

Estudio del efecto de los aniones cloruros, sulfatos y sus mezclas en la Electrodeposición de cinc en medio ácido.

1-Zulema Ángela Mahmud, 2-Gabriel Gordillo, 3-Carlos V. D´Alkaine

1-Instituto Nacional de Tecnología Industrial. INTI. Gral Paz 5445. Buenos Aires-Argentina

2-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-FCEN-UBA. Ciudad Universitaria-Pabellón2.

Buenos Aires- Argentina

3-Universidade Federal de Sao Carlos-UFSCar-Rod. Washington Luís

km 235 - Sao Carlos-SP-Brasil

zulema@inti.gob.ar

Resumen

El objetivo de este capítulo es analizar la electrodeposición de cinc a partir de soluciones mezcla de cloruros y sulfatos en distintas proporciones, tanto en presencia como en ausencia de un aditivo. Esto permite analizar la influencia de estos aniones en dicho proceso. Se trabaja sobre mezclas $[x \text{ M Cl}^- + y \text{ M SO}_4^{2-} + 0.3\text{M Zn}^{2+} + (x + 2 y - 0.6) \text{ M NH}_4^+]$ a fuerza iónica constante, desde el extremo de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$ hasta el extremo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Zn SO}_4$. Las soluciones de mezclas: $(\text{NH}_4\text{Cl } 1.6 \text{ M} + \text{Zn Cl}_2 \text{ } 0,3\text{M})$ y de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ } 1,3\text{M} + \text{ZnSO}_4 \text{ } 0,3\text{M})$ se prepararon a fuerza iónica $I = 2,5 \text{ M}$ y $\text{pH} = 4$ ajustado, con soluciones de sulfato de amonio diluido. Por otra parte, se analizan las posibles reacciones de superficie que ocurren durante la deposición de cinc a partir de la mezcla de soluciones de cloruro de cinc más cloruro de amonio y de sulfato de cinc más sulfato de amonio, mediante voltimetría catódica, la técnica de deposición disolución para medir la eficiencia de la reacción, el análisis por Microscopio Electrónico de Barrido, SEM, la técnica de XPS "X ray Photoelectron Spectroscopy", que permite reconocer elementos y su entorno en pocas monocapas en una profundidad de 20 -30 Å.

Electrodeposición de zinc. Solución Mezcla de cloruros y sulfatos-SEM-XPS

Introducción

El o los aniones cloruros y sulfatos presentes en la solución funcionan como aditivos complejantes regulando la cinética de deposición. La reacción que ocurre durante la electrodeposición en la presencia de ambos aniones, depende del pH, de las concentraciones, de la adsorción en la superficie o del complejamiento de iones en solución, tesis Z. Mahmud¹.

La reacción total es Zn^{2+} más HO^- para formar el hidróxido de Zn. En éste sentido, la reacción de Zn^{2+} para dar el zinc electrodepositado, Zn^0 , depende de las reacciones que se plantean en el equilibrio en el que se reducen los iones Zn^{2+} y luego, (H_2O para dar como productos HO^- e H_2). Los cambios de pH en el cátodo según L. T. Romankiw², se producen como resultado de las últimas reacciones de reducción para dar ($HO^- + H_2$). Estas reacciones producen una acción buffer², según sean los aniones presentes y las reacciones que puedan tener lugar dependen de la naturaleza química de los iones Jamil Elias Ramon Tena³. También las condiciones del proceso, como son la agitación, la densidad de corriente aplicada y la temperatura de electrodeposición, influyen en las reacciones que se producen en la superficie y en solución. A altas densidades de corriente de deposición¹, con ambos iones: cloruros o sulfatos, se produce la alcalinización en la superficie, y los recubrimientos son de baja calidad y quemados. R. Winand^(4,1,2) presenta para ambos aniones, un gráfico de sobrepotencial vs densidad de corriente η vs $j / A dm^{-2}$, donde los valores tanto para Cl^- como para SO_4^{2-} son del orden del 95 % para un rango de j entre 1 y 7 $A dm^{-2}$, para estudios en una celda canal utilizando una velocidad de flujo de $4 ms^{-1}$. Rene Winand⁽⁴⁾ presenta un gráfico del aspecto o morfología superficial (microestructuras vs densidad de corriente $j / A dm^{-2}$) para aplicaciones industriales. Teniendo en cuenta, que cuanto menor sea el tamaño de los granos o cristales en un depósito o recubrimiento, mayor es la protección contra la corrosión. Tohru Watanabe⁽⁵⁾ revela cómo es el cambio en la microestructura y morfología superficial de recubrimientos cincados (a partir de cloruros, sulfatos, mezcla de ambos) para pequeños tamaños de grano (mayor protección contra la corrosión) a pH 4,66, para bajos espesores. Y, que para soluciones de electrodeposición mezcla de los dos aniones los tamaños de grano de recubrimiento son bajos, con bajos espesores.

Mientras que, para espesores mayores que 10 micrones es igual el tamaño de grano para cloruros, para sulfatos y para soluciones mezclas”.

Además explicita que “no ha sido revelado hasta ahora el mecanismo de cómo actúan los aniones en la morfología de los depósitos la cual se vería afectada por el peso molecular y el tamaño de los aniones”. Las texturas son (0,01), de alta intensidad (u.a aproximada de $I = 5$) son determinadas por difracción de rayos X, para cincados producidos en medio de cloruros Z. Mahmud⁶, en medio de sulfatos, o en medio de soluciones mezclas de cloruros y sulfatos, y en otros casos de soluciones (baños ácidos de acético acetato y de nítrico, Tohru Watanabe en Zn, pág. 377).

J. W. Dini⁷ explica que “en un proceso de electrodeposición, la estructura cristalina resultante es fuertemente dependiente de la formación y crecimiento de los núcleos” que como se analizó depende de iones presentes en solución y su química, y las variables de operación elegidas (10, 11, 12, 13).

