



OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-W-Co

José Anderson M. Oliveira¹; Ana Regina Nascimento Campos¹; Shiva Prasad¹; Renato Alexandre C. de Santana¹; Anamélia de Medeiros D. Raulino¹; José Leonardo C. Raulino¹; Mislene Pereira Lins¹.

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Educação - jmo.anderson@gmail.com

RESUMO

O crescente interesse na eletrodeposição de ligas metálicas aumentou consideravelmente nos últimos anos, a principal justificativa é devido as excelentes propriedades desses materiais que possibilita sua aplicação nas mais variadas áreas. Ligas de metais do grupo do ferro (Ni, Co e Fe) com tungstênio exibem excelentes propriedades como, elevada resistência à corrosão, propriedades mecânicas, magnéticas e propriedades catalíticas para reações de evolução de hidrogênio; tais propriedades podem ser utilizadas para diversas aplicações na engenharia. Neste trabalho estudou-se a eletrodeposição de uma liga ternária formada pelos metais níquel, cobalto e tungstênio, sobre um cátodo de cobre. O banho eletrolítico foi preparado utilizando os seguintes reagentes: sulfato de níquel, tungstato de sódio, sulfato de cobalto, dodecil sulfato de sódio e citrato de sódio; o pH foi ajustado com hidróxido de amônio e/ou ácido sulfúrico. Utilizando um planejamento fatorial completo (central composite design - CCD) aliado à técnica Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), foi realizado um estudo sobre a influência dos parâmetros de operação: densidade de corrente, temperatura e pH do banho, no intuito de avaliar às condições ótimas para obtenção da liga. O estudo dos ensaios de corrosão revelou que o experimento 8 apresentou o melhor valor de corrente de corrosão (I_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}) da liga, 1,48130 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e -650,41 mV, respectivamente. Portanto, este foi considerado o melhor experimento.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Ligas Metálicas, Corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Revestimentos formados por ligas metálicas são uma excelente alternativa à substituição dos revestimentos tradicionais utilizados nas indústrias eletrolíticas. Entre esses materiais destacam-se os revestimentos de Ni-W que apresentam elevada dureza e resistência à corrosão, entre outras propriedades, em comparação aos revestimentos de níquel puro (ALJOHANI; HAYDEN, 2013).

Os revestimentos de Ni-Co, devido a suas excelentes propriedades magnéticas, destacam-se na produção de materiais eletrônicos (ORI ÁKOVÁ et al., 2008).

As ligas de Co-W por apresentar excelentes propriedades catalíticas são também extensamente utilizados na indústria, porém, devido sua menor proteção anticorrosiva em comparação com outras ligas binárias, o níquel tem sido acrescentado no banho eletrolítico para formar uma liga ternária de Ni-Co-W e, dessa forma, obter um material mais



resistente à corrosão (FARZANEH; RAEISSI; GOLOZAR, 2010; ROSALBINO et al., 2014).

A eletrodeposição de tungstênio puro a partir de solução aquosa não tem sido conseguida com êxito (ALIMADADI et al., 2009). Esse impedimento pode ser explicado pela formação de uma camada de óxido sobre a superfície do cátodo impedindo a deposição adequada do tungstênio durante a eletrodeposição. Entretanto a deposição do tungstênio na forma de ligas com metais do grupo do ferro em solução aquosa tem sido conseguida com êxito, esse processo é conhecido como codeposição induzida (TSYNTSARU et al., 2013; INDYKA et al., 2014).

O interesse na deposição do tungstênio baseia-se nas suas excelentes propriedades, entre elas destacam-se seu elevado ponto de fusão, elevada dureza, alta resistência à corrosão, ótimas propriedades magnéticas, catalíticas, entre outras (ELIAZ; SRIDHAR; GILEADI, 2005; ARGANÁRAZ et al., 2011; TSYNTSARU et al., 2013).

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo estudar e otimizar os parâmetros operacionais densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico para obtenção da liga ternária de Ni-Co-W. A liga obtida foi caracterizada quanto a sua morfologia e resistência à corrosão.

2. METODOLOGIA

2.1. Eletrodeposição

Na preparação do banho eletrolítico foram utilizados reagentes de alto grau de pureza analítica, dissolvidos em água destilada e deionizada. A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados na preparação do banho. O pH do banho foi ajustado utilizando-se ácido sulfúrico e/ou hidróxido de amônio.

