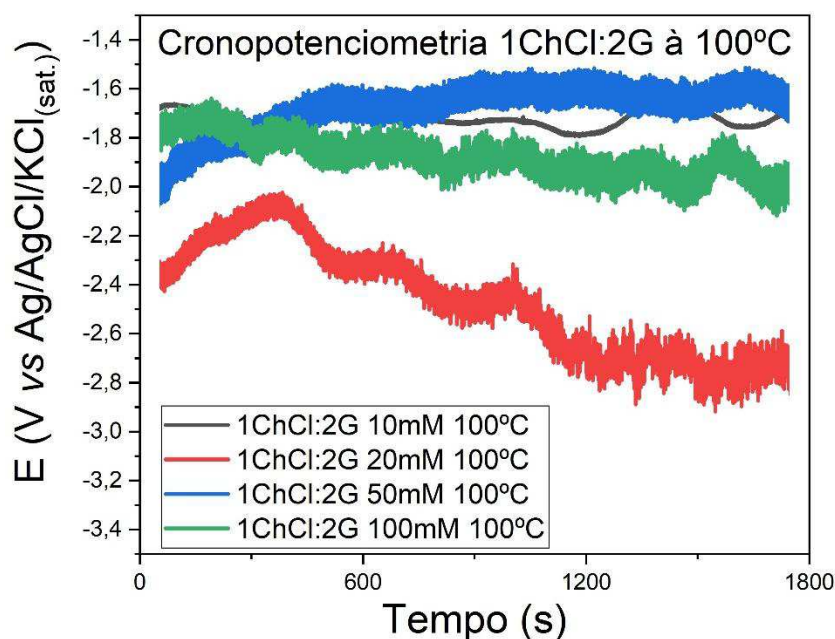
Figura 25- Cronopotenciometria Alcalina alterando o soluto.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

No gráfico das soluções eutéticas, os resultados foram diferentes dos observados para as soluções alcalinas, levando à repetição dos experimentos para garantir a reprodutibilidade dos dados. Apesar de pequenas variações, os resultados se mantiveram semelhantes, confirmando que o meio eutético exigiu potenciais bem mais negativos para sustentar a deposição. Esse comportamento pode ser atribuído a fatores como a viscosidade elevada do meio eutético, que reduz a mobilidade iônica e aumenta a resistência da solução, dificultando a transferência de carga. Além disso, outro fator relevante pode ser a formação de complexos entre os íons metálicos e os componentes do solvente eutético, o que pode dificultar a dissociação e a migração dos íons Fe^{3+} até a superfície do eletrodo (DOS SANTOS et al., 2019).

Figura 26- Cronopotenciometria Eutética alterando o soluto



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A sequência de potenciais mais elevados para mais baixos foi 20 mM > 100 mM > 10 mM > 50 mM, sendo que as concentrações 10 mM e 50 mM apresentaram valores muito próximos, mas com 10 mM exibindo menor ruído, indicando uma deposição mais estável ao longo do tempo. A necessidade de potenciais mais negativos no meio eutético pode ser explicada não apenas pela viscosidade, mas também pela diferença na condutividade elétrica do meio. Enquanto soluções alcalinas apresentam alta condutividade devido à dissociação completa dos íons na água, os solventes eutéticos possuem uma mobilidade iônica reduzida, o que dificulta a passagem de corrente elétrica e exige um potencial maior para manter a densidade de corrente.

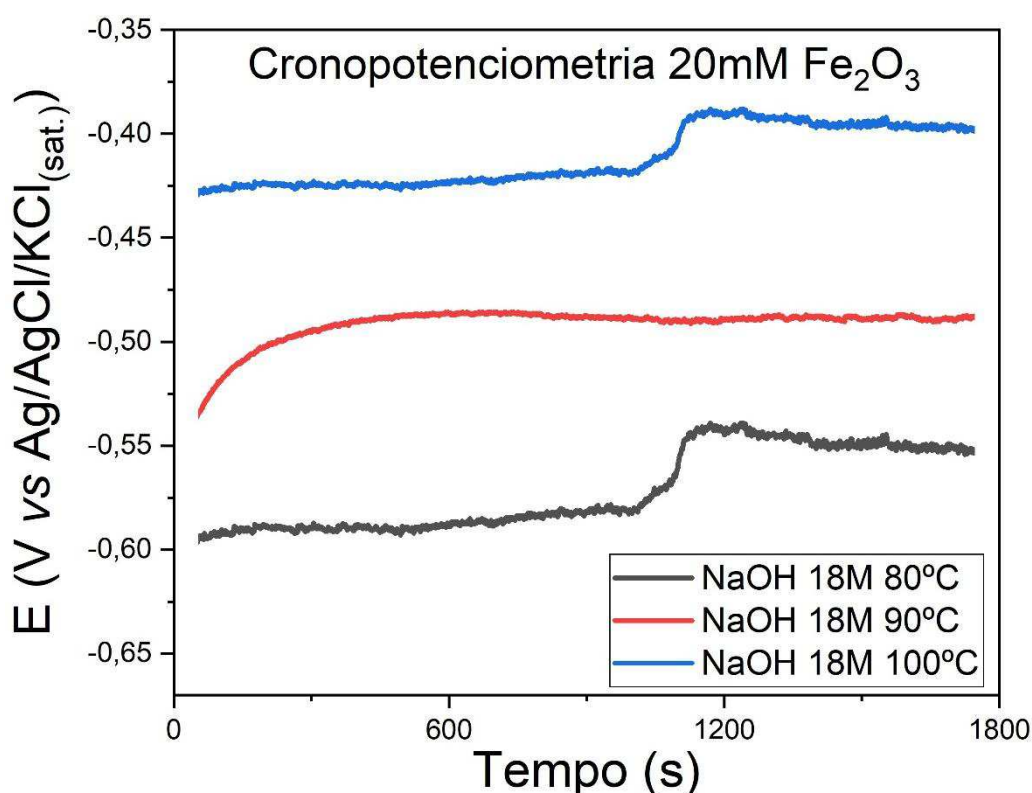
Esse comportamento distinto das soluções eutéticas já foi observado em estudos sobre eletrodeposição de metais a partir de solventes eutéticos. A literatura descreve como a interação entre os íons metálicos e os componentes do solvente eutético pode impactar a eficiência da deposição e a morfologia do material formado. A pesquisa demonstra que, em sistemas eutéticos, a mobilidade dos íons pode ser significativamente afetada, exigindo potenciais mais elevados para a deposição metálica, o que está de acordo com os resultados observados neste experimento (DOS SANTOS et al., 2019). Ao comparar os dois sistemas, observa-se que as soluções alcalinas requerem menores potenciais para a deposição do ferro, evidenciando uma maior eficiência eletroquímica. No entanto, as soluções eutéticas apresentam

maior estabilidade, especialmente para 10 mM e 50 mM de Fe_2O_3 , o que pode ser vantajoso para aplicações que exigem uma deposição mais controlada e uniforme.

6.3.3 Comparação das Temperaturas

No gráfico das soluções alcalinas, observou-se que quanto maior a temperatura, menor o potencial necessário para atingir 100 mA. A ordem decrescente de potenciais foi: $80^\circ\text{C} > 90^\circ\text{C} > 100^\circ\text{C}$, indicando que o aumento da temperatura favorece a eletrodeposição ao reduzir a resistência do sistema e melhorar a mobilidade iônica. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que temperaturas mais altas promovem uma melhor dissolução do Fe_2O_3 , aumentando a disponibilidade de íons na solução e reduzindo a sobrepotencial necessária para o processo. Além disso, temperaturas elevadas diminuem a viscosidade da solução, facilitando a difusão dos íons Fe^{3+} até a superfície do eletrodo, tornando o processo mais eficiente.

Figura 27- Cronopotenciometria Alcalina alterando a temperatura.