Procedimiento experimental

1.1 Voltametría Catódica.

En la figura a se da como ejemplo el barrido de potencial llevado a cabo al electrodo de trabajo durante todas las electrodeposiciones desde un potencial inicial: $E_i -0,65V$ hasta el potencial final: $E_f -1.4 V$. En las voltametrías salvo que se especifique otro valor, el barrido catódico se realizó a 10 mV s^{-1} .

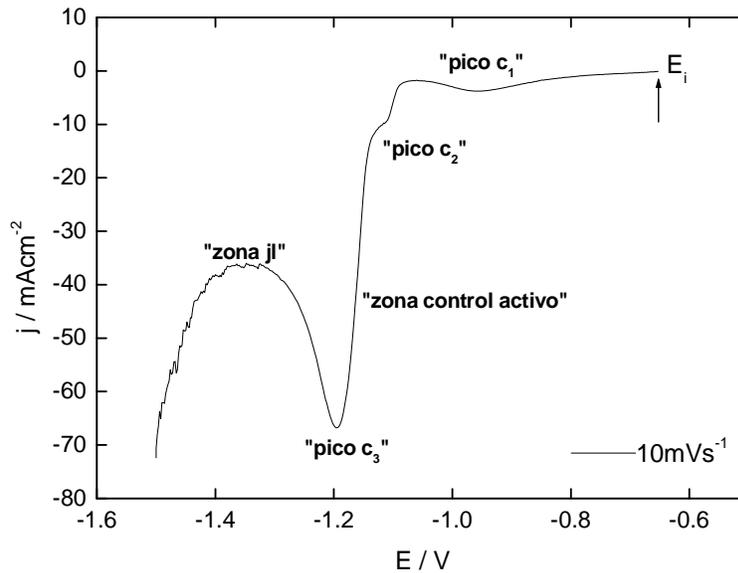


Figura a. Voltametría catódica típica a una velocidad de barrido $v = 10\text{mVs}^{-1}$, que muestra parámetros como i_{pc} , E_{pc} (corrientes y potenciales catódicos de cada proceso).

1.2 Voltamétrica catódica seguida de potenciostática:

Los depósitos fueron obtenidos mediante un barrido voltamétrico rápido y seguidamente crecidos potenciostáticamente a distintos potenciales E_g , en la zona elegida para el estudio en la voltametría. Inicialmente para la deposición en todos los casos, se acondicionó el electrodo potenciostatizando a $E_i = -0.65\text{V}$ durante 300 s, luego se realizó un barrido rápido a 100 mV s^{-1} hasta el potencial E_g previamente elegido donde se potenciostatizó en E_g , hasta alcanzar una carga Q previamente fijada. En este último, el cinc electrodepositado se realizó depositando cinc mediante un barrido voltamétrico rápido a 100 mV s^{-1} seguido de crecimiento potenciostático a un potencial $E_g = -1,16\text{ V}$ (donde ocurre deposición con control activado) hasta alcanzar una carga alta de 5C cm^{-2} .

Disolución voltamétrica lenta en solución diferente a la de deposición:

Se realizó la disolución voltamétrica en NaOH 1N, de depósitos previamente crecidos como se explicó. La voltametría se hace desde un potencial suficientemente negativo, en este caso se encontró que para la disolución

de depósitos de cinc debe ser de -1,4V ó -1,5V porque a potenciales más positivos no se puede visualizar el pico de disolución que es lo que se busca. El barrido para la disolución debe ser a una velocidad muy lenta de aproximadamente $0,5 \text{ mVs}^{-1}$, a velocidades más altas que 5 mVs^{-1} , es difícil de que aparezca el pico según el caso. En el caso que durante la disolución voltamétrica no se obtenga una campana de Gauss completa, es que no ocurre la disolución completa del depósito, se deberá partir en la disolución de valores más negativos de potencial y con una velocidad de barrido muy baja ($0,1 \text{ mVs}^{-1}$ a $0,5 \text{ mVs}^{-1}$).

La eficiencia de la deposición se calcula de la relación $Q_{\text{dis}} / Q_{\text{dep}}$, donde la carga de disolución es el área bajo la curva en la voltametría de disolución obtenida en las condiciones antes explicadas en solución conveniente.. La carga de deposición se mide y varía desde cero hasta el valor estipulado Q ya sea mediante la técnica potencioestática ó galvanostática.

1.3 Análisis por SEM de los depósitos

Se empleó la Microsonda electrónica EDX. Se han preparado las muestras igual que en el comienzo de las electrodeposiciones. Se potencioestató la muestra al potencial E_g a estudiar. Por ejemplo, al potencial inicial $E_i = -0,65\text{V}$, ó en los potenciales en los que ocurren procesos en la voltametría catódica, en la zona de potenciales de los picos (E_{c_1} , E_{c_2} , E_{c_3}). En todos los casos, se potencioestató hasta alcanzar una carga Q previamente establecida según la experiencia, a un valor de $Q = 1\text{C cm}^{-2}$. Se lavó la muestra, se secó con aire y luego se guardó en un desecador hasta el análisis por Microsonda Electrónica y el análisis de la morfología de los depósitos mediante SEM.

1.4 Análisis por XPS de depósitos

Se realizaron los análisis mediante XPS en el Departamento de Materiales- Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA.

Se realizaron las experiencias mediante XPS con el objetivo de ampliar el conocimiento de posibles elementos ó compuestos presentes en la superficie.