Tabela 1: Composição química do banho.

Reagentes	Concentração (mol/L)
Sulfato de Níquel	0,1
Sulfato de Cobalto	0,1
Tungstato de Sódio	0,2
Citrato de Sódio	0,45
Dodecil Sulfato de Sódio	$5,89 \times 10^{-5}$

Utilizou-se como cátodo uma placa de cobre com área superficial para deposição de aproximadamente 8 cm². O eletrodo de trabalho passou por dois tratamentos antes do início da eletrodeposição, sendo um polimento mecânico com lixas em granulação decrescente de 400, 600 e 1200 mesh e, em seguida, o eletrodo foi imerso em solução de NaOH (10%) para desengraxe da superfície, seguida por imersão em solução de H₂SO₄ (1%) para remover qualquer resíduo de óxido remanescente e promover uma ativação da superfície do eletrodo (SANTANA et al., 2007).

A eletrodeposição foi realizada sob controle galvanostático utilizando uma fonte externa da MINIPA, modelo MPL-1303M. Durante todo o processo de deposição o eletrodo foi submentido a uma agitação mecânica de 30 rpm, na forma de rotação catódica, conferida por um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. A temperatura do banho foi ajustada utilizando um termostato MTA Kutesz MD2. Em todos os experimentos foi utilizada uma carga de 300 C.

2.2. Design experimental

Na realização dos experimentos foi utilizado um planejamento experimental completo, central composite design (CCD). Associado ao planejamento experimental utilizou-se a técnica Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) com o objetivo de avaliar a influência simultânea das variáveis estudadas e, dessa forma, otimizar o processo de obtenção dos melhores eletrodepósitos (SANTANA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2015).



A equação 1 expressa o número total de experimentos que devem ser realizados no planejamento experimental (CCD). O número de ensaios dependerá do número de fatores e, também, da quantidade de pontos centrais (HANG; QU; UKKUSURI, 2011; ZHONG et al., 2014).

$$N^{\circ}_{(\text{experimentos})} = 2^k + 2k + nc \quad [1]$$

Onde k são os fatores (variáveis independentes) e nc o número de pontos centrais.

Os experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória para evitar ou minimizar erros sistemáticos. Para a análise dos resultados utilizou-se o software STATISTICA®. A Tabela 2 apresenta os valores reais e codificados da matriz experimental utilizada neste trabalho, os valores foram definidos de acordo com a literatura (SANTANA et al., 2007; FARZANEH et al., 2010).

Tabela 2: Níveis reais e codificados do planejamento experimental (CCD).

Fatores	Níveis				
	-	-1	0	+1	+
$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	19,55	40	70	100	120,45
$T (^{\circ}\text{C})$	21,48	30	42,50	55	63,52
pH	3,98	5	6,5	8	9,02

2.3. Determinação da composição e caracterização da superfície

As análises de composição química dos depósitos obtidos foram feitas pela técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro digital da SHIMADZU, modelo EDX-720.

A morfologia dos eletrodepósitos foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150.

2.4. Resistência à corrosão

A técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) foi utilizada para avaliar o comportamento corrosivo dos eletrodepósitos obtidos, utilizando um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB. Para obtenção e tratamento dos dados utilizou-se o software NOVA 1.9.

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados em uma cela convencional composta pelo eletrodo de trabalho (cobre) revestido com o depósito obtido, apresentando uma área superficial exposta de aproximadamente 1 cm de diâmetro, um eletrodo auxiliar de platina em formato de espiral e como referência utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$). A velocidade de varredura para obtenção das curvas de PPL foram de $1 \text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$ em todos os experimentos. Os testes de corrosão foram realizados em solução de NaCl 3,5% a temperatura ambiente de aproximadamente $30 ^{\circ}\text{C}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação das interações entre as variáveis independentes e seus efeitos sobre as respostas foram analisadas com auxílio de um planejamento fatorial com compostos centrais, (DCC). Este tipo de planejamento utiliza pontos axiais () que são associados aos pontos centrais. Aliado ao planejamento experimental utilizou-se a técnica Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), estas ferramentas possibilitam encontrar as condições ótimas de operação para obter depósitos de alta qualidade (DANTAS et al., 2013).