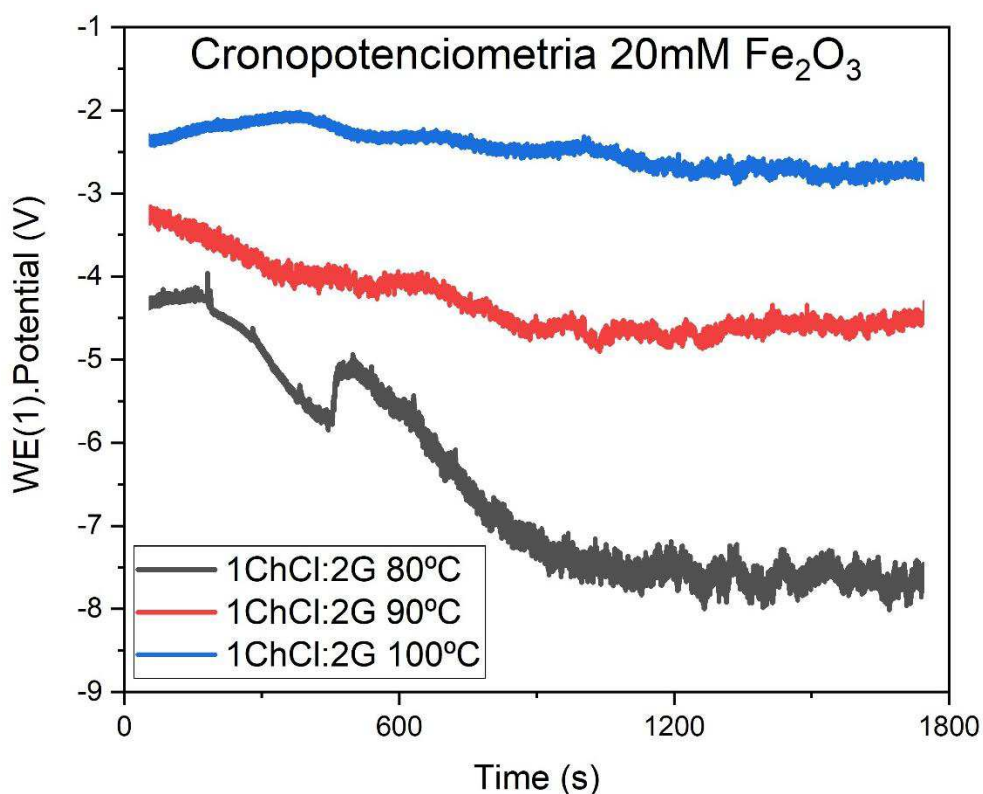


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Nas soluções eutéicas, o comportamento foi semelhante ao observado no meio alcalino, com a necessidade de potenciais mais negativos para atingir a mesma corrente. No entanto, a ordem dos potenciais seguiu a sequência inversa: $80^\circ\text{C} > 90^\circ\text{C} > 100^\circ\text{C}$, confirmando

que quanto maior a temperatura, menor o potencial necessário para atingir 100 mA. A necessidade de potenciais mais negativos no meio eutético pode ser explicada pela sua viscosidade significativamente maior, que reduz a mobilidade iônica e exige uma maior força eletromotriz para manter a densidade de corrente constante.

Figura 28- Cronopotenciometria Eutético alterando a temperatura.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Ao comparar os dois sistemas, observa-se que as soluções alcalinas requerem menores potenciais para a deposição do ferro em todas as temperaturas, confirmando uma maior eficiência eletroquímica no meio alcalino. No entanto, a redução do potencial com o aumento da temperatura foi uma característica comum entre os dois sistemas, evidenciando que a temperatura desempenha um papel fundamental na otimização do processo de eletrodeposição.

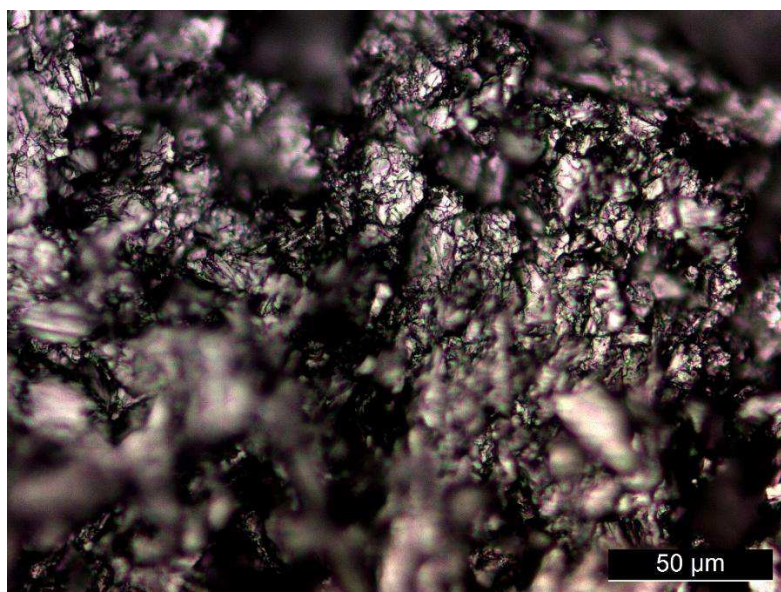
6.4 Caracterização microestrutural.

6.4.1 Análise microscopia óptica.

A análise das imagens de microscopia óptica (MO) permitiu a observação de diferenças morfológicas entre a superfície do eletrodo de grafite antes e após o processo de

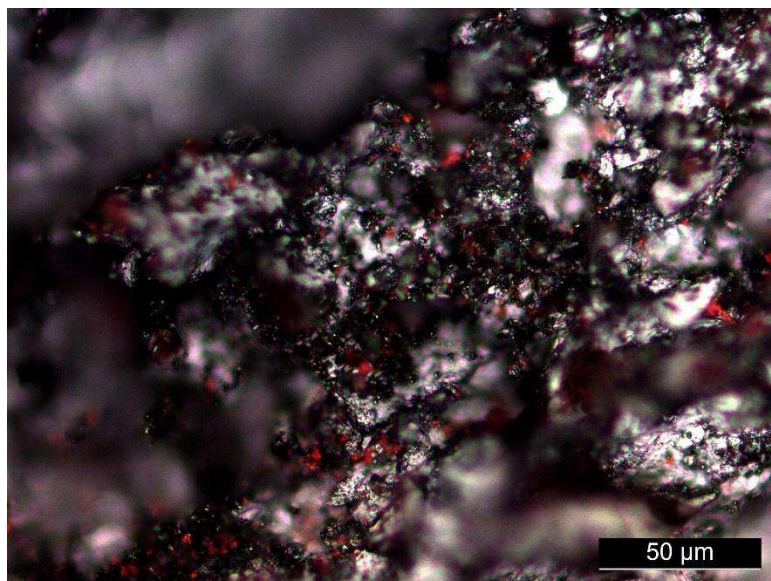
deposição eletroquímica. Conforme a imagem 28 o eletrodo de grafite sem deposição, a superfície apresenta uma textura rugosa característica do material, sem evidências de novos depósitos. Já na imagem 29 do eletrodo de grafite após a deposição, percebe-se a presença de regiões com brilho mais metálico, sugerindo a formação de uma camada depositada sobre o eletrodo também é observado pontos avermelhados dispersos na imagem, o que pode indicar resquícios de material residual. Esse efeito pode estar relacionado à deposição de ferro metálico, uma vez que as estruturas cristalinas do ferro apresentam maior refletividade em comparação à superfície amorfa do grafite. Além disso, a distribuição irregular dessas áreas brilhantes pode indicar um crescimento heterogêneo da deposição, possivelmente associado à formação de estruturas dendríticas. Segundo estudos sobre a deposição eletroquímica de ferro, a mobilidade das partículas de hematita na solução e sua adsorção na superfície do eletrodo desempenham um papel fundamental no crescimento da camada metálica (Allanore et al., 2010). A literatura também aponta que a redução eletroquímica de óxidos de ferro em meios alcalinos pode levar à formação de superfícies metálicas com diferentes níveis de rugosidade e brilho, dependendo das condições experimentais e da nucleação do ferro na interface eletrodo-eletrólito (Haarberg et al., 2022). Dessa forma, mesmo sem a análise composicional via EDS, a morfologia observada nas imagens de MO reforça a hipótese da formação de ferro metálico eletrodepositado, corroborando estudos prévios sobre a eletrodeposição de ferro e a influência da composição da solução na morfologia do material depositado (Cornell & Schwertmann, 2003; Fan & Friedmann, 2021).