La técnica XPS es específica para el estudio de superficies ya que brinda información de los elementos que las componen y del estado de combinación química de los mismos. Su profundidad de análisis es de 20-30 Å y detecta todos los elementos de la tabla periódica excepto H y He. Se analizaron las muestras cincadas con el objeto de determinar los compuestos formados en los diferentes tratamientos. Para ello, en cada muestra se tomó primero un espectro extendido en energías, espectro wide, donde todos los elementos presentes en las superficies en cantidades detectables dieron origen a picos característicos XPS. Luego se midieron los espectros angostos o narrows, abarcando un rango acotado de energías alrededor del máximo de los picos característicos. Mediante la medición de las energías (de ligadura) y recurriendo a tablas ^(3,4), es posible identificar los compuestos formados.

1. En el potencial inicial E_i potenciostatizando en $-0,65V$ durante 1000 s, se lavó, se secó con un secador de aire caliente y se colocó en desecador hasta su análisis.
2. Se polarizó una muestra de acero en un potencial E_g de $-0,95V$, en la zona del pico c_1 durante 1000 s. La muestra se extrajo de la solución, se lava con abundante agua corriente y agua destilada, se seca con papel tissue, y luego se deja en un desecador con sílica gel hasta el análisis.

Luego las muestras preparadas según 1 y 2 se analizan por XPS.

Resultados

Deposición voltamétrica a partir de soluciones de electrodeposición de cloruros y de sulfatos.

La voltametría catódica muestra diferenciadas las distintas zonas de potenciales con uno y otro anión.

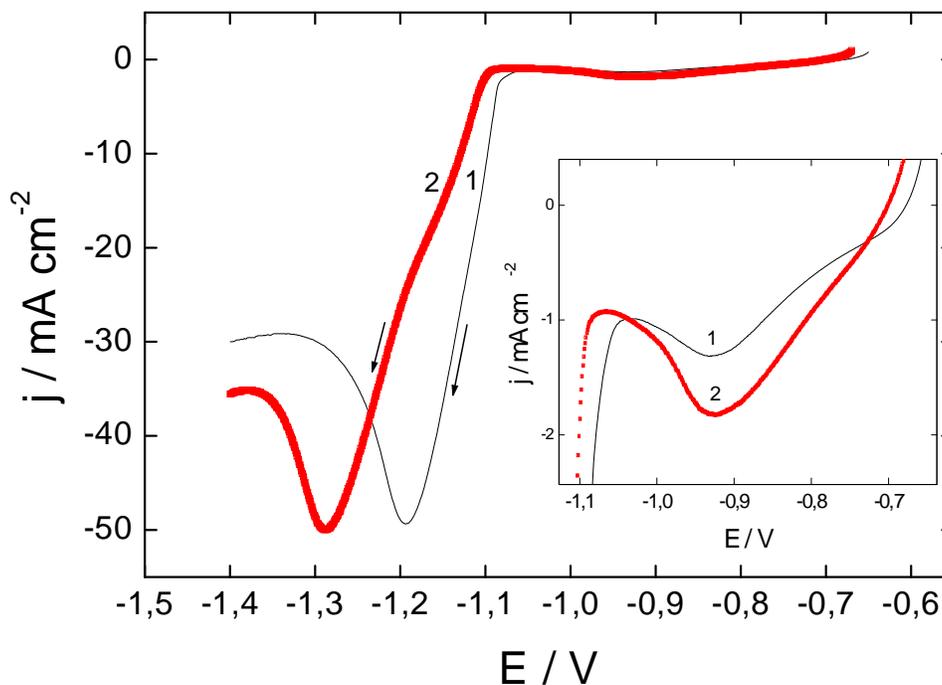


Figura 1. Deposición voltamétrica de cinc a partir de soluciones de electrodeposición a: $(\text{NH}_4\text{Cl } 1.6 \text{ M} + \text{Zn Cl}_2 \text{ } 0,3\text{M})$ y solución b: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ } 1,3\text{M} \text{ ZnSO}_4 \text{ } 0,3\text{M}$. Potencial de partida E_i . voltametría 1- solución a: 100%. Voltametría 2- solución b: 100%. b. Ampliación en la zona de potenciales de c_1 a partir de cloruros ó de sulfatos. Velocidad de barrido 10 mV s^{-1} . pH 4, $I = 2,5\text{M}$.

Se ha demostrado en el trabajo, que el pico c_1 , corresponde a la reacción de reducción del protón. Además en esa zona de potenciales se ha demostrado que existe deposición de cinc UPD. Según la figura 1, el pico c_1 puede observarse tanto para soluciones de electrodeposición en medio de cloruros como de sulfatos.

La zona de potenciales del pico c_2 , donde ocurre la nucleación comienza en potenciales más negativos en soluciones con sulfatos, figura 1. En medio de

cloruros, debido a que los sobrepotenciales para que comience la nucleación son más positivos, es posible que se facilite el proceso de la nucleación.

Para soluciones con sulfatos, la zona de potenciales de deposición masiva con control activado se corre hacia potenciales más catódicos.

A la densidad de corriente límite, j_l , se llega con igual velocidad en medio de Cl^- , que de sulfatos, es igual la pendiente desde el pico c3 hasta la j_l , ver la curva 1, figura 1.

El corrimiento de potenciales se corrige mediante el potencial de unión líquida de ambas soluciones.

Considerando la voltametría, se trata ahora el tema de la eficiencia debida a las reacciones paralelas que ocurren durante la electrodeposición.

1.1. Zona de potenciales con control activado medio de sulfatos

1.1.1 Carga recuperada respecto de la carga depositada en el caso de solución de sulfatos.

Se realizaron primero deposiciones voltamétricas-potenciostáticas de cinc para realizar la disolución voltamétrica.

En la Figura 2, se presenta la disolución de depósitos obtenidos mediante voltametría catódica y seguidamente el depósito potenciostático con un barrido a 100 mV/seg desde $E_i = -0.65$ volt, hasta el potencial E_g . La carga se obtuvo creciendo los depósitos a E_g hasta 5C cm^{-2} . Consecutivamente se realizó la disolución voltamétrica lenta a $0,5\text{ mV s}^{-1}$ en solución de NaOH 1N. Pueden apreciarse las curvas sobrepuestas en iguales condiciones de deposición salvo que varió el potencial E_g para cada caso, las condiciones para la disolución fueron las mismas en todos los casos.

