

## Informe Técnico

# Control de aditivo tiourea en la solución de electrodeposición de cinc por EIS

Mahmud, Z., Gordillo, G., Gassa, L., Ventura D'Alkaine, C.,

2016-09

Este documento forma parte de la colección de Reportes Técnicos de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Technical Report collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mahmud, Z.; Gordillo, G.; Gassa, L.; Ventura D'Alkaine, C.; . (2016-09). Control de aditivo tiourea en la solución de electrodeposición de cinc por EIS. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport\\_00013.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00013.pdf)

Cita tipo Chicago:

Mahmud, Z.; Gordillo, G.; Gassa, L.; Ventura D'Alkaine, C.; . "Control de aditivo tiourea en la solución de electrodeposición de cinc por EIS". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-09.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport\\_00013.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00013.pdf)

# Control de aditivo tiourea en la solución de electrodeposición de cinc por EIS.

Zulema A. Mahmud<sup>(1)</sup>; Gabriel Gordillo<sup>(2)</sup>; Liliana Gassa<sup>(3)</sup>; Carlos Ventura D'Alkaine<sup>(4)</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Av. General Paz 5445, (1650) San Martín, Buenos Aires. Argentina.

<sup>2</sup> INQUIMAE – DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA). C. Universitaria, Pab. II (1428). Buenos Aires. Argentina.

<sup>3</sup> INIFTA. Universidad Nacional de La Plata. Diagonal 113 e 63 y 64. Buenos Aires. Argentina.

<sup>4</sup> Universidade Federal de São Carlos- Rodovia Washington Luís, km 235 - Sao Paulo-SP-310-SP. Brasil.  
e-mail: [zulema@inti.gob.ar](mailto:zulema@inti.gob.ar)

## Resumen

En este trabajo se analiza la influencia de la concentración de tiourea en el proceso de deposición de cinc por medio de técnicas electroquímicas. Se ha encontrado una concentración óptima del aditivo en cuanto a que los depósitos son de más calidad y resultan ser más refinados y nivelados.

Como se sabe, una forma de protección contra la corrosión de los metales utilizados como sustratos, es mediante recubrimientos metálicos que le dan al sustrato o metal de base protección o más valor (en el caso de metales preciosos como el oro o la plata o el cromado decorativo) o le mejoran notoriamente sus propiedades de resistencia mecánica y / o la resistencia contra la corrosión en servicio (cincados, cromados ingenieriles). Una de las técnicas de obtención de recubrimientos es mediante la electrodeposición. Los aditivos, en general son sustancias orgánicas que se agregan a la solución de electrodeposición para modificar la calidad de los acabados metálicos. Son fórmulas bajo patente y se desconoce cual es la función del aditivo para cada proceso. El uso correcto del aditivo puede resultar en la producción de un recubrimiento nivelado, brillante y con buena resistencia contra la corrosión. En los estudios voltamétricos hemos encontrado que la reducción del  $Zn^{2+}$  se acelera en presencia de tiourea. Mediante la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS, hemos hallado la cantidad óptima de aditivo para un acabado más decorativo. Se ha encontrado que la resistencia a la corrosión disminuye en presencia de

tiourea. Mientras que la resistencia a la corrosión se incrementa, cuando las concentraciones de tiourea son próximas al valor óptimo.

## Introducción

El aditivo, su química y mecanismo de acción en cada recubrimiento, así como su concentración en la solución modifica las propiedades físico-mecánicas de los depósitos<sup>(i,ii)</sup>. Así es en cuanto a su apariencia, brillo, nivelado, espesor, microdureza microestructura y resistencia contra la corrosión, que son más o menos significativas según sean las condiciones de servicio del recubrimiento. Dicho de otro modo, se busca regular las propiedades del depósito, conforme a una concentración apropiada de aditivo o aditivos. Las concentraciones normalmente utilizadas son muy bajas y van desde  $10^{-7}$  M hasta  $10^{-2}$  M.

Los efectos que producen los aditivos en los depósitos ocurren por varios mecanismos de acción<sup>(iii)</sup>. No obstante, en los trabajos se discute poco sobre el mecanismo de acción de los aditivos en el proceso de electrodeposición, según sean los grupos funcionales que constituyen su molécula. Oniciu y Muresan; Franklin<sup>(iii,iv)</sup> dan una basta reseña con infinidad de referencias de los aditivos y explican los mecanismos de acción de los aditivos que son refinadores de grano, abrillantadores, niveladores, complejantes y los aditivos reguladores de pH “buffers”, para la deposición de cinc, níquel, cobre y otros.

En el perfil superficial, hay picos y valles. El metal que se deposita (zinc, níquel, cobre) normalmente lo hace en los picos y no en los valles. Los aditivos denominados “nivelantes”<sup>(ii)</sup>, actúan por el mecanismo de adsorción, inhibiendo la deposición en los picos. Entonces, la deposición masiva ocurre en los valles y sigue hasta nivelar el recubrimiento. Un ejemplo de aditivo nivelante es la tiourea<sup>(iv)</sup>, por lo que el depósito resulta ser más nivelado y liso.

Los diferentes tipos de crecimiento y la electrocristalización, han sido estudiados en función de la densidad de corriente y de la inhibición que producen los aditivos para el caso del cobre y otros recubrimientos como el zinc<sup>(v, vi, vii, viii, ix)</sup>.