Figura 29- Microscopia Óptica do eletrodo de grafite antes do depósito.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Figura 30- Microscopia Óptica do eletrodo de grafite após o depósito.



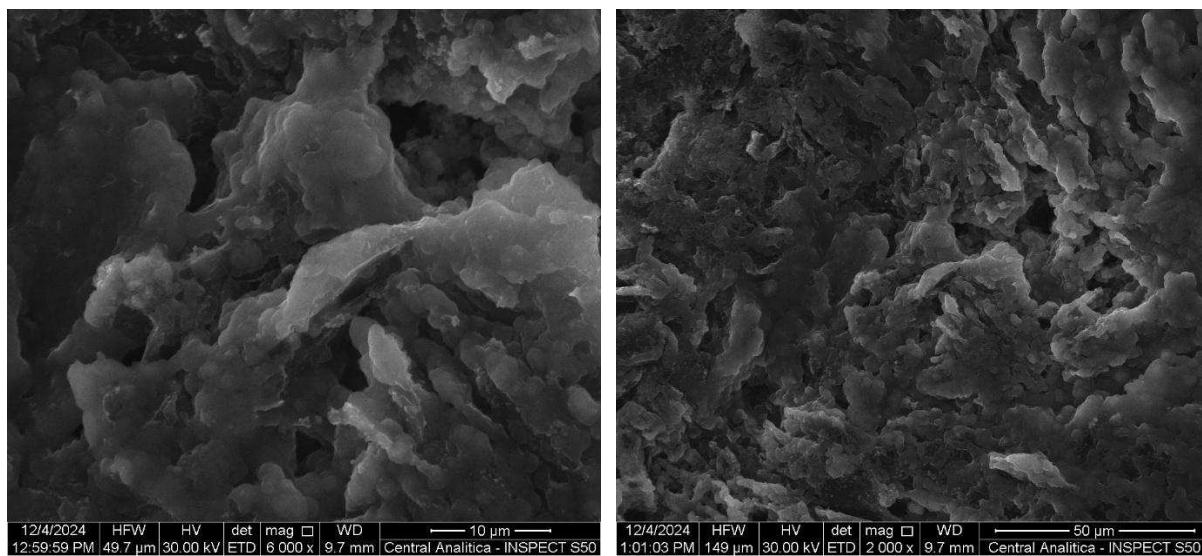
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

6.4.2 Análise microscopia de varredura.

A análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu a identificação da morfologia do ferro eletrodepositado diretamente sobre o eletrodo de grafite. Observou-se a formação de estruturas dendríticas, indicativas de um crescimento controlado pelo transporte de massa, com aglomerados metálicos de diferentes tamanhos e uma superfície altamente porosa. Essa porosidade pode estar associada ao crescimento preferencial das dendritas, deixando espaços vazios entre as estruturas. Além disso, a quantidade de material depositado variou conforme a composição da solução, seguindo a ordem $18M > 10M > 5M >$ eutético, indicando que soluções altamente alcalinas favoreceram a deposição do ferro, enquanto a solução eutética apresentou a menor quantidade de material depositado. Esse comportamento pode estar relacionado à mobilidade dos íons Fe^{3+} na solução, que é maior em meios alcalinos altamente concentrados e mais limitada em soluções de menor condutividade iônica, como o solvente eutético. Estudos sobre a eletrodeposição de ferro indicam que a concentração de NaOH afeta diretamente a morfologia dos depósitos, com soluções mais concentradas resultando em depósitos mais densos e aderentes, enquanto soluções menos alcalinas favorecem a formação de estruturas mais porosas e dendríticas (Yuan et al., 2009). Resultados semelhantes já foram descritos na literatura, onde a redução eletroquímica de óxidos

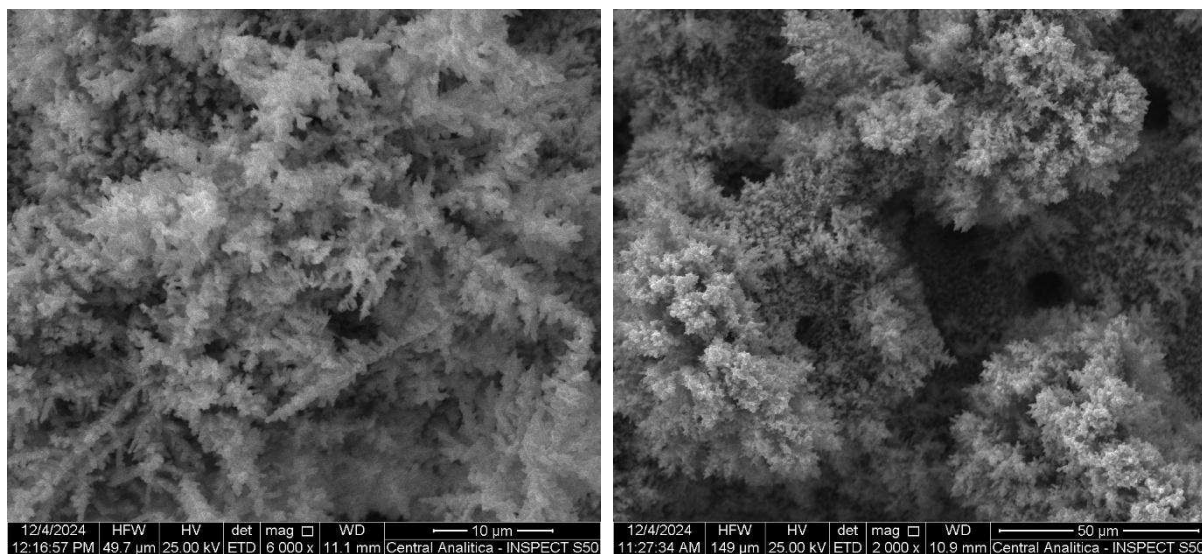
de ferro em meios alcalinos apresenta uma dependência direta com a concentração da solução, influenciando tanto a cinética de deposição quanto a morfologia do material formado (Allanore et al., 2010; Haarberg et al., 2022).

Figura 31- Microscopias de varredura do eletrodo de grafite Antes do depósito.



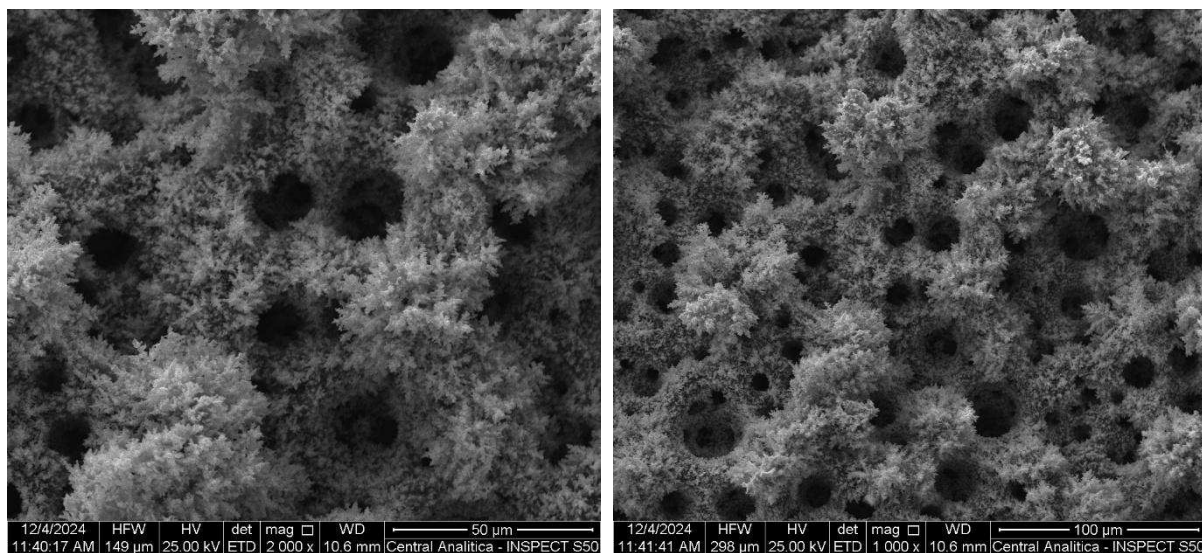
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Figura 32- Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina de 18M de NaOH á 100°C.