A Tabela 3 apresenta a matriz experimental completa com as variáveis de entrada: densidade de corrente (j), temperatura do banho (T) e pH; e os resultados (respostas): percentual em peso de níquel (wt% de Ni), percentual



em peso de cobalto (wt% de Co), percentual em peso de tungstênio (wt% de W), potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (i_{corr}), utilizados na

otimização do processo de eletrodeposição da liga Ni-W-Co.

Tabela 3: Matriz do planejamento experimental (central composite design) e respostas.

Níveis Codificados e Reais				Respostas				
Exp.	$j(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$T(^{\circ}\text{C})$	pH	Ni (wt%)	Co (wt%)	W (wt%)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	-(40)	-(30)	-(5)	7,226	58,873	33,902	-807,30	5,72320
2	-(40)	-(30)	+(8)	47,892	8,162	43,946	-675,88	1,71490
3	-(40)	+(55)	-(5)	7,094	68,290	24,616	-806,66	9,85260
4	-(40)	+(55)	+(8)	36,485	18,249	45,266	-821,91	11,6240
5	+(100)	-(30)	-(5)	15,167	45,020	39,814	-825,69	7,24010
6	+(100)	-(30)	+(8)	38,007	22,942	39,051	-741,10	4,17270
7	+(100)	+(55)	-(5)	6,604	55,617	37,780	-844,48	47,9120
8	+(100)	+(55)	+(8)	49,562	9,427	41,011	-650,41	1,48130
9	- (19,55)	0(42,5)	0(6,5)	7,778	48,397	43,824	-906,59	10,1690
10	+ (120,45)	0(42,5)	0(6,5)	35,335	20,184	44,481	-839,75	9,82810
11	0(70)	- (21,48)	0(6,5)	43,489	17,426	39,086	-686,72	2,78860
12	0(70)	+ (63,52)	0(6,5)	9,545	41,028	49,427	-915,24	19,7930
13	0(70)	0(42,5)	- (3,98)	7,290	62,908	29,802	-855,40	12,0980
14	0(70)	0(42,5)	+ (9,02)	50,984	6,558	42,458	-666,91	3,72190
15	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	27,663	27,246	45,091	-791,49	1,79680
16	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	30,280	23,556	46,164	-744,42	1,85090

O modelo matemático foi analisado pelo teste de variância (ANOVA) utilizando um nível de confiança de 95 % ($P < 0,05$), para validação e ajuste do modelo utilizou-se o teste de Fisher para análise de variância (ANOVA) e o coeficiente de regressão (R^2). Assim, a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente, temperatura do banho e pH) em função das variáveis de saída (composição química, morfologia e resistência à corrosão), foram analisadas

para estabelecer um modelo matemático de 2ª ordem representativo do sistema estudado (SANTANA et al., 2007; YINGNGAM; MONSCHEIN; BRANTNER, 2014; OLIVEIRA et al., 2015).

Estas análises são apresentadas nas Tabelas 4 e 5. O coeficiente de regressão (R^2) encontrado foi igual a 0,65969 e 0,60241 para o potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (I_{corr}), respectivamente.

Tabela 4: Resultados da ANOVA para os resultados do potencial de corrosão (E_{corr}).

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade (mA/cm^2)	17774,9	1	17774,9	4,16670	0,053401
(2) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	13493,6	1	13493,6	3,16310	0,089144
(3) pH	116061,2	1	116061,2	27,20652	0,000031
Interação (1 com 2)	4796,6	1	4796,6	1,12440	0,300477
Interação (1 com 3)	7976,7	1	7976,7	1,86987	0,185300
Interação (2 com 3)	771,9	1	771,9	0,18094	0,674701
Erro Residual	93850,5	22	4265,9		
Soma Total	275782,5	31			



Tabela 5: Resultados da ANOVA para os resultados de corrente de corrosão (I_{corr}).

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade (mA/cm ²)	78,619	1	78,6186	0,952506	0,339692
(2) Temperatura (°C)	564,006	1	564,0055	6,833224	0,015844
(3) pH	731,031	1	731,0309	8,856823	0,006971
Interação (1 com 2)	158,453	1	158,4533	1,919745	0,179772
Interação (1 com 3)	526,291	1	526,2906	6,376288	0,019277
Interação (2 com 3)	595,488	1	595,4881	7,214651	0,013495
Erro Residual	1815,852	22	82,5387		
Soma Total	4567,152	31			