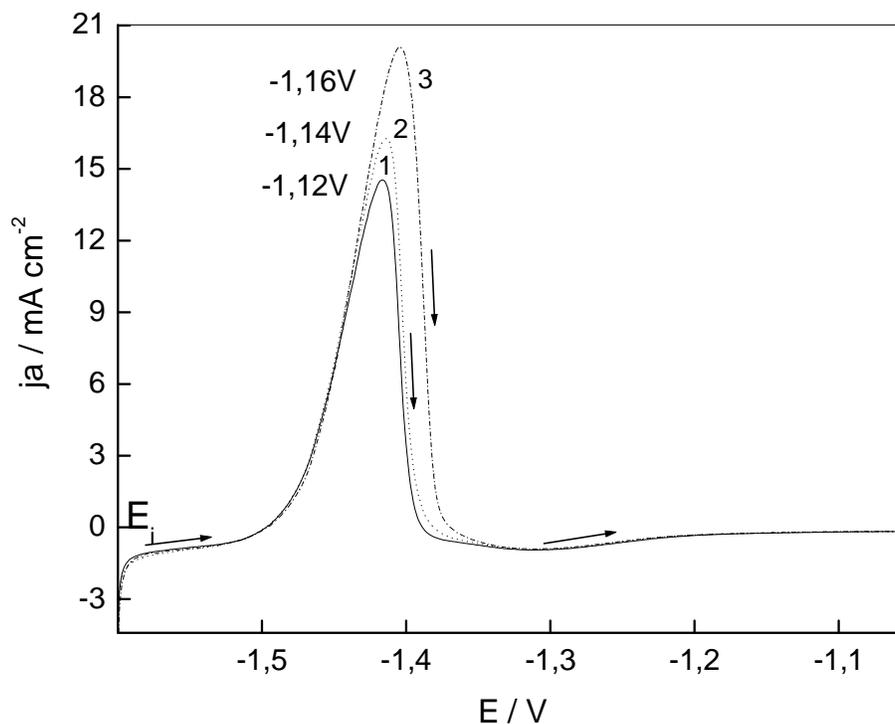


Figura 2.a Voltametrías de disolución en NaOH 1N de algunos depósitos mediante la voltametría de disolución anódica muy lenta a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Para la disolución el potencial de partida fue el indicado en la experiencia, $-1,6\text{V}$, y sin espera. Los depósitos fueron obtenidos en medio de sulfatos $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,3M ZnSO_4 0,3M, sin aditivo, por la técnica voltamétrica-potenciostática: un barrido rápido a 100 mV s^{-1} desde el E_i hasta E_g y crecimiento de la carga siempre hasta $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ a E_g . Los distintos E_g utilizados están indicados en la figura y corresponden a un intervalo de E en la zona de control activado.

Se observa un aumento de la carga que es proporcional al área bajo las curva de disolución a medida que el potencial E_g aumenta. Además, en la curva de eficiencia, el valor máximo obtenido en $-1,16 \text{ V}$, puede estar relacionado a una mayor carga recuperada (porcentaje de la carga depositada).

1.2 Eficiencia % calculada o carga recuperada en función de la carga de deposición y de disolución en medio de cloruros y sulfatos en un potencial en la zona de control activado.

En la figura 3, se presenta la carga recuperada después de la deposición y disolución de depósitos en medio de cloruros y sulfatos, obtenidos voltamétrica - potencioestáticamente. Pueden apreciarse las curvas superpuestas en iguales condiciones de deposición.