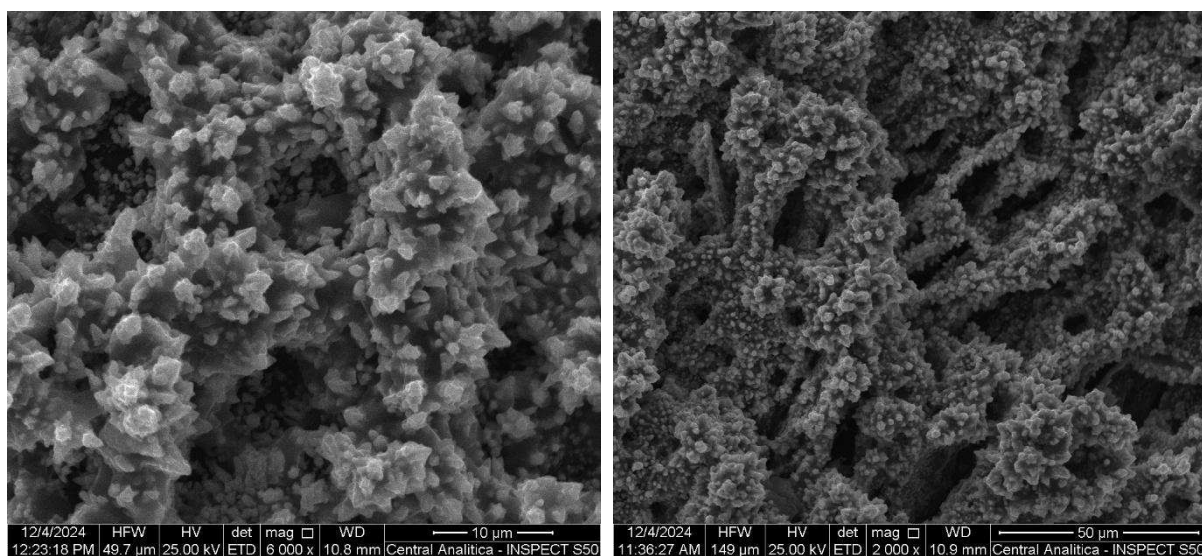
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Figura 33- Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina de 10M de NaOH á 100°C.



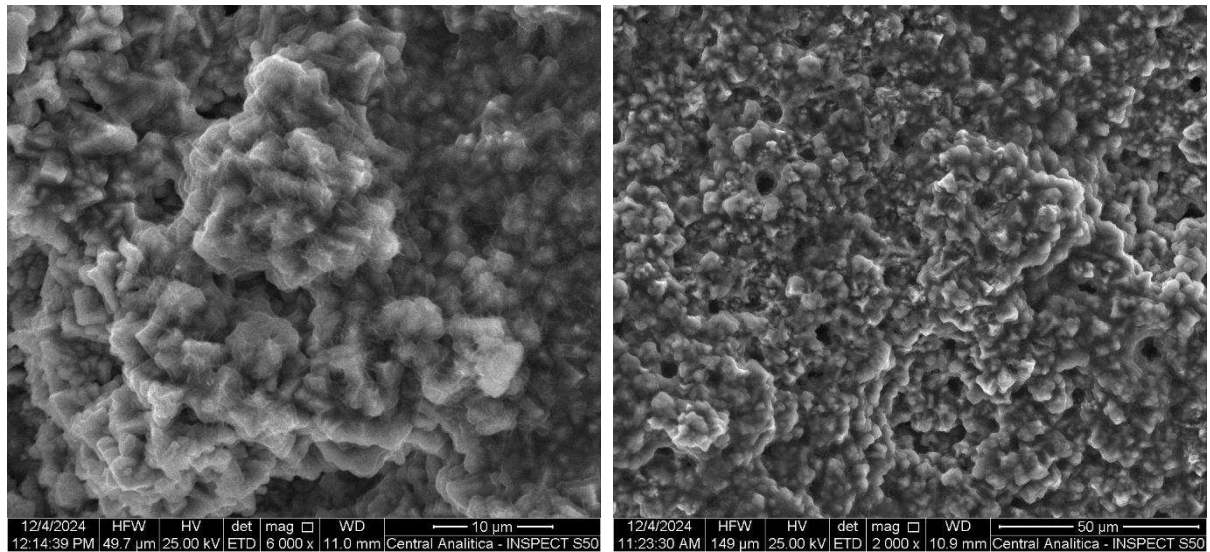
Fonte: Elaborado pelo Autor,2025.

Figura 34- Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina de 5M de NaOH á 100°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor,2025.

Figura 35- Microscopias de varredura do eletrodo de grafite depositado à uma solução alcalina eutética de 1ChCl:2G á 100°C.



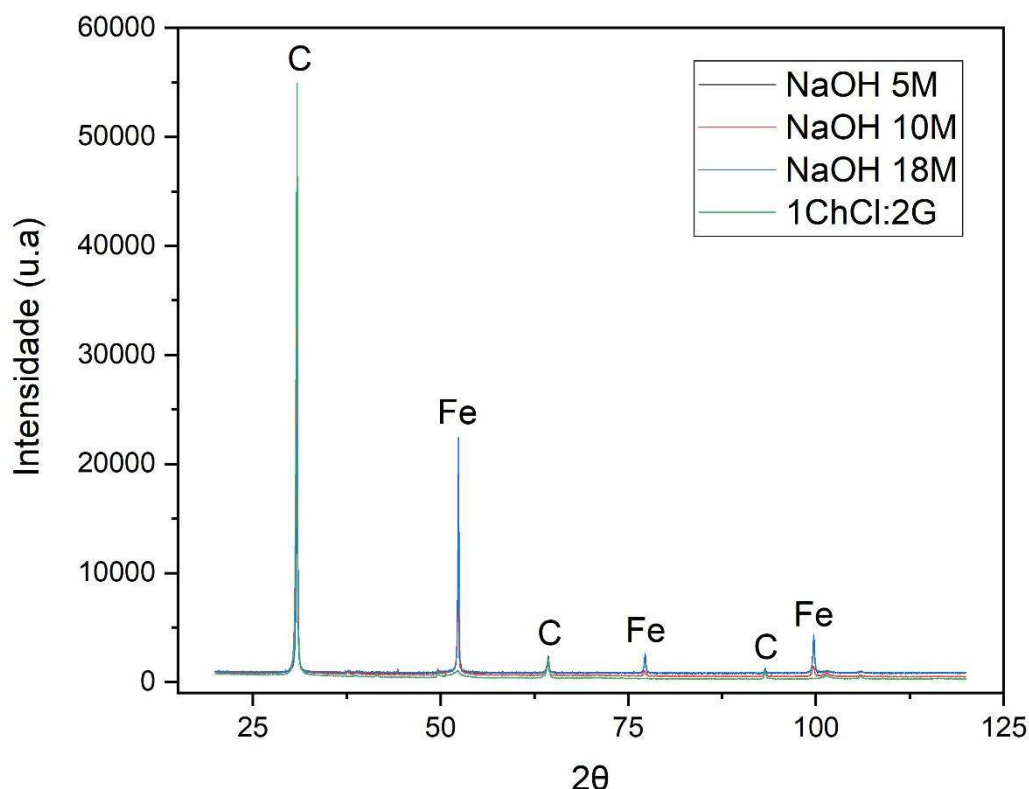
Fonte: Elaborado pelo Autor,2025.

6.4 Difração de Raio-X.

A análise de difração de raios X (DRX) das amostras eletrodepositadas ilustradas pela figura 34 permitiu a identificação das fases cristalinas presentes no material. O difratograma revelou a presença de picos característicos do ferro metálico (Fe), com reflexões em aproximadamente 52°, 71° e 100° (2θ), que correspondem ao padrão de referência 01-087-0721 do ferro cúbico de corpo centrado (Fe-α). Essa estrutura cristalina confirma que a eletrodeposição resultou predominantemente na formação de ferro metálico, sem conversão significativa para óxidos.