Algunos aditivos actúan por el mecanismo de complejamiento del catión del metal que se está depositando lo que hace que su llegada a los núcleos sea más controlada. Esto hace que se eviten los crecimientos dendríticos, no deseados porque son depósitos con núcleos aislados, porosos y por lo tanto, malos.

Los cianuros pueden considerarse aditivos<sup>(x)</sup> porque actúan por el mecanismo de complejamiento del catión del metal que se está depositando. Los complejos de  $CN^-$  son en el caso de metales del grupo 1B, 2B y 3A de la tabla periódica, lo que hace que el sobrepotencial de deposición se incremente y por lo tanto, al hacerse la llegada del metal a los núcleos en forma más controlada, aumente el poder cubriente "macrothrowing power" <sup>(xi, xii)</sup>.

El aporte principal de este trabajo es el empleo de técnicas electroquímicas en la determinación de la concentración óptima de aditivo tiourea, en la solución de electrodeposición de zinc en medio ácido en base a cloruros<sup>(xiii)</sup>.

### **Detalles Experimentales**

Se utilizó un electrodo de trabajo de acero 1010, de bajo carbono, con un área de  $0,2 \text{ cm}^2$ .

El acero fue incluido en resina epoxi, con el objeto de evitar problemas de corrosión por rendijas (grietas, huecos, orificios). Antes de iniciar las experiencias se pulió el electrodo con esmeril 600, se lavó con agua corriente y destilada. Luego, el electrodo se secó con papel tisú, antes de introducirlo en la celda. Inmediatamente se sumergió en la solución de electrodeposición, de composición  $ZnCl_2$  0,3 M +  $NH_4Cl$  4,2 M a un  $pH \cong 4$  siendo la fuerza iónica  $I = 5,1 \text{ M}$  a la que se le agregó tiourea en una concentración entre  $10^{-5} \text{ M}$  y  $10^{-3} \text{ M}$ .

Como contraelectrodo se empleó un electrodo de platino de  $2 \text{ cm}^2$  y como electrodo de referencia uno de calomel saturado. Todos los potenciales en el texto están referidos a este electrodo.

Antes de cada medida electroquímica se aplicó un potencial  $E_i$  de 5 mV más positivo que el potencial de circuito abierto ECA hasta una densidad de corriente constante de  $100 \mu A \text{ cm}^{-2}$  (300 s). Para la deposición

voltamétrica, se realizó el barrido de potencial en sentido catódico a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  desde el  $E_i$  elegido hasta el potencial final  $E_f = -1.5 \text{ V}$ .

Las medidas de EIS se realizaron a diferentes potenciales de electrodeposición aplicando una onda sinusoidal de  $0.005 \text{ Hz} \leq f \leq 10^5 \text{ Hz}$  con una amplitud  $\Delta V$  de  $5 \text{ mV}$ .

Se utilizó un potenciostato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research Par 273 y 273 A.

## Resultados y Discusión

### 1-Deposición Voltamétrica

La figura 1, muestra los voltamperogramas obtenidos en presencia y en ausencia de aditivo. En el mismo para el caso sin tiourea, se han identificado cinco zonas de potencial que se asocian a diferentes procesos que se identifican con la letra “Z” cuyo estudio es esencial para comprender el mecanismo de la electrodeposición en las condiciones de trabajo. Si se adiciona tiourea, en pequeña concentración, a la solución, el plateau que se ve en la figura en  $Z_2$ , en la voltametría sin aditivo, se desdibuja y prácticamente desaparece a una concentración de  $10^{-4} \text{ M}$ .

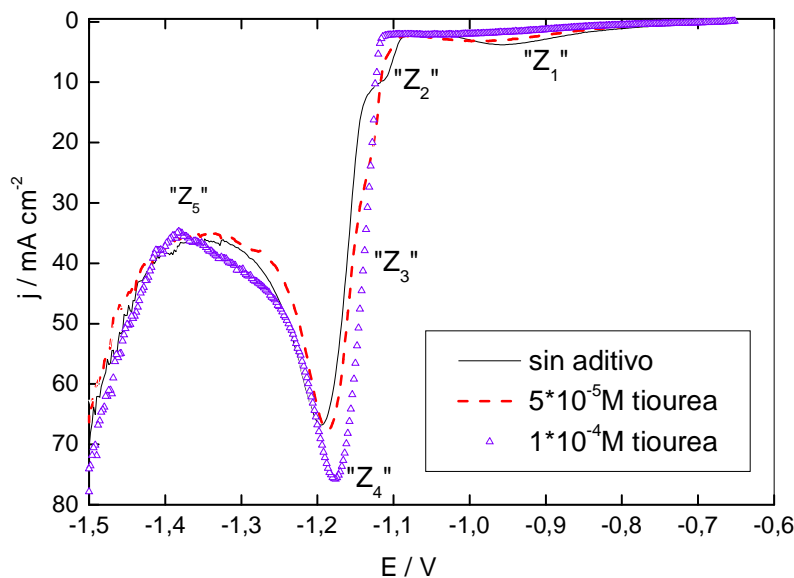


Figura 1. Voltamperogramas de deposición a  $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ . Negro sin aditivo, rojo  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , violeta  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Es posible observar que en presencia de tiourea, la zona  $Z_1$  se aplanan a medida que la concentración del aditivo aumenta, y se modifica la zona de nucleación (" $Z_2$ "). Este hecho, estaría indicando que la adsorción de tiourea produce un cambio en la cinética de la reacción de nucleación.