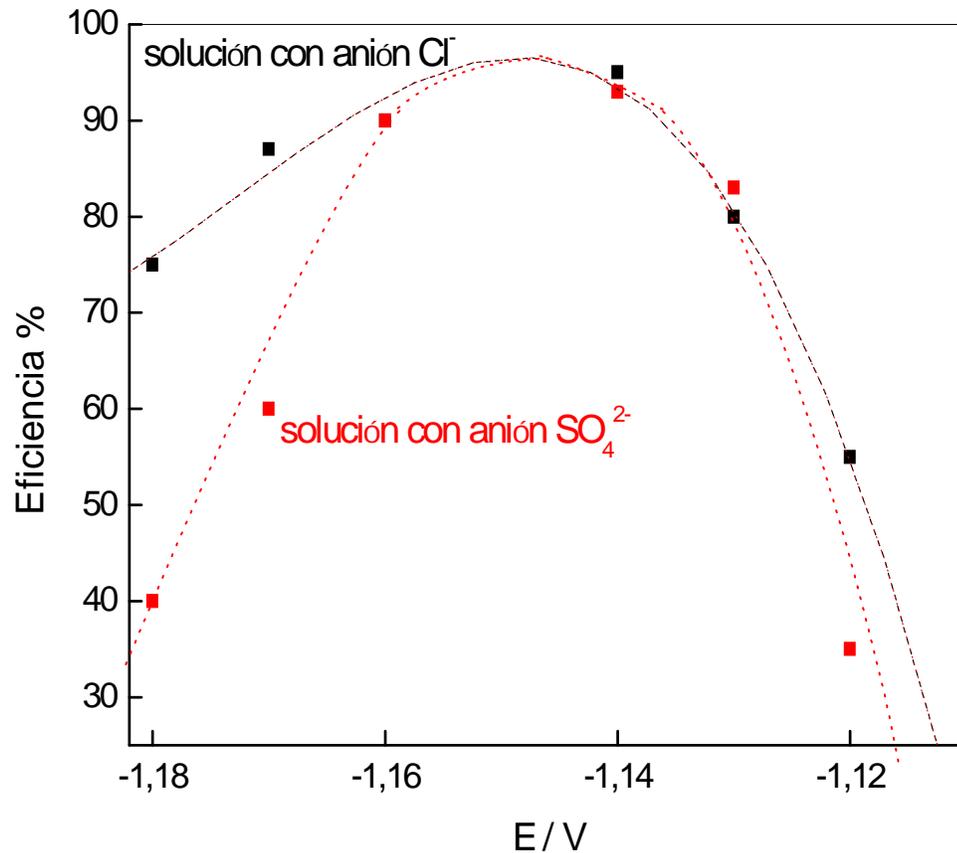


Figura 3. Eficiencia ó Carga Recuperada de reacción en medio de cloruros y de sulfatos. La disolución se llevó a cabo en Na OH 1N. Los depósitos fueron obtenidos voltaméricamente con un barrido a 100 mV s^{-1} hasta el potencial de deposición y crecimiento potencioestático E_g en cada potencial de la figura. Solución 1: NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M, 2- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,3M ZnSO_4 0,3M). I = pH = 4.

En la figura 3, queda demostrado que a partir de cierto valor de potencial de deposición disminuye la eficiencia. En valores de potenciales de -1,14 V a -1,16 V, en la zona de control activado, en ambas soluciones, valores más negativos de potencial hacen que sea menor la eficiencia ó carga recuperada (igual a Q de disolución / Q de deposición) porque además de la

deposición ocurre simultáneamente otra reacción. Lo que sucede, es que parte de la carga total depositada, se emplea para otra reacción paralela, como podría ser la descomposición del agua.

1.3 Análisis por SEM de depósitos obtenidos en la zona de control activado, en medio de cloruros y de sulfatos.

Las fotomicrografías por SEM, fueron tomadas en depósitos obtenidos por la técnica voltamétrica rápida seguida de potencioestática en cada potencial E_g durante 100 s. La solución de electrodeposición en medio de cloruros se preparó con la siguiente composición: 1- NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M, pH 4 y la solución en medio de sulfatos 2- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,3M + ZnSO_4 0,3M con igual I y pH que la solución en medio de cloruros.

En las figuras 4 a y b, se presentan cuales son las morfologías de los depósitos y cómo es la incidencia del tipo de anión Cl^- o SO_4^{2-} presente en la solución en cada caso.

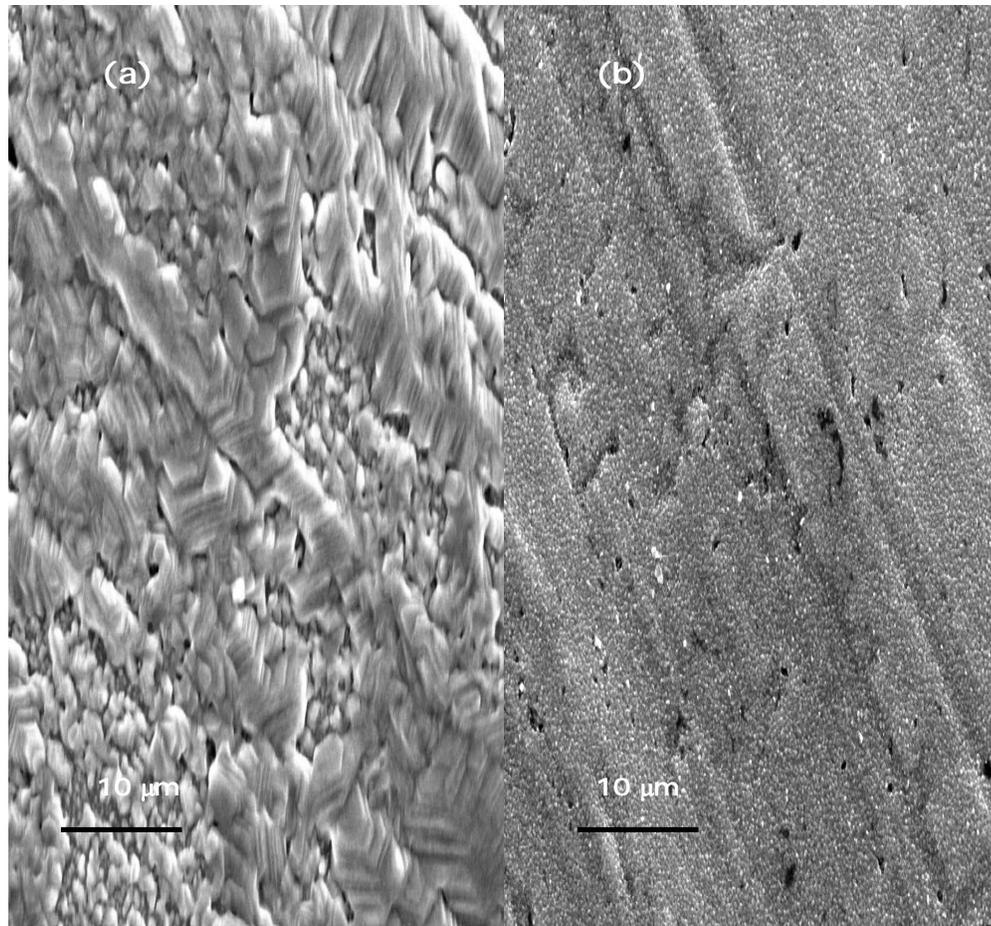


Figura 4. a. b Fotomicrografías obtenidas por SEM en depósitos (a) medio de cloruros y (b) medio de sulfatos. Se utilizó la técnica voltamétrica seguida de potenciostática sin aditivo . Voltamétrica desde $E_i = -0,65V$ hasta $I_g < 100 \mu Acm^{-2}$, luego el barrido a $100 mV s^{-1}$ hasta E_g , seguida de potenciostática en $E_g -1,14 V$, durante 100 s. Soluciones de electrodeposición (a) NH_4Cl 4,2M + $ZnCl_2$ 0,3M, (b) $(NH_4)_2SO_4$ 1,3M + $ZnSO_4$ 0,3M. $I = 5,1 M$, $pH = 4$.