Além dos picos de ferro, também foram observados picos atribuídos ao carbono (C), identificados pelo padrão de referência 00-008-0415, sendo sua estrutura cristalina hexagonal. Esses picos são provenientes do substrato de grafite utilizado como eletrodo, uma vez que o grafite é um material condutor amplamente empregado como suporte na eletrodeposição. A presença desses picos é coerente com a técnica utilizada e não indica a formação de outras fases de carbono, como grafeno ou compostos carbonosos.

Figura 36- Análise de DRX do depósito.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A comparação entre os diferentes eletrólitos testados revelou que a intensidade dos picos de ferro metálico seguiu a ordem NaOH 18M > NaOH 10M > NaOH 5M > solução eutética (1ChCl:2G), evidenciando que soluções altamente alcalinas favorecem uma maior deposição de ferro, enquanto o meio eutético resultou na menor quantidade de material depositado. Essa tendência é coerente com os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostraram maior crescimento de estruturas dendríticas para os eletrólitos mais concentrados.

A ausência de picos característicos de óxidos de ferro, como hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), sugere que a deposição ocorreu predominantemente na forma metálica, sem conversão significativa para fases oxidadas durante o processo eletroquímico. Esse resultado está de acordo com estudos prévios sobre a eletrodeposição de ferro em meios alcalinos, que demonstram que a redução eletroquímica do Fe^{3+} em condições adequadas leva à formação direta da fase Fe- α (Yuan et al., 2009).

6.5 Eficiência Faradaica.

A eficiência faradaica foi analisada para diferentes condições experimentais, considerando a variação da molaridade do solvente, temperatura e concentração de Fe_2O_3 . Os resultados demonstraram que a eficiência da deposição eletroquímica de ferro foi diretamente influenciada por esses fatores, conforme apresentado nas Tabelas 1, 2, 3 e 4, que correspondem, respectivamente, aos sistemas com 5M, 10M, 18M de NaOH e ao solvente eutético.

A molaridade do solvente teve um impacto significativo na eficiência do processo. Observou-se que, conforme a concentração de NaOH aumentava, a eficiência faradaica também crescia. A Tabela 1, referente ao sistema com 5M de NaOH, demonstra que as eficiências obtidas foram relativamente baixas, indicando que a menor concentração de hidróxido limita a deposição de ferro. Já na Tabela 2, correspondente ao sistema com 10M de NaOH, há um aumento notável da eficiência faradaica, refletindo a influência positiva da elevação da alcalinidade. Essa tendência se torna ainda mais evidente na Tabela 3, que apresenta os resultados obtidos com 18M de NaOH, onde se observa a melhor performance da deposição eletroquímica.

A temperatura também desempenhou um papel fundamental na deposição eletroquímica. Foi possível verificar que, independentemente da concentração de Fe_2O_3 , o aumento da temperatura levou a uma maior eficiência faradaica, tanto no meio alcalino quanto no eutético. Esse comportamento pode ser explicado pela maior mobilidade iônica a temperaturas mais elevadas, facilitando o transporte de espécies na solução e melhorando a cinética da deposição de ferro. Essa tendência pode ser observada em todas as tabelas, com destaque para a Tabela 3, onde a maior molaridade aliada à alta temperatura resultou em eficiências significativamente superiores.

Outro fator crítico foi a concentração de Fe_2O_3 na solução. Embora altas concentrações de soluto (100mM) tenham gerado menores correntes durante os ensaios eletroquímicos, a eficiência faradaica foi maior nessas condições. Isso indica que a deposição de ferro foi favorecida em relação à formação de gás hidrogênio, reduzindo a competição entre os dois processos e aumentando o rendimento do ferro depositado. Esse comportamento foi consistente em todos os sistemas analisados, sendo mais evidente nos sistemas alcalinos, conforme visto nas Tabelas 2 e 3.

O solvente eutético apresentou uma eficiência faradaica inferior em comparação ao meio alcalino, conforme demonstrado na Tabela 4. Esse resultado reforça a hipótese de que a

menor condutividade iônica e a maior viscosidade impactam negativamente o rendimento da eletrodeposição. No entanto, mesmo nesse sistema, a tendência de aumento da eficiência com a temperatura e com a concentração de Fe_2O_3 foi mantida, evidenciando que a otimização das condições pode melhorar o desempenho da deposição no meio eutético.

A melhor condição experimental para a deposição de ferro foi observada na cronoamperometria e cronopotenciometria utilizando 18M de NaOH, 100mM de Fe_2O_3 e 100°C, conforme destacado na Tabela 3, onde a eficiência faradaica foi maximizada. Essa condição proporcionou um balanço ideal entre disponibilidade de íons de ferro na solução, temperatura elevada para favorecer a mobilidade iônica e um meio altamente alcalino para minimizar a evolução do hidrogênio.

Tabela 1 – Eficiências faradaica da solução alcalina de 5M.

| Temperatura (°C) | Soluto Fe ₂ O ₃ (mM) | Tipo de ensaio | Deposito (g) | I(A) | t (s) | Eficiência Faraday (%) |
|------------------|--|---------------------|--------------|--------|-------|------------------------|
| 80 | 10 | Cronoamperometria | 0,0005 | 0,0192 | 1800 | 6,75% |
| 80 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0040 | 0,1000 | 1800 | 11,66% |
| 80 | 20 | Cronoamperometria | 0,0005 | 0,0184 | 1800 | 7,82% |
| 80 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0045 | 0,1000 | 1800 | 12,96% |
| 80 | 50 | Cronoamperometria | 0,0005 | 0,0156 | 1800 | 8,47% |
| 80 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0041 | 0,1000 | 1800 | 11,92% |
| 80 | 100 | Cronoamperometria | 0,0005 | 0,0188 | 1800 | 7,76% |
| 80 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0046 | 0,1000 | 1800 | 13,11% |
| 90 | 10 | Cronoamperometria | 0,0032 | 0,0239 | 1800 | 38,63% |
| 90 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0018 | 0,1000 | 1800 | 5,18% |
| 90 | 20 | Cronoamperometria | 0,0040 | 0,0265 | 1800 | 43,45% |
| 90 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0020 | 0,1000 | 1800 | 5,76% |
| 90 | 50 | Cronoamperometria | 0,0034 | 0,0225 | 1800 | 43,97% |
| 90 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0017 | 0,1000 | 1800 | 4,89% |
| 90 | 100 | Cronoamperometria | 0,0024 | 0,0255 | 1800 | 27,24% |
| 90 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0012 | 0,1000 | 1800 | 3,43% |
| 100 | 10 | Cronoamperometria | 0,0276 | 0,2007 | 1800 | 39,53% |
| 100 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0026 | 0,1000 | 1800 | 7,37% |
| 100 | 20 | Cronoamperometria | 0,0413 | 0,2654 | 1800 | 44,84% |
| 100 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0042 | 0,1000 | 1800 | 11,98% |
| 100 | 50 | Cronoamperometria | 0,0344 | 0,2230 | 1800 | 44,47% |
| 100 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0032 | 0,1000 | 1800 | 9,21% |
| 100 | 100 | Cronoamperometria | 0,0287 | 0,2027 | 1800 | 40,76% |
| 100 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0040 | 0,1000 | 1800 | 11,52% |

Fonte: Elaborado pelo autor, 2025.