Durante el proceso de nucleación, se generan campos difusionales sobre los núcleos. La nucleación sigue un proceso distinto cuando se usa o no aditivo. Cuando no se usa aditivo o la concentración de aditivo es muy baja, éste proceso de nucleación con campos difusionales al inicio de la deposición, ocurre de modo que el metal que se está depositando, llega en forma no controlada. Por lo que son altas las corrientes que se producen sobre los núcleos, debido a ello se produce la "polarización por concentración". Los campos difusionales que siempre se generan sobre los núcleos chocan entre sí por "colisiones blandas". Éste proceso de nucleación se manifiesta en el voltograma en la denominada "zona  $Z_2$ ". Por lo tanto, la llegada de los cationes cinc  $Zn^{2+}$ , desde la solución a la superficie entre los núcleos queda dificultada porque sobre la superficie los campos difusionales colisionan por "colisión blanda" rodeando a núcleos próximos. Éste hecho, origina depósitos de baja calidad, que son porosos.

En presencia de aditivos contenidos en la solución durante la electrodeposición, la llegada de corriente a los núcleos es controlada, y los campos difusionales, se desarrollan más lentamente sobre los núcleos, las corrientes son más bajas. Como consecuencia, los núcleos chocan entre sí por "colisión dura". Esto es así, porque los aditivos modifican la forma en que llega la materia desde la solución a la superficie del electrodo. Se pueden considerar los aniones como aditivos ya sean los cloruros, o los sulfatos, los cianuros y otros aditivos que son orgánicos que muchas veces son complejantes de los cationes  $Zn^{2+}$  presentes en la solución. Por lo tanto, en el caso en que haya complejamiento, es diferente la disponibilidad de materia que llega a la superficie, y la forma en que ocurre la reacción de inicio de la deposición por lo que los depósitos son mejores, más nivelados y lisos. Así, el depósito es diferente según si se usa o no aditivo en la solución porque varía la llegada de materia de la solución a la superficie. Es importante tener en cuenta que la llegada de materia y el inicio de la

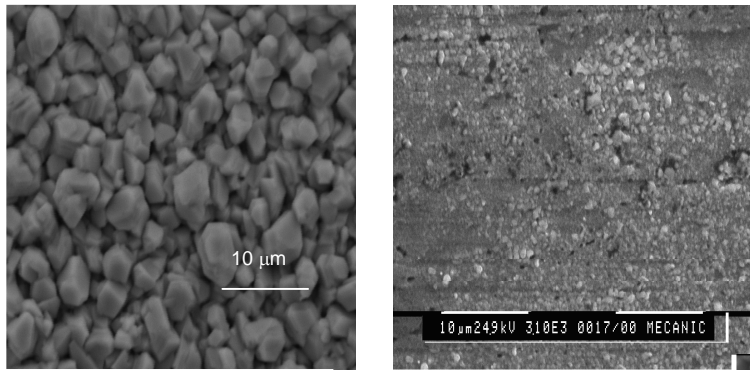
deposición es según sea la constante de complejamiento del anión contenido en la solución.

De esta manera, si se usan aditivos, los núcleos chocan entre sí “por colisión dura” <sup>(xiv)</sup>, por lo tanto, se ve facilitada la formación del depósito capa por capa hasta que se forma un recubrimiento continuo.

En presencia de tiourea aumenta la corriente del pico en “Z<sub>4</sub>” de deposición masiva y los potenciales se corren hacia valores más anódicos.

Mientras que en la zona de potenciales “Z<sub>5</sub>” denominada de “tendencia a la corriente límite”, hay un importante cambio de la densidad de corriente con la concentración de tiourea a 10<sup>-4</sup> M.

Así, el agregado de aditivo tiourea, mejora las características de las superficies electrocincadas, que son por el refinamiento de grano más brillantes, y más uniformes (Figura 2).



Sin aditivo

Con tiourea 5\*10<sup>-5</sup>M

Figura 2. Fotomicrografías de depósitos de zinc obtenidos a) sin aditivo y b) con tiourea 5\* 10<sup>-5</sup>M por Microscopio de barrido SEM. Los depósitos fueron crecidos en el potencial de nucleación de aproximadamente  $E_g = -1,12V$  hasta una carga de 0,2 Ccm<sup>-2</sup>.

## **2. Deposición Potenciostatica en diferentes potenciales catódicos de la voltametría.**

Los estudios potenciostaticos se hicieron para asegurarnos que el sistema se mantiene en estado estacionario durante la medición por EIS a cada potencial.