En la figura 4, se observa claramente que los depósitos son muy diferentes en ambos medios, la nucleación es distinta, con diferente morfología de crecimiento, con partículas mucho más pequeñas en medio de sulfatos. En la fotomicrografía 4.a, de depósitos en medio de cloruros, se observan terrazas sobrepuestas. Aparentemente, disminuye el tamaño de las partículas depositadas a partir de la solución con sulfatos, figura 4.b.

La figura 5, muestra la fotomicrografía por SEM, a 10000 X de depósitos en medio de sulfatos.

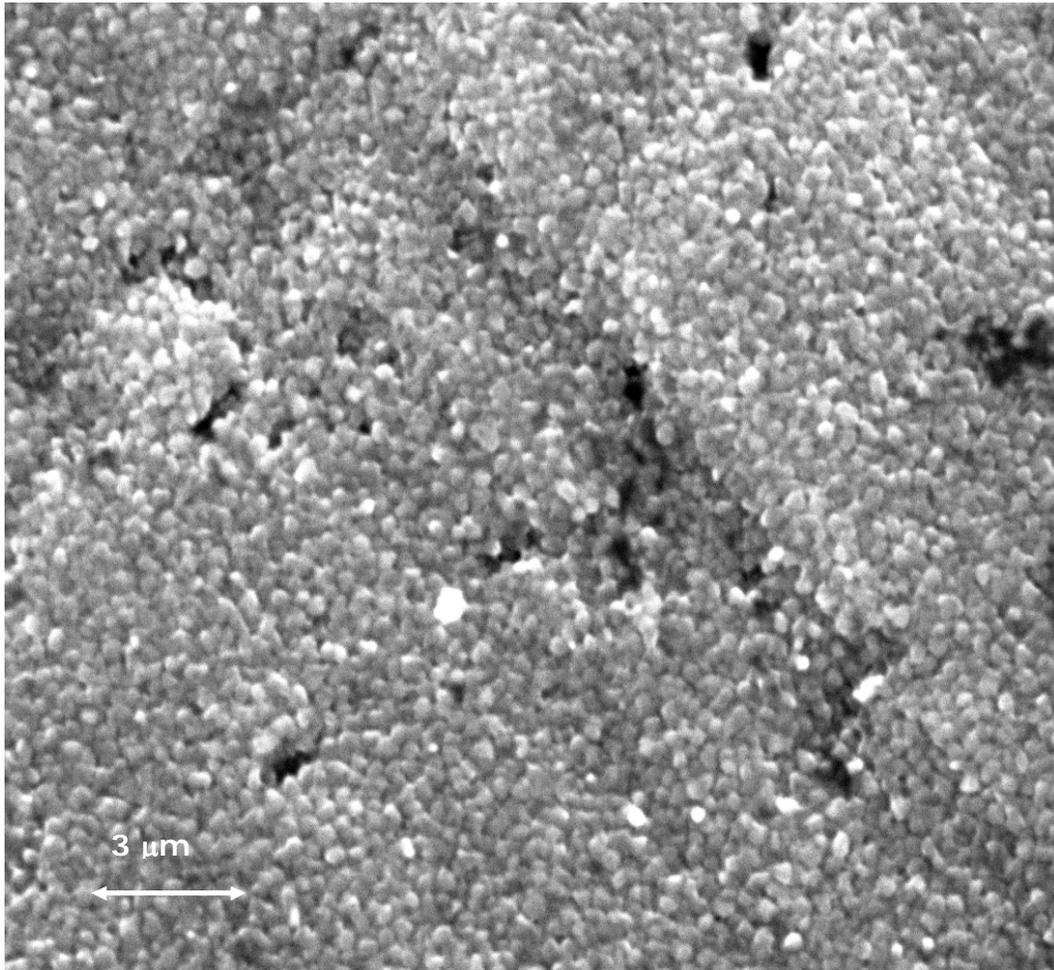


Figura 5. Fotomicrografía obtenida por SEM en depósitos (a) medio de sulfatos. Se utilizó la técnica voltamétrica seguida de potenciostática en la zona de control activado. Voltamétrica desde $E_i = -0,65V$ hasta $I_g < 100 \mu Acm^{-2}$, luego el barrido a $100 mV s^{-1}$ hasta E_g , seguido de deposición potenciostática en $E_g -1,14 V$, durante 100 s. Solución de electrodeposición: $(NH_4)_2SO_4$ 1,3M + $ZnSO_4$ 0,3M. Zona analizada 1mmx1mm.

Se visualiza en la figura 5, en medio de sulfatos, que aparecen algunos poros, igual que en medio de cloruros. También en medio de sulfatos, posiblemente haya terrazas sobrepuestas, ver la figura 4 donde se comparan los depósitos en ambos medios y la figura 5.

1.4 Análisis superficial de muestra preparada en una solución mezcla de cloruros y sulfatos mediante XPS^{8,9}

La técnica XPS es específica para el estudio de superficies y se explica en Procedimiento experimental que da información de los elementos que las componen y del estado de combinación química de los mismos. Su profundidad de análisis es de 20-30 Å y detecta todos los elementos de la tabla periódica excepto H y He. En la figura 6, se analiza una muestra obtenida a partir de solución mezcla de cloruros y sulfatos, potenciostatizando a $E_g = -1,15$ V, en la zona de control activado de potenciales, según se indica en la figura. En el análisis se indica cada elemento encontrado. En el espectro amplio "Wide" se observan los picos XPS de Zn, C, O, S y Cl y los picos Auger de Zn, C, y O.