Tabela 2 – Eficiências faradaica da solução alcalina de 10M.

| Temperatura (°C) | Soluto Fe ₂ O ₃ (mM) | Tipo de ensaio | Deposito (g) | I(A) | t (s) | Eficiencia Faraday (%) |
|------------------|--|---------------------|--------------|--------|-------|------------------------|
| 80 | 10 | Cronoamperometria | 0,0014 | 0,0432 | 1800 | 9,16% |
| 80 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0065 | 0,1000 | 1800 | 18,72% |
| 80 | 20 | Cronoamperometria | 0,0030 | 0,1036 | 1800 | 8,31% |
| 80 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0068 | 0,1000 | 1800 | 19,58% |
| 80 | 50 | Cronoamperometria | 0,0030 | 0,0691 | 1800 | 12,47% |
| 80 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0079 | 0,1000 | 1800 | 22,71% |
| 80 | 100 | Cronoamperometria | 0,0050 | 0,0950 | 1800 | 15,25% |
| 80 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0076 | 0,1000 | 1800 | 21,79% |
| 90 | 10 | Cronoamperometria | 0,0046 | 0,0345 | 1800 | 38,54% |
| 90 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0162 | 0,1000 | 1800 | 46,60% |
| 90 | 20 | Cronoamperometria | 0,0136 | 0,0864 | 1800 | 45,35% |
| 90 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0172 | 0,1000 | 1800 | 49,52% |
| 90 | 50 | Cronoamperometria | 0,0105 | 0,0653 | 1800 | 46,31% |
| 90 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0168 | 0,1000 | 1800 | 48,37% |
| 90 | 100 | Cronoamperometria | 0,0126 | 0,0793 | 1800 | 45,77% |
| 90 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0151 | 0,1000 | 1800 | 43,53% |
| 100 | 10 | Cronoamperometria | 0,0132 | 0,0951 | 1800 | 40,05% |
| 100 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0076 | 0,1000 | 1800 | 21,77% |
| 100 | 20 | Cronoamperometria | 0,0042 | 0,0933 | 1800 | 12,97% |
| 100 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0082 | 0,1000 | 1800 | 23,61% |
| 100 | 50 | Cronoamperometria | 0,0126 | 0,0746 | 1800 | 48,63% |
| 100 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0164 | 0,1000 | 1800 | 47,16% |
| 100 | 100 | Cronoamperometria | 0,0145 | 0,0690 | 1800 | 60,50% |
| 100 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0166 | 0,1000 | 1800 | 47,80% |

Fonte: Elaborado pelo autor, 2025.

Tabela 3 – Eficiências faradaica da solução alcalina de 18M.

| Temperatura (°C) | Soluto Fe ₂ O ₃ (mM) | Tipo de ensaio | Deposito (g) | I(A) | t (s) | Eficiencia Faraday (%) |
|------------------|--|---------------------|--------------|--------|-------|------------------------|
| 80 | 10 | Cronoamperometria | 0,0076 | 0,1762 | 1800 | 12,42% |
| 80 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0076 | 0,1000 | 1800 | 21,88% |
| 80 | 20 | Cronoamperometria | 0,0076 | 0,2202 | 1800 | 9,94% |
| 80 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0085 | 0,1000 | 1800 | 24,47% |
| 80 | 50 | Cronoamperometria | 0,0095 | 0,1938 | 1800 | 14,13% |
| 80 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0086 | 0,1000 | 1800 | 24,90% |
| 80 | 100 | Cronoamperometria | 0,0144 | 0,2423 | 1800 | 17,13% |
| 80 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0111 | 0,1000 | 1800 | 31,93% |
| 90 | 10 | Cronoamperometria | 0,0139 | 0,3095 | 1800 | 12,90% |
| 90 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0116 | 0,1000 | 1800 | 33,26% |
| 90 | 20 | Cronoamperometria | 0,0231 | 0,4421 | 1800 | 15,05% |
| 90 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0135 | 0,1000 | 1800 | 38,87% |
| 90 | 50 | Cronoamperometria | 0,0370 | 0,3828 | 1800 | 27,80% |
| 90 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0185 | 0,1000 | 1800 | 53,21% |
| 90 | 100 | Cronoamperometria | 0,0739 | 0,4253 | 1800 | 50,04% |
| 90 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0269 | 0,1000 | 1800 | 77,47% |
| 100 | 10 | Cronoamperometria | 0,0158 | 0,2835 | 1800 | 16,07% |
| 100 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0106 | 0,1000 | 1800 | 30,38% |
| 100 | 20 | Cronoamperometria | 0,0754 | 0,4050 | 1800 | 53,57% |
| 100 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0251 | 0,1000 | 1800 | 72,33% |
| 100 | 50 | Cronoamperometria | 0,1005 | 0,3375 | 1800 | 85,72% |
| 100 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0287 | 0,1000 | 1800 | 82,66% |
| 100 | 100 | Cronoamperometria | 0,1306 | 0,4219 | 1800 | 89,12% |
| 100 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0319 | 0,1000 | 1800 | 91,85% |

Fonte: Elaborado pelo autor, 2025.

Tabela 4 – Eficiências faradaica da solução Eutética de 1ChCl:2G.

| Temperatura (°C) | Soluto Fe ₂ O ₃ (mM) | Tipo de ensaio | Deposito (g) | I(A) | t (s) | Eficiencia Faraday (%) |
|------------------|--|---------------------|--------------|--------|-------|------------------------|
| 80 | 10 | Cronoamperometria | 0,0016 | 0,1000 | 1800 | 5% |
| 80 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0005 | 0,0170 | 1800 | 9% |
| 80 | 20 | Cronoamperometria | 0,0024 | 0,1000 | 1800 | 7% |
| 80 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0051 | 0,1000 | 1800 | 15% |
| 80 | 50 | Cronoamperometria | 0,0028 | 0,1000 | 1800 | 8% |
| 80 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0059 | 0,1000 | 1800 | 17% |
| 80 | 100 | Cronoamperometria | 0,0027 | 0,1000 | 1800 | 8% |
| 80 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0006 | 0,0100 | 1800 | 16% |
| 90 | 10 | Cronoamperometria | 0,0029 | 0,1000 | 1800 | 8% |
| 90 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0063 | 0,1000 | 1800 | 18% |
| 90 | 20 | Cronoamperometria | 0,0041 | 0,1000 | 1800 | 12% |
| 90 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0086 | 0,1000 | 1800 | 25% |
| 90 | 50 | Cronoamperometria | 0,0048 | 0,1000 | 1800 | 14% |
| 90 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0103 | 0,1000 | 1800 | 30% |
| 90 | 100 | Cronoamperometria | 0,0008 | 0,0180 | 1800 | 13% |
| 90 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0097 | 0,1000 | 1800 | 28% |
| 100 | 10 | Cronoamperometria | 0,0043 | 0,1000 | 1800 | 12% |
| 100 | 10 | Cronopotenciometria | 0,0089 | 0,1000 | 1800 | 26% |
| 100 | 20 | Cronoamperometria | 0,0058 | 0,1000 | 1800 | 17% |
| 100 | 20 | Cronopotenciometria | 0,0125 | 0,1000 | 1800 | 36% |
| 100 | 50 | Cronoamperometria | 0,0064 | 0,1000 | 1800 | 19% |
| 100 | 50 | Cronopotenciometria | 0,0134 | 0,1000 | 1800 | 39% |
| 100 | 100 | Cronoamperometria | 0,0007 | 0,0110 | 1800 | 18% |
| 100 | 100 | Cronopotenciometria | 0,0130 | 0,1000 | 1800 | 37% |

Fonte: Elaborado pelo autor, 2025.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi investigada a deposição eletroquímica de ferro a partir de soluções alcalinas e eutéticas, avaliando o impacto de diferentes variáveis experimentais, avaliando o impacto de diferentes variáveis experimentais, incluindo a concentração de NaOH no meio alcalino, temperatura e concentração de Fe_2O_3 . Os resultados obtidos permitiram compreender melhor os mecanismos de deposição e otimizar as condições para maximizar a eficiência faradaica do processo.

A concentração de NaOH no meio alcalino teve um papel fundamental na eficiência da eletrodeposição.. Verificou-se que soluções altamente alcalinas, especialmente com 18M de NaOH, apresentaram as melhores eficiências faradaicas, favorecendo a deposição de ferro em detrimento da evolução do hidrogênio. Em contrapartida, o solvente eutético 1ChCl:2G apresentou eficiências significativamente inferiores, indicando que a menor condutividade iônica e maior viscosidade impactam negativamente a eletrodeposição.