Transientes potencioestáticos a los potenciales indicados en las curvas

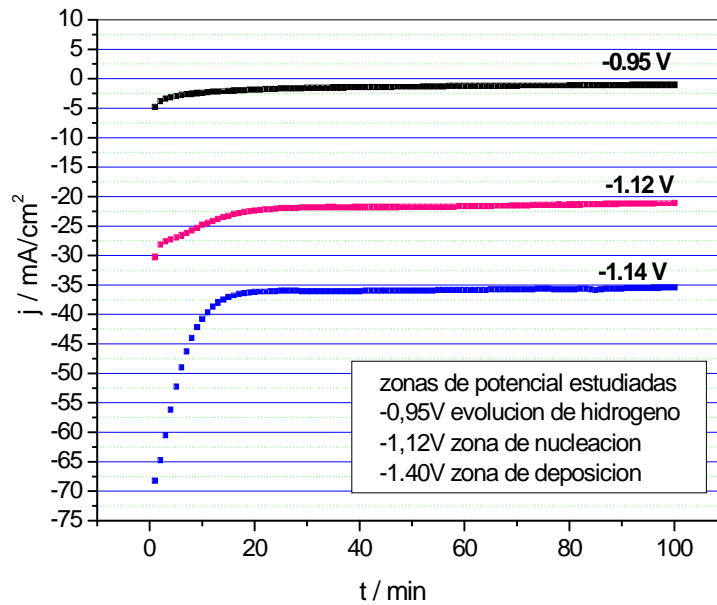


Figura 3. Saltos potencioestáticos a los potenciales de deposición. Negro -0.95V, rojo -1.12V, azul -1.14V.

La figura 3, muestra que el sistema es estacionario por largos tiempos a todos los potenciales de deposición. Luego, a estos potenciales es posible medir el espectro por EIS.

### 3. EIS Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

3.1 Estudios por EIS en la zona de potencial de evolución de hidrógeno sobre sustrato acero a -0.95V (al inicio de la electrodeposición), EIS el potencial de nucleación a -1,12 V y en el potencial de deposición masiva en -1,14 V.



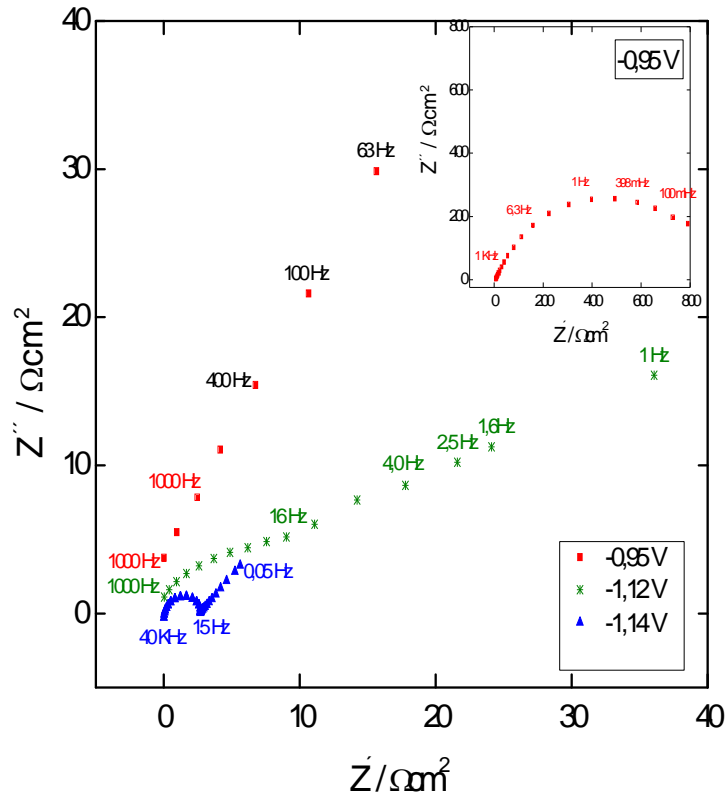


Figura 4. Diagrama de Nyquist en distintas zonas de potenciales indicados en la figura 1. La solución de electrodeposición de  $ZnCl_2$  0,3M +  $NH_4Cl$  4,2M pH 4, sin aditivo. Recuadro: diagrama de Nyquist para el caso de un potencial de -0,95V en la zona “Z<sub>1</sub>” del voltamperograma.

En la Figura 4, se muestra el diagrama de Nyquist a distintos potenciales de electrodeposición, sin tiourea, obteniéndose una constante de tiempo capacitiva en el alcance de frecuencias medido para -0,95 V y los mayores valores de impedancia.

A medida que el potencial se hace más negativo, comienzan a definirse dos constantes de tiempo a -1.12 V y a -1.14 V las que se definen en un semicírculo capacitivo a altas frecuencias y una contribución difusional a bajas frecuencias. Los diagramas de impedancia se modifican con el agregado de tiourea (Figuras 5 y 6).