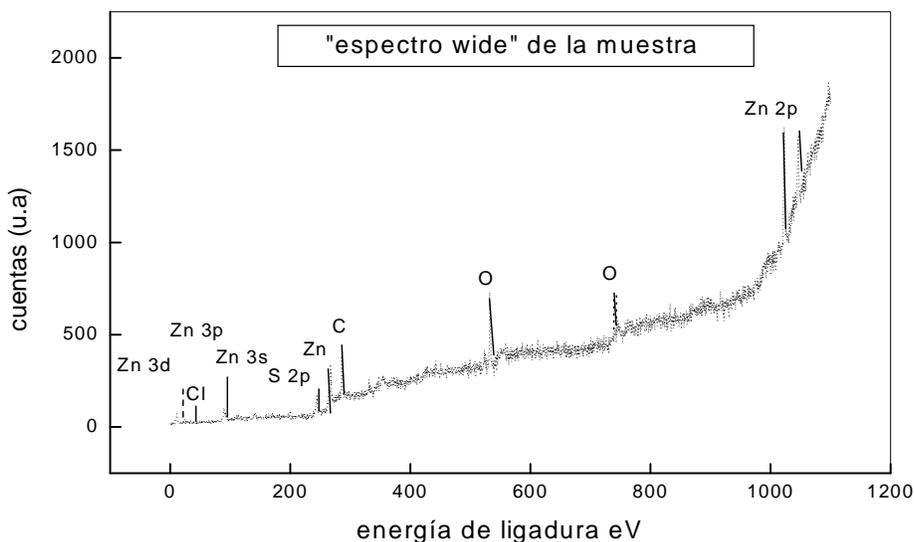


Figura 6. Espectro amplio "Wide" ó amplio en energía de la muestra. Espectros "narrow" de la muestra a partir de soluciones de cloruros y de sulfatos. Se preparó una mezcla de (cloruro de amonio + cloruro de cinc) y de (sulfato de amonio + sulfato de cinc) ambas de igual fuerza iónica a pH 4.

La Figura 7.a representa el espectro O1s. El mismo está formado por dos componentes: una mayoritaria (82% de la señal) atribuible a O en sulfato o adsorbido molecularmente y otra (18% de la señal) combinado como óxidos o hidróxidos.

La señal Zn 2p_{3/2} está representada en la Figura 6.b. También este elemento está formando por dos compuestos: ZnSO₄ ó ZnCl₂ (66% de la señal) como ZnO o Zn⁰ (34% restante).

Solo se detectaron rastros de N, Figura 7.c. Podría atribuirse a N adsorbido o combinado como NH₃ o NH₄.

El doblete S2p está representado en la Figura 7.d. La buena definición del pico indica que hay una cantidad de S suficiente para ser detectado por XPS. Por la posición en energías puede estar combinado como H₂S, CS₂ o ZnSO₄

Se observó muy baja señal Cl 2p en superficie. Se repitió la medida permitiendo mayor entrada de fotoelectrones con menor resolución en energías (E_{paso} = 50eV) Figura 7.e. La posición en energías corresponde a Cl adsorbido o ZnCl₂.