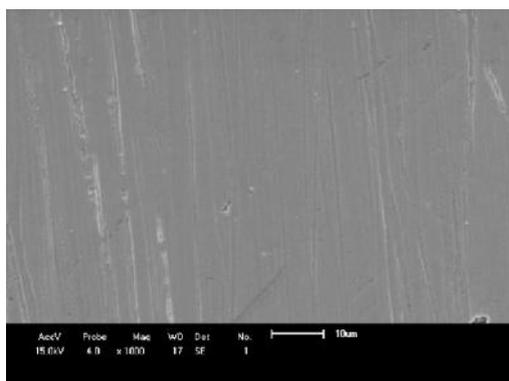
Para estabelecer o modelo matemático foi considerado um valor de probabilidade de 95% de confiança como sendo satisfatório ($P < 0,05$). Assim, a influências das variáveis de entrada sobre as respostas (Potencial de corrosão e corrente de corrosão), foram expressas em função dos fatores independentes por um modelo matemático de 2ª ordem representado pelas equações 2 e 3, onde x é a densidade de corrente, y é a temperatura para o E_{corr} e o pH para a I_{corr} e $x*y$ é a interação entre as duas variáveis.

$$E_{corr} = -764,21 + 25,51x - 11,58x^2 - 22,23y - 5,11y^2 + 17,31xy + 22,33*1,*x + 6,95*1,*y + 87,67 \quad [2]$$

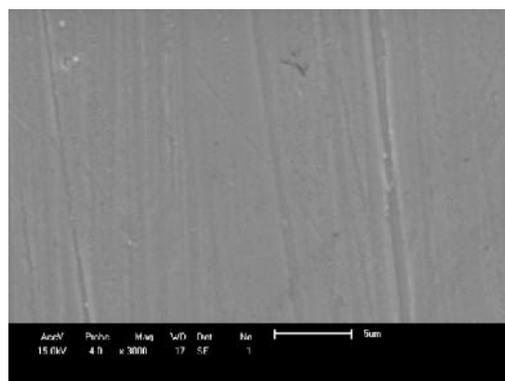
$$I_{corr} = 8,23 + 1,70*x + 1,75*x^2 - 5,17*y + 1,74*y^2 + 3,15*1,*x - 5,74*x*y - 6,10*1,*y + 6,43 \quad [3]$$

De acordo com os resultados dos testes de corrosão (Tab. 3), observou-se que o experimento 8 apresentou a menor corrente de corrosão, sendo, portanto, o melhor nesse quesito, já o experimento 7 foi considerado o pior por apresentar o maior valor de I_{corr} .

Dessa forma, estes experimentos foram selecionados para uma análise morfológica, para isto, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 1 e 2 apresentam imagens (MEV), com ampliações de 1000x e 3000x dos experimentos selecionados.

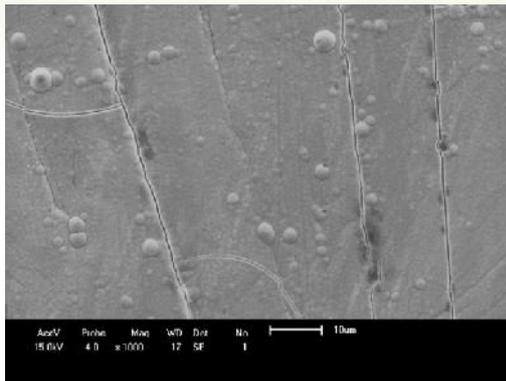


a) 1000x

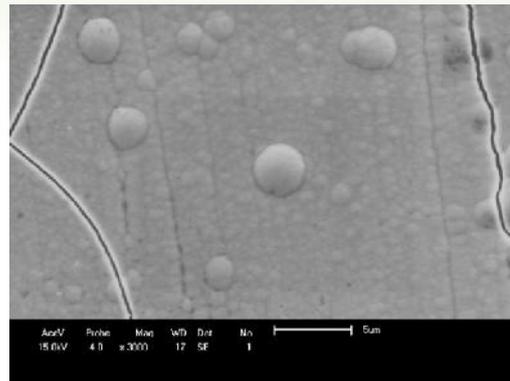


b) 3000x

Figura 1: Micrografias da superfície da liga Ni-W-Co, com ampliação de 1000x e 3000x, do experimento 8 (densidade de corrente 100 mA/cm², temperatura 55 °C e pH 8).



a) 1000x



b) 3000x

Figura 2: Micrografias da superfície da liga Ni-W-Co, com ampliação de 1000x e 3000x, do experimento 7 (densidade de corrente 100 mA/cm², temperatura 55 °C e pH 5).