### 3.2 EIS en el potencial de nucleación a -1.12 V en la presencia de tiourea.

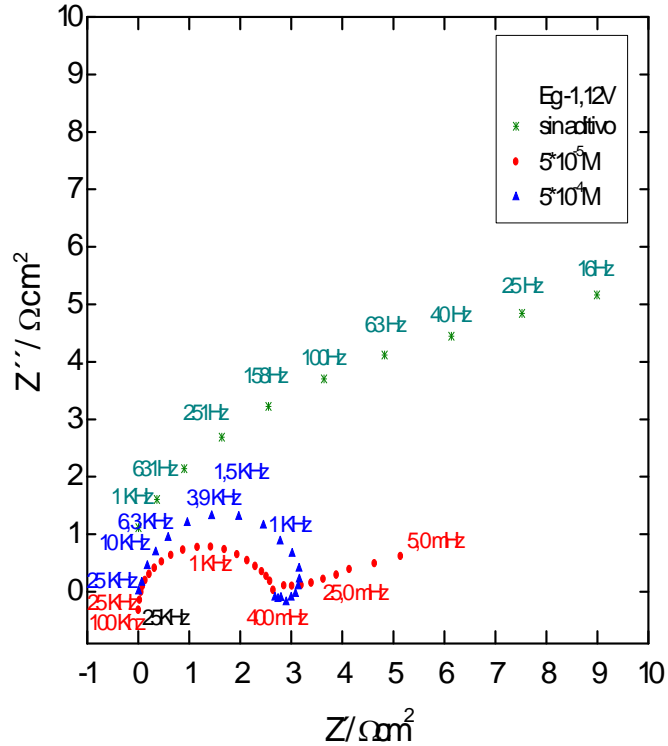


Figura 5. Diagrama de Nyquist a -1,12 V, La solución de electrodeposición de  $ZnCl_2$  0,3M +  $NH_4Cl$  4,2M pH 4, sin aditivo y con el agregado de distintas concentraciones de tiourea.

Se observa que en presencia de aditivo tiourea, se modifican los diagramas de impedancia y que a concentraciones en aumento los valores de impedancia disminuyen.

A -1,12 V en todo el rango de frecuencias, Figura 5, a una concentración de tiourea en solución de  $10^{-5}$  M ó de  $5 \times 10^{-5}$  M se observan dos constantes de tiempo que corresponden a dos procesos: uno que es difusional a bajas frecuencias y otro proceso que es capacitivo a altas frecuencias. Mientras que para concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  M el proceso difusional desaparece y sólo permanece el proceso capacitivo, con una sola constante de tiempo, con valores aún mayores de impedancia que para una concentración de  $5 \times 10^{-5}$  M.

El fenómeno puede explicarse por una modificación del proceso de nucleación y crecimiento al inicio de la electrodeposición que hace que desaparezca el proceso difusional, lo que resulta en un depósito mejor porque no hay polarización por concentración. Al ser mayor la resistencia de transferencia de carga RTC (porque aumenta el diámetro del semicírculo) baja el valor de su inversa que es el parámetro cinético denominado densidad de corriente de intercambio  $j_0$ . Un valor menor de este parámetro, indica que disminuye la constante de velocidad de reacción cinética, durante la deposición y la velocidad de nucleación resulta ser más baja y controlada.

### 3.3 EIS al potencial de deposición masiva a - 1.14 V en la presencia de tiourea.

La figura 6, para  $E = -1.14$  V, muestra que en esta zona de potencial es más importante el efecto del agregado de tiourea.

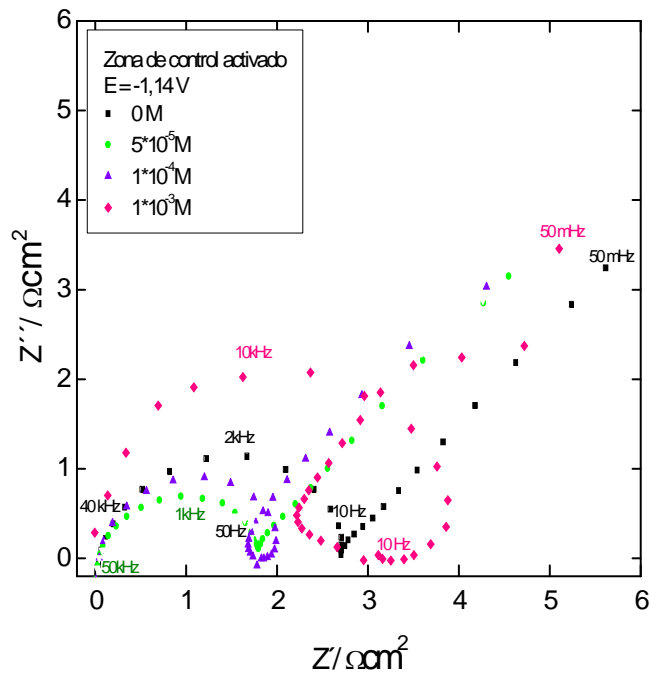


Figura 6. Diagrama de Nyquist a -1,14 V, La solución de electrodeposición de  $ZnCl_2$  0,3M +  $NH_4Cl$  4,2M pH 4, sin aditivo y con el agregado de distintas concentraciones de tiourea.

En la figura 6, se observa que adicionando concentraciones muy bajas de tiourea a la solución de electrodeposición ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) disminuye el valor de la componente real de la impedancia. Cuando se adiciona tiourea en la solución hasta una concentración de  $1 \cdot 10^{-4}$  M aumenta el diámetro del círculo a altas frecuencias y por lo tanto disminuye  $j_0$ , que implica una deposición más controlada porque disminuye la constante de velocidad  $k$  al ser  $j_0 = k \cdot C$  donde  $c$  es la concentración de la especie que se está depositando, en este caso el Zn. La concentración de aditivo a partir de  $1 \cdot 10^{-4}$  M es óptima, porque  $j_0$  es menor a partir de esa concentración.