A temperatura também se mostrou um fator crucial para o aumento da eficiência faradaica. A elevação da temperatura para 100°C favoreceu a mobilidade iônica e melhorou a deposição de ferro, resultando em eficiências mais elevadas, tanto no meio alcalino quanto no eutético.

A concentração de Fe_2O_3 influenciou diretamente os resultados. Embora maiores concentrações tenham resultado em menores correntes de deposição, a eficiência faradaica foi maximizada em 100 mM de Fe_2O_3 , indicando que, nessas condições, a deposição de ferro foi mais seletiva em relação à formação de hidrogênio. Isso pode ser atribuído ao maior número de íons de ferro disponíveis na solução, o que aumenta a probabilidade de redução do Fe^{3+} no eletrodo em vez da reação paralela de evolução de hidrogênio.

A comparação entre cronoamperometria e cronopotenciometria revelou que ambas as técnicas foram eficazes, mas a cronoamperometria apresentou um desempenho superior na deposição de ferro, resultando em maiores eficiências faradaicas na maioria das condições testadas.

As análises morfológicas por MO e MEV confirmaram a formação de estruturas dendríticas características da deposição de ferro, especialmente nas condições de maior eficiência. Já a difração de raios X (DRX) confirmou a presença de ferro metálico nos depósitos, com identificação da fase cristalina $\alpha\text{-Fe}$ (ferrita), validando a eficácia do processo.

A melhor condição experimental encontrada foi a cronopotenciometria em 18M de NaOH, 100mM de Fe_2O_3 e 100°C, onde a eficiência faradaica atingiu valores máximos,

garantindo um depósito mais eficiente e com menor perda de corrente para reações paralelas. A menor evolução de gás hidrogênio foi inferida a partir do aumento da eficiência faradaica, que indica maior seletividade na deposição de ferro em relação às reações competitivas.

Este estudo contribui para um melhor entendimento do processo de eletrodeposição de ferro e fornece informações relevantes para futuras aplicações industriais, além de subsidiar pesquisas acadêmicas na área de eletrodeposição, eficiência faradaica e desenvolvimento de novos eletrólitos. Como perspectivas futuras, sugere-se a investigação do impacto da composição do eletrodo, a realização de análises complementares como espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e testes de resistência mecânica dos depósitos obtidos. Além disso, a construção de uma planta piloto pode ser considerada como etapa futura, permitindo avaliar a viabilidade técnico-econômica do processo em escala semi-industrial. Essa abordagem é essencial para validar os resultados laboratoriais e estimar os custos operacionais, eficiência energética e controle de emissões em um cenário mais próximo da aplicação real. Também se recomenda, em estudos posteriores, a aplicação de uma Análise de Ciclo de Vida (ACV), a fim de quantificar os impactos ambientais do processo eletroquímico e possibilitar uma comparação mais abrangente com as rotas tradicionais de produção de ferro.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S.; KÖNIG, U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. **Transactions of the IMF**, v. 86, n. 4, p. 196-204, 2008.
- ALCANFOR, Ana Aline C. et al. On the role of water in antimony electrodeposition from choline chloride/ethylene glycol/water mixture. *Journal of Molecular Liquids*, v. 399, p. 124416, 2024.
- ALLANORE, A. et al. Electrodeposition of metal iron from dissolved species in alkaline media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 12, p. E187, 2007.
- ALLANORE, A. et al. Iron metal production by bulk electrolysis of iron ore particles in aqueous media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, n. 9, p. E125, 2008.
- ALLANORE, A. et al. Observation and modeling of the reduction of hematite particles to metal in alkaline solution by electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 4007-4013, 2010c.
- ALLANORE, A. et al. The adsorption of hematite particles on steel in strongly alkaline electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 3, p. E24, 2010a.
- ALLANORE, Antoine et al. Experimental investigation of cell design for the electrolysis of iron oxide suspensions in alkaline electrolyte. **Journal of applied electrochemistry**, v. 40, p. 1957-1966, 2010b.
- ARMSTRONG, R. D.; BAURHOO, I. The dissolution of iron in concentrated alkali. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 40, n. 2, p. 325-338, 1972.
- BARBEROUSSE, E. et al. *SIDERWIN: Electrochemical reduction of iron oxide for a sustainable iron production process*. In: ECEEE Industrial Summer Study Proceedings. [S. l.]: European Council for an Energy Efficient Economy, 2020. p. 431-439. Disponível em: <https://www.siderwin-spire.eu/publications/>. Acesso em: 7 mar. 2025.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. *Electrochemical Methods & Applications*. 2. ed. New Delhi: Wiley India Pvt. Ltd., 2004. ISBN 8126508078.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2022.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 3. ed. Hoboken: Wiley, 2022. ISBN 978-1119334064.
- BEER, J. Eco-efficiency in industry and science. **Dordrecht, Utrecht, Netherlands: Springer. doi**, v. 10, p. 978-94, 2000.
- BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 C. **Corrosion Science**, v. 38, n. 12, p. 2121-2135, 1996.

BJAREBORN, Oscar et al. Fate of titanium in alkaline electro-reduction of sintered titanomagnetite. **Materials Research Express**, v. 7, n. 10, p. 106508, 2020.

BOCKRIS, John O.'M.; REDDY, Amulya KN. **Modern electrochemistry 2B: electrodictics in chemistry, engineering, biology and environmental science**. Springer Science & Business Media, 1998.

BRETT, Ana Maria Coelho Ferreira Oliveira; BRETT, Cristopher Michael Ashton. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.

BROSSARD, L.; HUOT, J.-Y. In situ activation of cathodes during alkaline water electrolysis by dissolved iron and molybdenum species. **Journal of applied electrochemistry**, v. 21, n. 6, p. 508-515, 1991.

BÜLTER, Heinz et al. Electrochemical analysis of nanostructured iron oxides using cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1326-1334, 2016.

CAVALCANTI, P. Gestão Ambiental na Indústria Siderúrgica: Aspectos Relacionados às Emissões Atmosféricas. 2012. 54 p. **Monografia (Engenharia Metalúrgica)–Universidade Federal do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2012.

CAVALIERE, Pasquale; CAVALIERE, Pasquale. **Clean ironmaking and steelmaking processes: efficient technologies for greenhouse emissions abatement**. Springer International Publishing, 2019.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **Os óxidos de ferro: Estruturas, propriedades, reações, ocorrências e usos**. 2. ed. Weinheim: Wiley VCH, 2003.

COSTA, R. D. Políticas ambientais no setor siderúrgico e mineral com ênfase no minério de ferro. **UNIESP**, [S.l.], 2004. Disponível em: <http://uniesp.edu.br/sites/_biblioteca/revistas/20170601130331.pdf>. Acesso em 20 fev. 2024

DA SILVA FONSECA, Eduardo et al. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO A-36 EM MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO E ÍONS SULFATOS. **Revista Univap**, v. 26, n. 51, p. 181-190, 2020.

DE ALMEIDA, Roberto Schmidt. A industrialização e a questão ambiental na Região Sudeste do Brasil. **Caminhos de Geografia**, v. 5, n. 11, p. 53-66, 2004.

DELAHAY, Paul. Applications of voltammetry at constant current in chemical kinetics. **Discussions of the Faraday Society**, v. 17, p. 205-215, 1954.

DENG, Yuan et al. Electrochemistry at conductor/insulator/electrolyte three-phase interlines: a thin layer model. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 29, p. 14043-14051, 2005.

DIAKONOV, Igor I. et al. Iron (III) solubility and speciation in aqueous solutions. experimental study and modelling: part 1. hematite solubility from 60 to 300 C in NaOH–NaCl solutions and thermodynamic properties of Fe (OH) 4–(aq). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 15, p. 2247-2261, 1999.

DÍAZ, S. L. et al. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 25, p. 7426-7435, 2008.

DRAXLER, Monika et al. The steel industry in the European union on the crossroad to carbon lean production—status, initiatives and challenges. **BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte**, v. 165, n. 5, p. 221-226, 2020.

DOS SANTOS, Luis PM et al. Electrodeposition of 1-D tellurium nanostructure on gold surface from choline chloride-urea and choline chloride-ethylene glycol mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111038, 2019.