As imagens do experimento 8 (Fig. 1) mostram uma superfície consideravelmente lisa e sem a presença de trincas ou rachaduras, tal característica pode explicar o motivo pelo qual este foi o melhor experimento para corrente de corrosão. Uma análise detalhada das microscopias do experimento 7 (Fig. 2), mostra claramente a presença de trincas ou rachaduras, este fato pode explicar os piores resultados de i_{corr} apresentado por este experimento, pois o meio corrosivo pode ter acesso direto ao substrato se esses defeitos atingirem o mesmo. Nota-se, também, a presença de micronódulos neste experimento.

A literatura relata que revestimentos de Ni-Co-W obtidos em densidades de corrente inferiores a 50 mA/cm² apresentam uma morfologia esférica numa estrutura de colônia. Relatos afirmam que a adsorção de íons complexos ativos contendo tungstênio como espécies eletroquímicas ativas, contribuem diretamente para obtenção de morfologias variadas para revestimentos de Ni-Co-W (FARZANEH et al., 2011).

Outra contribuição importante da composição química dos depósitos, principalmente em relação à quantidade de tungstênio e cobalto na liga, refere-se à estrutura da mesma, pois, dependendo da proporção entre Co e W podem-se obter estruturas amorfas homogêneas ou heterogêneas apresentando diferentes

estruturas de rede (GRABCHIKOV et al., 2009).

O efeito das variáveis de entrada sobre a composição percentual em massa de níquel, cobalto e tungstênio nos depósitos é apresentado nas Figuras 5, 6 e 7, respectivamente.

Observou-se nos testes estatísticos que o pH foi a variável mais significativa na composição percentual dos três metais, sendo portanto, a variável fixada para análise.

A deposição de cobalto foi favorecida nos experimentos realizados em valores de pH baixo (5 ou inferior), já em valores de pH auto (6,5 ou superior) houve um favorecimento na deposição de níquel (Tab. 3).

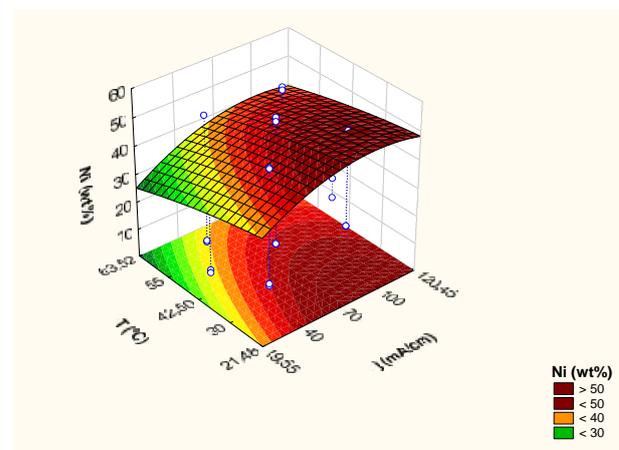


Figura 5: Superfície de resposta do percentual em massa de níquel: densidade de corrente (mA/cm²) vs temperatura (°C).

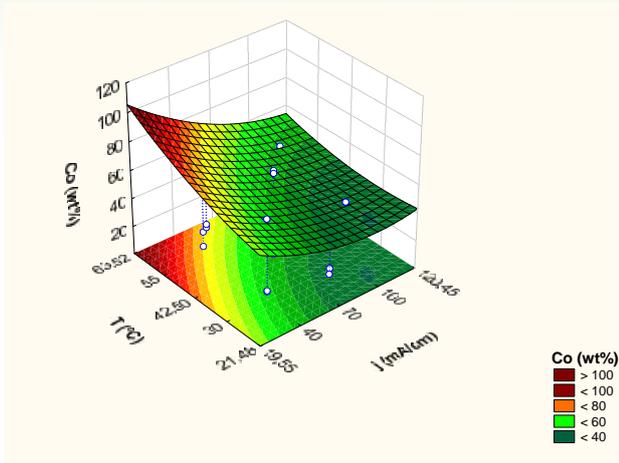


Figura 6: Superfície de resposta do percentual em massa de cobalto: densidade de corrente (mA/cm^2) vs temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