**•Microestructura de los recubrimientos en la presencia de tiourea a un potencial de -1.14 V.**

Se observa en las fotomicrografías de la Figura 7, las microestructuras electrodepositadas al potencial  $E = -1.14$  V en la ausencia y en la presencia de tiourea.

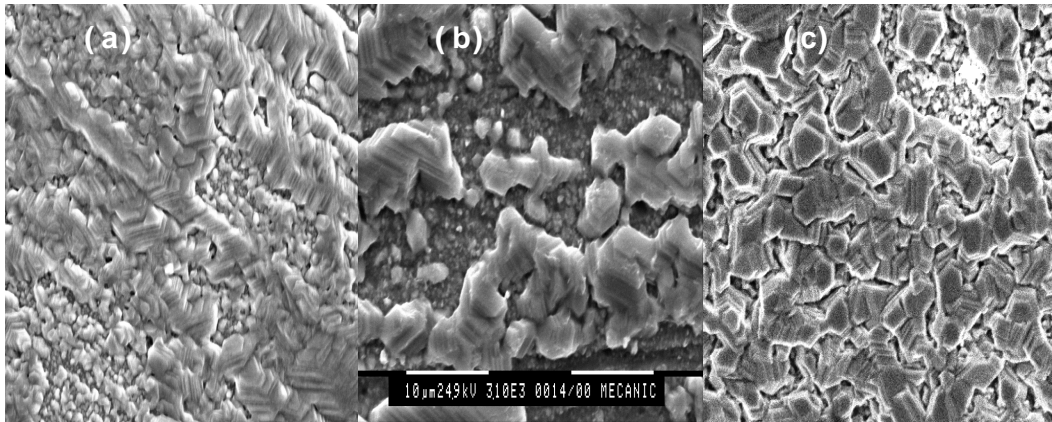


Figure 7. Photomicrografías obtenidas by SEM. Las técnicas electroquímicas usadas para la obtención de los recubrimientos son voltametría (a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  desde el potencial inicial  $E_i$  hasta el potencial de deposición a  $-1.14$  V) y luego, la deposición potentiostática a  $E$  constante de  $-1.14$  V La solución de electrodeposición:  $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ : a) sin aditivo, b) con  $3 \times 10^{-5}$  M tiourea c)  $10^{-4}$  M tiourea.

El recubrimiento obtenido a la concentración óptima de aditivo tiene mayor poder cubriente como se ve en la figura 7c.

### 3.4 EIS al potencial de deposición masiva a - 1.19 V (en la densidad de corriente limite difusional) en la presencia de tiourea.

La figura 8, muestra el diagrama de Nyquist en la zona de deposición masiva con control por transporte a -1,19V:

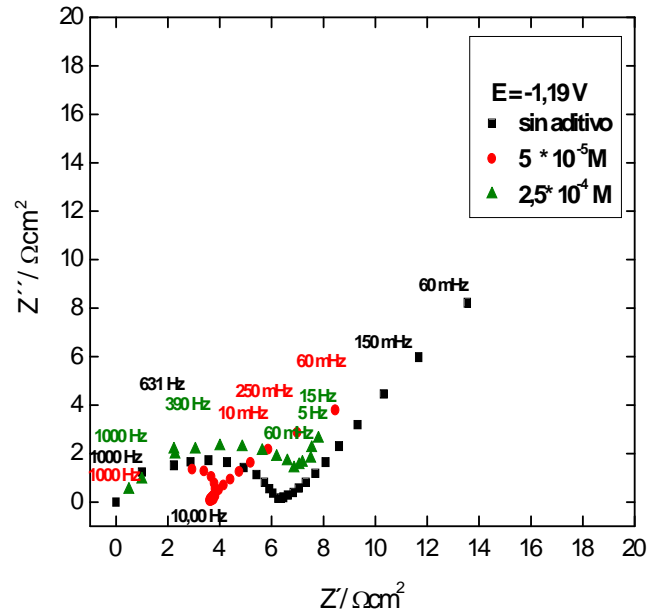


Figura 8. Efecto en el Diagrama de Nyquist en la zona de deposición masiva con control por transporte, a -1,19 V. La solución de electrodeposición:  $\text{ZnCl}_2$  0,3M +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4,2M pH 4 con el agregado de distintas concentraciones de tiourea.

En esta zona de potenciales puede verse que la concentración del aditivo óptima es  $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  de tiourea porque a esa concentración aumenta RTC y en esa concentración la constante de velocidad de reacción deposición es más baja y consecuentemente más controlada. La concentración de aditivo mayor en este caso es porque la deposición masiva ocurre con control por transporte y también tiene lugar la reacción paralela de descomposición del agua.

#### **4. Simulación y ajuste del sistema experimental a circuitos eléctricos por Bouckamp.**

El espectro con los valores medidos por EIS, a cada potencial y con distintas concentraciones de aditivo tiourea, tiene una determinada forma. De acuerdo al tipo de espectro EIS, se elige el circuito eléctrico y se calculan los valores de resistencias y capacitores, por una función de transferencia

La función de transferencia se plantea así simulando un sistema electroquímico con un circuito eléctrico:

$$Z = R_s + \frac{(R_{ct} + W) (1 / \omega C_{dl})j}{(R_{ct} + W) (1 / \omega C_{dl})j}$$

El circuito eléctrico equivalente está compuesto por una resistencia de la solución,  $R_s$ , en serie, con un circuito RC de Impedancia  $Z_p$  (impedancia del paralelo). Donde  $Z_p$  es la suma de resistencias ( $R_{ct}$  y  $W$  Resistencia Warburg que simula el proceso difusional) en paralelo con un capacitor  $C$ . La impedancia total del sistema electroquímico,  $Z$  total, está dado por la suma de  $R_s$  y  $Z_p$ :

En la tabla que sigue se presentan los datos obtenidos por simulación usando un circuito eléctrico como el descripto.

Influencia de la concentración de tiourea en los parámetros de ajuste				
Tiourea (Conc. Molar)	Potencial	Parámetros de Ajuste del sistema fiscoquímico real a un circuito eléctrico		
		$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{tc} / \Omega \text{ cm}^2$	$C \mu\text{F cm}^{-2}$
0	-0,95	7,23	107	250
0	-1,12	5,61	6,44	170
$5 \times 10^{-5} \text{M}$	-1,12	2,20	2,56	92
$5 \times 10^{-4} \text{M}$	-1,12	2,50	3,20	40
0	-1,14	2,20	2,7	30
$5 \times 10^{-5} \text{M}$	-1,14	2,10	1,78	56
$1 \times 10^{-4} \text{M}$	-1,14	2,81	1,50	140
$5 \times 10^{-4} \text{M}$	-1,14	2,34	1,30	140
$1 \times 10^{-3} \text{M}$	-1,14	3,20	2,00	52
0	-1,19	1,00	7,35	15
$5 \times 10^{-4} \text{M}$	-1,19	1,00	3,00	10
$2,5 \times 10^{-4} \text{M}$	-1,19	4,78	9,30	39

La Figura 9, muestra los datos medidos y ajustados comparados, en el potencial de nucleación y, en la figura 9b, el circuito equivalente correspondiente.

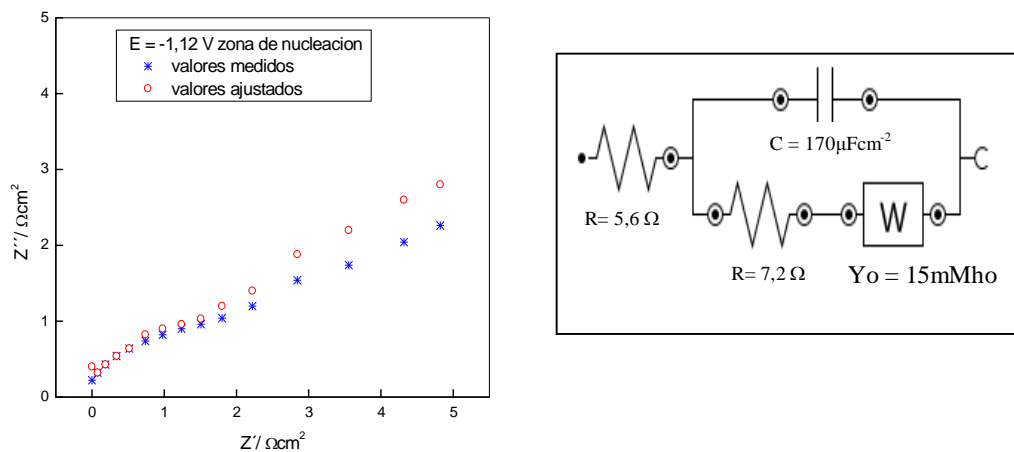


Figure 9. a) Espectroscopía de Impedancia electroquímica, (valores medidos y ajustados superpuestos. b) circuito eléctrico equivalente elegido que ajusta al sistema fiscoquímico real durante la deposición a -1,12V.

Se observa un buen ajuste entre los datos experimentales y los datos calculados según la función de transferencia. Los valores obtenidos en el

sistema R(RC) da valores de ajustes como los de la figura donde C es la capacidad de la doble capa electroquímica que es de  $170 \text{ microFaradioscm}^{-2}$  que resulta un valor alto porque a ese potencial, es dificultoso iniciar la nucleación y la Resistencia de transferencia de carga es  $7,2 \text{ ohm}$  que es alta para la solución de electrodeposición utilizada, a  $-1,12\text{V}$ .

### **Conclusiones**

- La aplicación de la técnica de EIS, ha mostrado su potencialidad para estudiar el efecto de aditivos en las características de los electrodepósitos formados.
- La cantidad óptima de aditivo para lograr un depósito de buena calidad, depende de la zona de potencial estudiada, ya que en cada una de ellas, el control se modifica.
- Un aumento en el valor de la resistencia de transferencia de carga implica una disminución de la constante de velocidad de reacción  $k_0$  y por lo tanto, corresponde a una deposición más controlada.
- Ese valor óptimo de concentración del aditivo se alcanza, cuando aumenta el valor de la resistencia de transferencia de carga.

### **Agradecimientos**

Al Profesor Carlos Dalkaine por sus aportes en Conocimientos en Electroquímica.

Los trabajos fueron soportados por INTI. GJG and LMG son miembros de la Carrera de CONICET, Argentina.

(This work was supported by funds from UBACYT (20020120100281BA) and PIP N° 1142-01101-00421 (CONICET). GJG and LMG are members of the research career of CONICET, Argentina).



## Referencias

- <sup>i</sup> Barbara Marczevska, *Electroanalysis* 1998, 10, N°1. 51.
- <sup>ii</sup> J. W. Dini. *Electrodeposition*. Noyes Publication. 1992.
- <sup>iii</sup> L. Oniciu and L. Muresan, "Some Fundamentals Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition", *Journal of Applied Electrochemistry* 21, (1991) 565.
- <sup>iv</sup> Z. A. Mahmud. Tesis sobre "Influencia de los aditivos utilizados en la electrodeposición de zinc". Director Gabriel Gordillo. FCEN-UBA. 2010.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdI-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis\\_4634\\_Mahmud](http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdI-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis_4634_Mahmud)
- <sup>v</sup> L. Oniciu and L. Muresan, "Some Fundamentals Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition", *Journal of Applied Electrochemistry* 21, (1991) 565.
- <sup>vi</sup> E. Michailova, I. Vitanova, D. Stoychev and A. Milchev. *Electrochimica Acta* Vol38, N° 16 pp 2455-2458.1993.
- <sup>vii</sup> N, V, Parthasaradhy, *Practical Electroplating Handbook*. Prentice - Hall, Inc. 1989. Ch.
- <sup>viii</sup> R. Winand. *Electrocrystallization. Process Metallurgy* 3. Editor I. H. Warren. Elsevier. 1984.47
- <sup>ix</sup> K,M,S Youssef, CC Koch, PS Fedkiw - Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society* 151(2004)C103-C111.
- <sup>x</sup> Z. Mahmud. "Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc Níquel". *Revista SAM de CNEA. Asociación Argentina de Materiales*. Registro ISSN 1668-4788 Julio de 2009. Volumen 6 N° 1.  
[http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2\\_2009/contenido.htm](http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2_2009/contenido.htm).
- <sup>xi</sup> R. Winand. *Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloy. Modern Electroplating Fourth Edition*. Edited by Schlesinger and Milan Paunovic, 2000.
- <sup>xii</sup> Tohru Watanabe, *Nanoplatting. Films Formation Mechanism in Electrodeposition*, Chapter 2. Elsevier. 2004.97.
- <sup>xiii</sup> Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons, 2001.
- <sup>xiv</sup> J. W. Dini, *Electrodeposition*, Noyes Publication, 1992. Ch. 7. P,195-248.
- <sup>xv</sup> G, T, Rogers, M. J. Ware, R. V. Fellows, The Incorporation of Sulfur in Electrodeposited Nickel, Using Thiourea as a Brightener and Leveler. *J. Electrochem. Soc.* 1960 107(8): 677-682
- <sup>xvi</sup> Bressan, R., Wiart, R., *Journal of Applied Electrochemistry* 7 (1977) 505-510.
- <sup>xvii</sup> G. Trejo, R. Ortega B, ang Y, Meas, V.P. Ozil, E. Chainet, and B. Nguyen. *J. Electrochem, Soc.*, 12, 145 (1998) 4091.
- <sup>xviii</sup> Pedro De Lima – Nieto, Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloride medium *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol.18, 2009.
- <sup>xix</sup> Z. Mahmud. "Texturas en cincados y su efecto sobre la corrosión". *"Avances en Ciencias e Ingeniería de Chile"* Volumen 1 número 3 (Julio-Septiembre) de 2010. ISSN: 0718-8706.  
[http://www.exeedu.com/publishing.cl/av\\_cienc\\_ing/2010/Vol1/Nro3/2-ACI1013-10- full.pdf](http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2010/Vol1/Nro3/2-ACI1013-10- full.pdf)

---

<sup>xx</sup>Zulema Mahmud et al. Zinc + Nickel + Microparticles Coatings: Production Process and Structural Characterization. Procedia Materials Science. Vol 9. 377-386. 2015.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815001911>

<sup>xxi</sup> Ki-Deok Song. Kwang-Bum. Kim. Seong-Ho Han and Hongkee Lee. Electrochemical and Solid-State Letters. C20-C24. 2004.  
Publicación y audio en inglés (Audioslide) Procedia:

<sup>xxii</sup>Z. Mahmud. Libro Digital en la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- UBA:

“Material compuesto de aleación de zinc níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: cambio de escala, estudio de las variables del proceso y su efecto en las características del material ”. 1a ed. - San Martín Instituto Nacional de Tecnología Industrial - INTI, 2016. Libro digital, pdf. Archivo Digital: descarga y online. ISBN 978-950-532-267-1.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro\\_0016\\_Mahmud.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf)

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdI-282/cgi-](http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdI-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=libros&d=Libro_0016_Mahmud.)

[bin/library.cgi?a=d&c=libros&d=Libro\\_0016\\_Mahmud.](http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdI-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=libros&d=Libro_0016_Mahmud.) Zulema Ángela Mahmud ISBN – 9789505322671.

<http://www-biblio.inti.gov.ar/trabinti/MahmudElectro2016.pdf>