ELAVARASAN, Rajvikram Madurai et al. State-of-the-art sustainable approaches for deeper decarbonization in Europe—An endowment to climate neutral vision. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112204, 2022.

ENGIE Brasil. Siderurgia aposta no hidrogênio verde para descarbonização. *Além da Energia*, 2023. Disponível em: <https://www.alemdaenergia.engie.com.br/siderurgia-hidrogenio-verde/>. Acesso em: 5 mar. 2025.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Estudos setoriais - Energia no Setor Siderúrgico Brasileiro**. Disponível em: < [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-251/topico-311/20090430_2\[1\].pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-251/topico-311/20090430_2[1].pdf) >. Acesso em 03 maio. 2024

FAN, Zhiyuan; FRIEDMANN, S. Julio. Low-carbon production of iron and steel: Technology options, economic assessment, and policy. **Joule**, v. 5, n. 4, p. 829-862, 2021.

FEYNEROL, V. et al. Reactivity of suspended iron oxide particles in low temperature alkaline electrolysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 47, p. 1339-1350, 2017.

FRICKE, Katja; HARNISCH, Falk; SCHRÖDER, Uwe. On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 144-147, 2008.

GAMBURG, Yuliy D.; ZANGARI, Giovanni. **Theory and practice of metal electrodeposition**. Springer Science & Business Media, 2011.

GORBUNOVA, K. M.; LIAMINA, L. I. On the mechanism of iron reduction from alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 11, n. 5, p. 457-467, 1966.

HAARBERG, Geir Martin; QIN, Bo; KHALAGHI, Babak. Electrochemical reduction of iron oxides in aqueous NaOH electrolyte including iron residue from nickel and zinc electrowinning processes. In: **Rare Metal Technology 2022**. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 341-347.

HE, Zhen et al. Room-temperature electrochemical reduction of epitaxial magnetite films to epitaxial iron films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 32, p. 12358-12361, 2011.

HONAISSER, T. M. P. Licenciamento ambiental e sua importância. In: ENCONTRO TOLEDO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, v. 5, n. 5., 2009, Presidente Prudente. **Anais...** Presidente Prudente, SP: Intertemas, 2009, p. 1-13. Disponível em:<

<http://intertemas.toledoprudente.edu.br/index.php/ETIC/article/view/2569>>. Acesso em 29 fev. 2024.

IVANOVA, Yu A. et al. Electrochemical deposition of Fe and Fe/CNTs composites from strongly alkaline hematite suspensions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, p. 515-522, 2015.

JOVIĆ, Vladimir D. et al. Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, p. 511-520, 1988.

JÚNIOR, Tadeu Alves Bezerra et al. **SIDERÚRGICAS EM AÇAILÂNDIA (MA): E OS DESAFIOS SOCIOAMBIENTAIS**. 2016. Tese de Doutorado. Centro Universitário Alves Faria.

LE, Huy Ha; GHALI, E. Interpretation des diagrammes E-pH du systeme Fe-H₂O en relation avec la fragilisation caustique des aciers. **Journal of applied electrochemistry**, v. 23, p. 72-77, 1993.

LEE, K. K. et al. α -Fe₂O₃ nanotubes-reduced graphene oxide composites as synergistic electrochemical capacitor materials. **Nanoscale**, v. 4, n. 9, p. 2958-2961, 2012.

LI, Jihua et al. One-step separation and recovery of copper and sulfur by electrolysis in deep eutectic solvents. **Green Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 2842-2850, 2024.

LOPES, Daniela V. et al. Prospects and challenges of the electrochemical reduction of iron oxides in alkaline media for steel production. **Frontiers in Materials**, v. 9, p. 1010156, 2022.

LUVIZON, Fabiana et al. Aplicação de solventes eutéticos profundos para extração de metais em amostras biológicas: uma alternativa ambientalmente amigável para determinação de cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. 2022.

MAIHATCHI, Abdoulaye et al. Electrolytic iron production from alkaline suspensions of solid oxides: compared cases of hematite, iron ore and iron-rich Bayer process residues. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**, v. 10, n. 2, p. 95-102, 2020.

MALARD, Antonio Augusto Melo. Avaliação ambiental do setor de siderurgia não integrada a carvão vegetal do Estado de Minas Gerais. 2009.

MANDIN, Philippe; WÜTHRICH, Rolf; ROUSTAN, Hervé. Industrial aluminium production: the Hall-Heroult process modelling. **ECS Transactions**, v. 19, n. 26, p. 1, 2009.

MELO, GCB; MITKIEWICZ, Grace Fátima Miranda. Dispersão atmosférica de poluentes em um complexo industrial siderúrgico. In: **XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cidade do México, México**. 2002.

MILANEZ, Bruno; PORTO, Marcelo Firpo de Souza. Gestão Ambiental e Siderurgia: limites e desafios no contexto da globalização. **Revista de gestão social e ambiental**, v. 3, n. 1, 2009.

MÜLLER, Christian Immanuel et al. The activity of nanocrystalline Fe-based alloys as electrode materials for the hydrogen evolution reaction. **Journal of Power Sources**, v. 304, p. 196-206, 2016.

NASEEB, Warisha et al. Ru-CoO heterostructured nanoparticles supported on nitrogen and sulfur codoped graphene nanosheets as effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 932, p. 117272, 2023.

OESTEFER. **Oestefer Comercial de Ferro e Aço**, c2021. Disponível em: < <https://oestefer.com.br/em-destaque/ferro-conheca-a-historia-de-um-dos-minerais-mais-fortes#:~:text=Por%20volta%20de%201300%20a,invadiram%20todo%20o%20continente%20asi%C3%A1tico.>>. Acesso em: 07 out. 2023.

OLIVEIRA, André Albuquerque Bittencourt. Inventário das emissões atmosféricas na indústria siderúrgica. 2014. 85f. **Monografia (Curso de Engenharia Metalúrgica)-Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro**, 2014.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994.

SAKITA, Alan Massayuki Perdizio. Estudos de Eletrodeposição dos metais do grupo do ferro em meio aquoso e solventes eutéticos profundos. 2018.

SIDERWIN. **SIDERWIN**. Disponível em: <https://www.siderwin-spire.eu/>. Acesso em: 21 jan. 2024.

SIEBENTRITT, M. et al. Adsorption and electroreduction of hematite particles on steel in strong alkaline media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 440, p. 197-201, 2014.

SOBRAL, Márcio F. et al. Escória de siderurgia e seus efeitos nos teores de nutrientes e metais pesados em cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 867-872, 2011.

SOUZA, RODRIGO. Análise dos impactos de emissões atmosféricas locais da indústria siderúrgica: um estudo de caso no Rio de Janeiro. **Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2013.

TOKUSHIGE, Manabu; KONGSTEIN, Ole Edvard; HAARBERG, Geir Martin. Crystal orientation of iron produced by electrodeoxidation of hematite particles. **ECS Transactions**, v. 50, n. 52, p. 103, 2013.

URCEZINO, Amanda da Silva Cardoso. *Eletrodeposição de Níquel e Ligas Níquel-Ferro em Solventes Eutéticos Baseados em Cloreto de Colina*. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

URCEZINO, Amanda SC et al. Electrodeposition study of Ni coatings on copper from choline chloride-based deep eutectic solvents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 07, p. 1193-1203, 2017.

YUAN, Boyan; HAARBERG, Geir Martin. Electrodeposition of iron in aqueous alkaline solution: an alternative to carbothermic reduction. **ECS Transactions**, v. 16, n. 36, p. 31, 2009a.

YUAN, Boyan; KONGSTEIN, Ole Edvard; HAARBERG, Geir Martin. Electrowinning of iron in aqueous alkaline solution using a rotating cathode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 2, p. D64, 2008.

ZHANG, Haiyan; PARK, Su-Moon. Rotating ring-disk electrode and spectroelectrochemical studies on the oxidation of iron in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 3, p. 718, 1994.

ZOU, Xingli et al. Electroreduction of iron (III) oxide pellets to iron in alkaline media: a typical shrinking-core reaction process. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, p. 1262-1274, 2015.