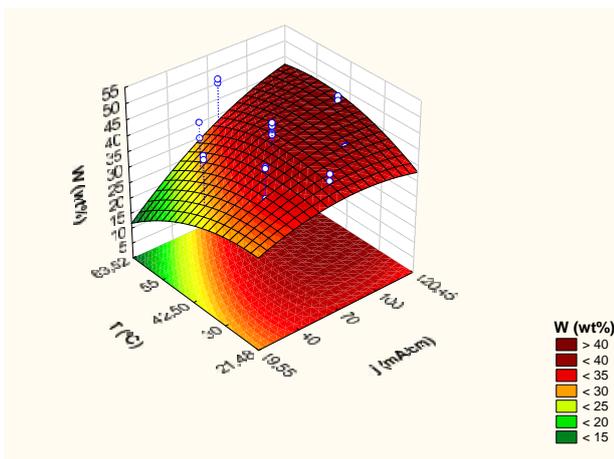


Figura 7: Superfície de resposta do percentual em massa de tungstênio: densidade de corrente (mA/cm^2) vs temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

O percentual de níquel aumenta com o aumento da densidade de corrente e com a diminuição da temperatura do banho. Já o percentual de cobalto aumenta com a diminuição da densidade de corrente e aumento da temperatura, ou seja, apresenta comportamento inverso ao observado para o níquel.

Por fim, os maiores percentuais em massa de tungstênio foram obtidos na região central dos níveis estudados, tendo maior influência em baixas temperaturas.

O efeito das variáveis de entrada sobre os resultados de corrosão: potencial

de corrosão e corrente de corrosão são apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Observa-se (Fig. 8), que os menores potenciais de corrosão foram obtidos com a diminuição da densidade de corrente e com o aumento da temperatura do banho.

Note que o pH foi selecionado como variável fixa na análise tanto da composição percentual em massa quanto para o potencial de corrosão, tal escolha deve-se aos resultados estatísticos obtidos do tratamento dos resultados ANOVA (Tab. 4).

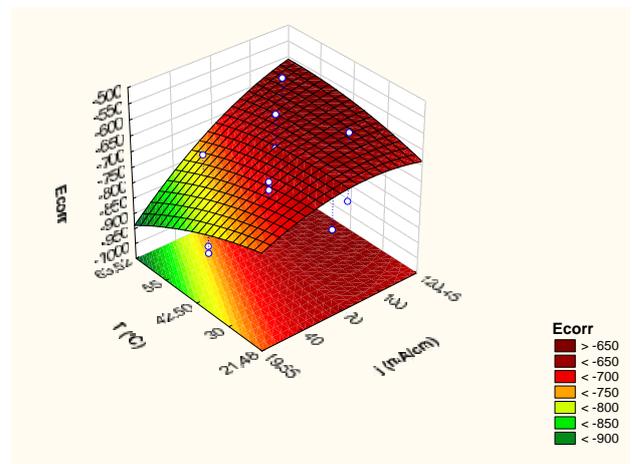


Figura 8: Superfície de resposta do potencial de corrosão: densidade de corrente (mA/cm^2) vs temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

De acordo com os resultados da ANOVA para os valores de corrente de corrosão (Tab. 5), observa-se que a temperatura do banho apresentou maior significância entre as variáveis estudadas, sendo, portanto, fixada para análise da superfície de resposta (Fig. 9).

Nota-se que os menores valores de corrente de corrosão foram obtidos com o aumento do pH e diminuição da densidade de corrente de deposição, sendo os maiores valores de corrente encontrados em altas densidade de corrente e em baixos valores de pH.

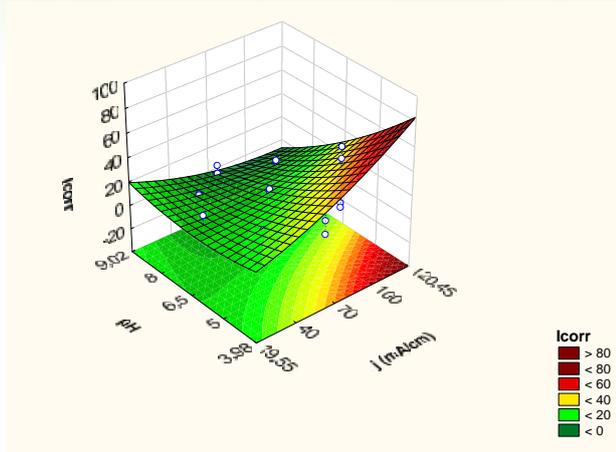


Figura 9: Superfície de resposta da corrente de corrosão: densidade de corrente (mA/cm^2) vs pH.

Considerando que os elementos cobalto e tungstênio interferem de maneira contrária na resistência à corrosão de ligas a base de níquel; e que o efeito da densidade de corrente de deposição sobre o tamanho de grãos e sobre a estrutura morfológica da superfície dos revestimentos de Ni-Co-W pode ser considerado negligenciável, pode-se esperar que a corrente de corrosão dos revestimentos sofra variação de acordo com a proporção dos elementos Co e W da liga (FARZANEH et al., 2011).

4. CONCLUSÕES

Foram obtidos com sucesso revestimentos de Ni-W-Co seguindo os parâmetros operacionais utilizados neste trabalho. Observou-se que o pH influenciou diretamente na proporção percentual em massa de Ni, Co e W, sendo os maiores valores percentuais de Ni obtidos em pH auto e os maiores valores percentuais de Co obtidos em baixo pH. Os valores ótimos dos parâmetros operacionais obtidos para o potencial de corrosão e corrente de corrosão foram densidade de corrente $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 8 (Experimento 8).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da UFCG/CES, onde os experimentos foram realizados. E ao laboratório de microscopia eletrônica do departamento de Engenharia Mecânica pelas medidas de MEV.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIMADADI, H.; AHMADI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; YOUNESI, S. R. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy. **Materials and Design**, v. 30, n. 4, p. 1356–1361, 2009.

ALJOHANI, T. A.; HAYDEN, B. E. A simultaneous screening of the corrosion resistance of Ni-W thin film alloys. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 930–936, 2013.

ARGAÑARAZ, M. P. Q.; RIBOTTA, S. B.; FOLQUER, M. E.; GASSA, L. M.; BENÍTEZ, G.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5898–5903, 2011.

DANTAS, A. M.; SANTOS, J. E. L.; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta. , v. 3, p. 148–154, 2013.

ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2893–2904, 2005.



FARZANEH, M. A.; RAEISSI, K.; GOLOZAR, M. A. Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni-Co-W alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 488–492, 2010.

FARZANEH, M. A.; ZAMANZAD-GHAVIDEL, M. R.; RAEISSI, K.; GOLOZAR, M. A.; SAATCHI, A.; KABI, S. Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 13, p. 5919–5926, 2011.

GRABCHIKOV, S. S.; POTUZHNYAYA, O. I.; SOSNOVSKAYA, L. B.; SHELEG, M. U. Microstructure of amorphous electrodeposited Co-Ni-W films. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2009, n. 2, p. 164–171, 2009.

HANG, Y.; QU, M.; UKKUSURI, S. Optimizing the design of a solar cooling system using central composite design techniques. **Energy and Buildings**, v. 43, n. 4, p. 988–994, 2011.

INDYKA, P.; BELTOWSKA-LEHMAN, E.; TARKOWSKI, L.; BIGOS, A.; GARCÍA-LECINA, E. Structure characterization of nanocrystalline Ni-W alloys obtained by electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, p. 75–79, 2014.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 697–703, 2015.

ORI ÁKOVÁ, R.; ORI ÁK, A.; VERING, G.; TALIAN, I.; SMITH, R. M.; ARLINGHAUS, H. F. Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni-Co films. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3045–3050, 2008.

ROSALBINO, F.; MACCIÒ, D.; SACCONI, A.; SCAVINO, G. Study of Co-W crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 0, p. 12448–12456, 2014.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; MEDEIROS, E. A.; OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA, L. M. F.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 9137–9144, 2007.

TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; DONTEN, M.; SORT, J.; PELLICER, E.; PODLAHA-MURPHY, E. J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 6, p. 491–520, 2013.

YINGNGAM, B.; MONSCHEIN, M.; BRANTNER, A. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from *Cratogeomys formosus* ssp. *formosus* leaves using central composite design and evaluation of its protective ability against H₂O₂-induced cell death. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 7, n. Suppl 1, p. S497–S505, 2014.

ZHONG, J.; ZHANG, X.; REN, Y.; YANG, J.; TAN, H.; ZHOU, J. Optimization of *Bacillus subtilis* cell growth effecting jian-peptide production in fed batch fermentation using central composite design. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 3, p. 132–136, 2014.