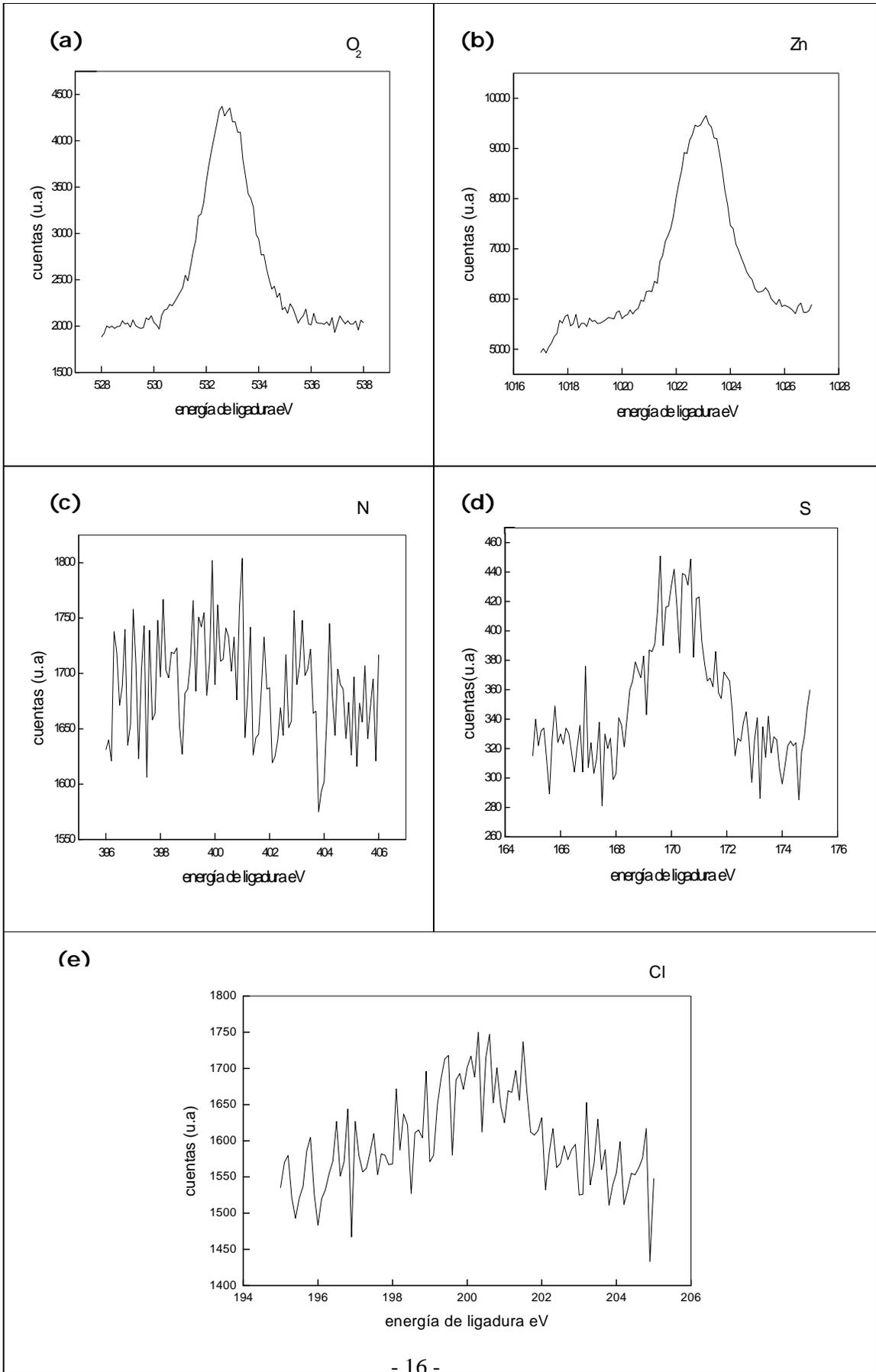


Figura 7. Análisis por XPS de una muestra preparada a partir de NH_4Cl 4,2 M + ZnCl_2 0,3M, $I = 5,1$ M a pH 4. Espectros angostos en energía "narrow". Se depositó cinc a partir de la solución mezcla mediante la técnica voltamétrica potenciostática desde E_i ti, se barrió a 100mV s^{-1} , hasta $E_g = -1.15\text{V}$ y se potenciostató hasta que la carga alcanzó 1C cm^{-2} . Se lavó con abundante agua, se secó con el secador de aire frío y se guardó en desecador hasta el momento del análisis.

Resultado del análisis de la muestra preparada a partir de una solución mezcla de cloruros y sulfatos, mediante XPS.

1. El cloro se encuentra en la superficie en proporción baja, posiblemente adsorbido y como ZnCl_2 .
2. El cinc está como Zn^0 y también como ZnCl_2 y ZnSO_4 .
3. El S se incorpora a la superficie como SO_4^{2-} .
4. El N se encontraba en escasa proporción, posiblemente adsorbido.

Conclusiones

Las voltametrías en soluciones de sulfatos muestran que los potenciales de deposición masiva se desplazan hacia valores más negativos que en el caso de las soluciones de cloruros. Posiblemente sea por potencial de unión líquida, porque las soluciones tienen concentraciones con igual fuerza iónica I y pH. La carga recuperada o eficiencia de deposición η , varía poco para cada ión según sea el potencial de deposición. Según, si se ha potenciostató a E_g , en la zona de inicio de la deposición, en la zona de control activado, o en la zona de potenciales de deposición masiva. El valor de η , varía poco en la zona de control activado para cloruros ó sulfatos. Sin embargo, en la zona de potenciales de control por transporte, o zona de tendencia a la densidad de corriente límite, η , disminuye más en medio de sulfatos, como se obtiene de las experiencias. Puede ser porque la reacción paralela de reducción del agua aumenta para sulfatos en esa zona de potenciales de j_l .

Se han obtenido en los depósitos tamaños de grano mucho mayores en medio de Cl^- , que en medio de SO_4^{2-} , para las condiciones de las experiencias en la zona de control activado. La disminución del tamaño de

grano para el caso de los sulfatos, se puede explicar a causa de que se desplazan los potenciales a regiones donde se forman más núcleos y más pequeños.

En la zona de potenciales donde conviene depositar (zona de control activado), las técnicas superficiales utilizadas: SEM o XPS, han permitido mostrar la morfología de los depósitos, además de los compuestos obtenidos (ZnCl_2 , ZnSO_4) y los elementos (Cl y N) que posiblemente estén adsorbidos.

Referencias

¹ ZA Mahmud – Tesis. 2010. Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido. Director Gabriel Gordillo.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf

² L. T. Romankiw. pH changes at the cathode during electrolysis of Ni, Fe, Cu and their alloys and a simple technique for measuring pH changes at electrodes. Proceedings of the Symposium on Electrodeposition Technology, Theory and Practice. Ed L. Romankiw, 87.17. 301.

³ Jamil Elias Ramon Tena-Zaera Claude Lévy-Clément. Effect of the Chemical Nature of the Anions on the Electrodeposition of ZnO Nanowire Arrays. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (15), pp 5736–5741

⁴R, Winand, Modern Electroplating, Fourth Edition. Ed Schlesinger and Paunovic. Vol 2. Chapter 10. 2000.

⁵Tohru Watanabe. Nanoplatin. Chapter 1. Elsevier. 2004. P375

⁶Z.Mahmud. Norma Míngolo. Gabriel Gordillo. Efecto de la textura de electrodepósitos de zinc en acero sobre su resistencia a la corrosión. The textures of zinc electrodeposits on steel and their effect on the corrosion resistance. AVANCES EN CIENCIAS E INGENIERÍA 1 (3), 15-25. 2010. (ISSN: 0718-8706).

⁷. J. Dini. Electrodeposition. the materials science of coatings and substrates. Noyes. Publications. 1993.

⁸ Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc. Edited by J. Chastain and R. King. 1995.

⁹ Base de datos on-line de La Surface (V.G. Scientific – France) :

[http:// www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)

¹⁰ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C. El estado inicial durante el acondicionamiento del acero para la electrodeposición de Zinc en medio ácido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires . 2016.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=technicalreport&d=technicalreport_00016

¹¹ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C.. Electrodeposición de cinc en medio ácido: Influencia de aniones y aditivos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00017.pdf

¹² Mahmud, Z.; Gordillo, G. Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00015.pdf

¹³ Mahmud, Zulema Ángela (2016). 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.. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf