

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale***  
***«Misure di Ciclovoltammetria per la***  
***determinazione di additivi e complessi metallici a***  
***influenza depositiva»***

Tutor universitario: Prof. Christian Durante

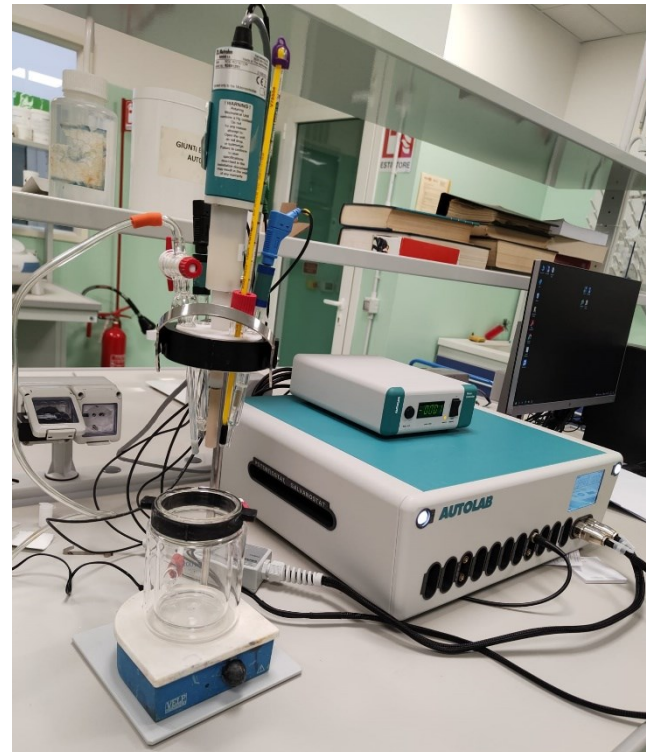
Laureando: *Samuele Uliana*

Padova 10/11/2022

Tirocinio svolto presso Berkem S.R.L.



Laboratorio di analisi elettrochimiche



## ELETTRODEPOSIZIONE

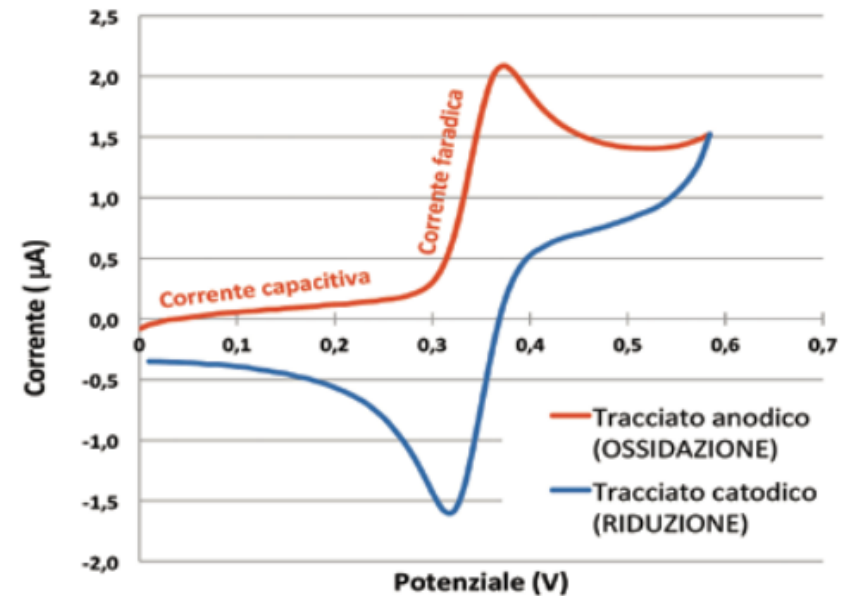
Reazione di riduzione (*plating*) :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$

Reazione di ossidazione (*stripping*) :  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

## CICLOVOLTAMMETRIA

Potenziale applicato a forma di onda triangolare

Reversibilità della reazione



1) Sviluppo di procedure per analisi elettrochimiche

2) Analisi su cella galvanica con sistema a 3 elettrodi:

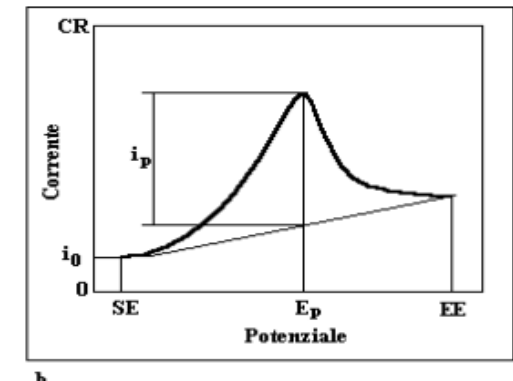
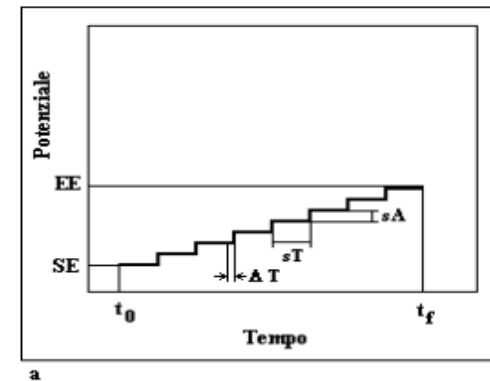
2a) Additivi a influenza depositiva su bagni di  $\text{CuSO}_4$

- **Soppressore** → diminuisce il deposito di Cu all'elettrodo
- **Brillantante** → aumenta il deposito di Cu all'elettrodo

2b) **Complessi metallici di Platino** in 2 soluzioni alcaline

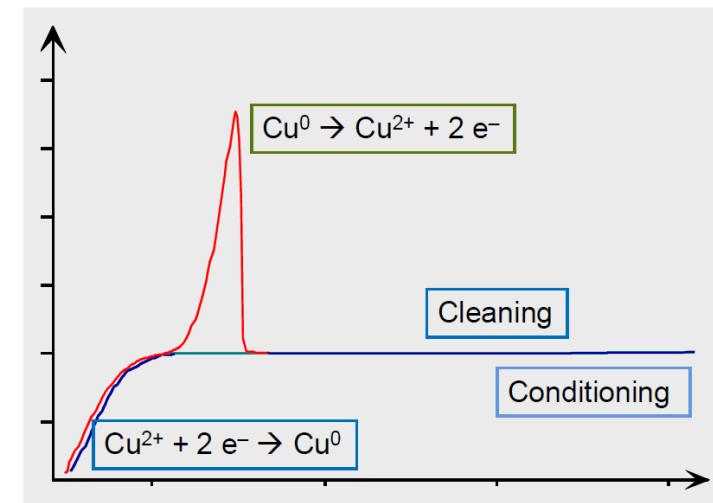
Procedure di misura:

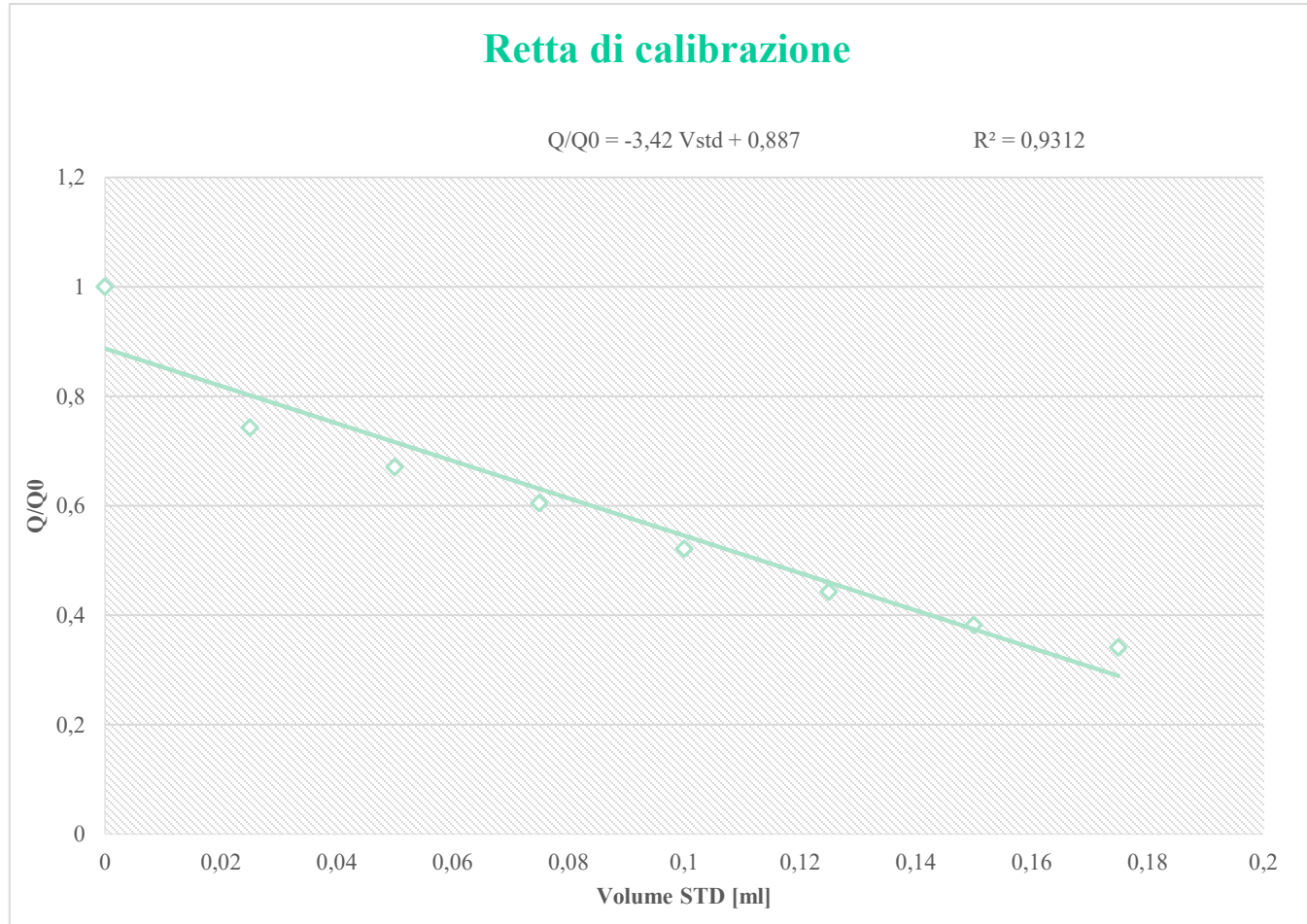
- Assegnazione valori di carica e volume
- Sviluppo algoritmi per calibrazione e determinazione



Misurazioni in **CV staircase** e stripping:

- Variazione del potenziale a intervalli di tempo
- Potenziali ossidanti





**DT** (Dilution Tritation):

Rapporto di valutazione  $Q/Q_0 = \mathbf{0,65}$

Fattore di calibrazione:

$$Z = \frac{V_{std}}{V_{VMS} + V_{std}} \cdot C_{STD}$$

Calibrazione soppressore puro		
Q/Q <sub>0</sub>	Volume STD (mL)	Z
1	0	<u>0,288</u>
0,742	0,025	
0,670	0,05	
0,604	0,075	
0,521	0,1	
0,443	0,125	
0,382	0,15	
0,341	0,175	

Calcolo concentrazione di soppressore nel bagno:

$$C_{bath} = \frac{V_{VMS} + V_{STD}}{V_{STD}} \cdot Z$$

## CAMPIONI A CONCENTRAZIONE NOTA

1) C <sub>bath</sub> =20 ml/L		
Q/Q <sub>0</sub>	Volume STD [mL]	Soppressore [mL/L]
1	0	18,454
0,750	1	
0,685	2	
0,655	3	
0,629	4	
0,586	5	
0,538	6	

1) C <sub>bath</sub> = 30 ml/L		
Q/Q <sub>0</sub>	Volume STD [mL]	Soppressore[mL/L]
1	0	34,651
0,715	1	
0,619	2	
0,566	3	
0,524	4	

1) C <sub>bath</sub> = 10 ml/L		
Q/Q <sub>0</sub>	Volume STD [mL]	Soppressore [mL/L]
1	0	10,673
0,770	1	
0,736	2	
0,707	3	
0,688	4	
0,666	5	
0,636	6	

CAMPIONE 1

TEST 1  
AGG. 1 mL

Q/Q	Volume STD [mL]	Soppressore [mL/L]
1	0	<u>30,1115142</u>
0,711429	1	
0,641401	2	
0,598643	3	
0,548694	4	
0,492683	5	

CAMPIONE 2

TEST 1  
AGG. 0,5 mL

Q/Q	Volume STD (mL)	Soppressore (mL/L)
1	0	<u>119,376481</u>
0,638186	0,5	
0,605613	1	
0,563142	1,5	
0,531229	2	
0,514124	2,5	

## CAMPIONE 1

- Valori non molto accurati
- Range di determinazione accettabile

TEST 2  
AGG. 0,5 mL

Q/Q	Volume STD (mL)	Soppressore (mL/L)
1	0	<u>23,2237549</u>
0,819235	0,5	
0,771283	1	
0,715839	1,5	
0,680721	2	
0,64587	2,5	

TEST 2  
AGG. 0,2 mL

Q/Q	Volume STD (mL)	Soppressore (mL/L)
1	0	<u>46,964367</u>
0,718898	0,2	
0,722946	0,4	
0,70707	0,6	
0,695885	0,8	
0,679834	1	
0,660556	1,2	

## CAMPIONE 2

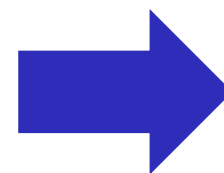
- Valori senza connessione
- Determinazione impossibile

TEST 3  
AGG. 0,5 mL

Q/Q	Volume STD (mL)	Soppressore (mL/L)
1	0	<u>27,10766989</u>
0,796755	0,5	
0,740227	1	
0,693661	1,5	
0,656526	2	
0,63443	2,5	

TEST 3  
AGG. 0,25 mL

Q/Q	Volume STD (mL)	Soppressore (mL/L)
1	0	<u>39,5276685</u>
0,76018	0,25	
0,733326	0,5	
0,708195	0,75	
0,700432	1	
0,680828	1,25	
0,645459	1,5	

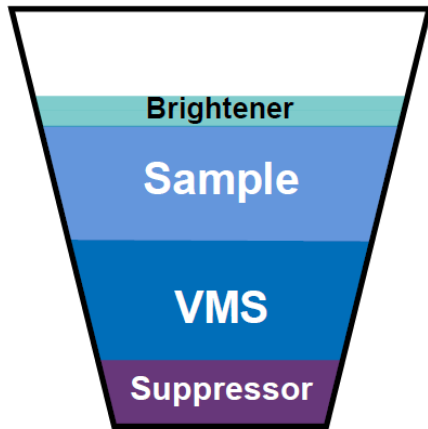


Divergenza risultati per alte  
concentrazioni( **c >20ml/L**)

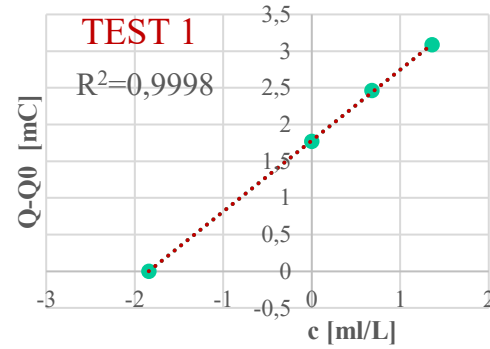
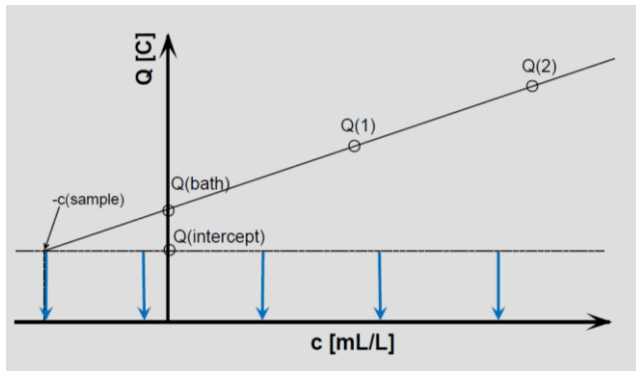
Maggior accuratezza per basse  
concentrazioni (**c < 20 ml/L**)



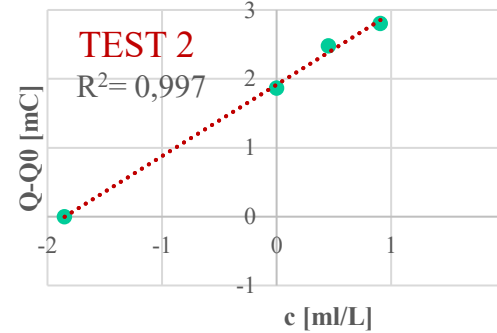
*MLAT (Modified Linear Approximation Technique)*



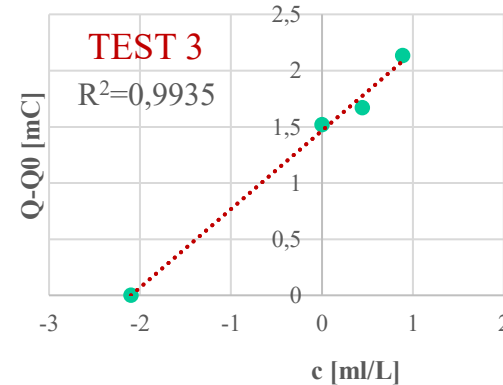
RISULTATI



1)  $c_{sample} = 1,84 \text{ ml/L}$



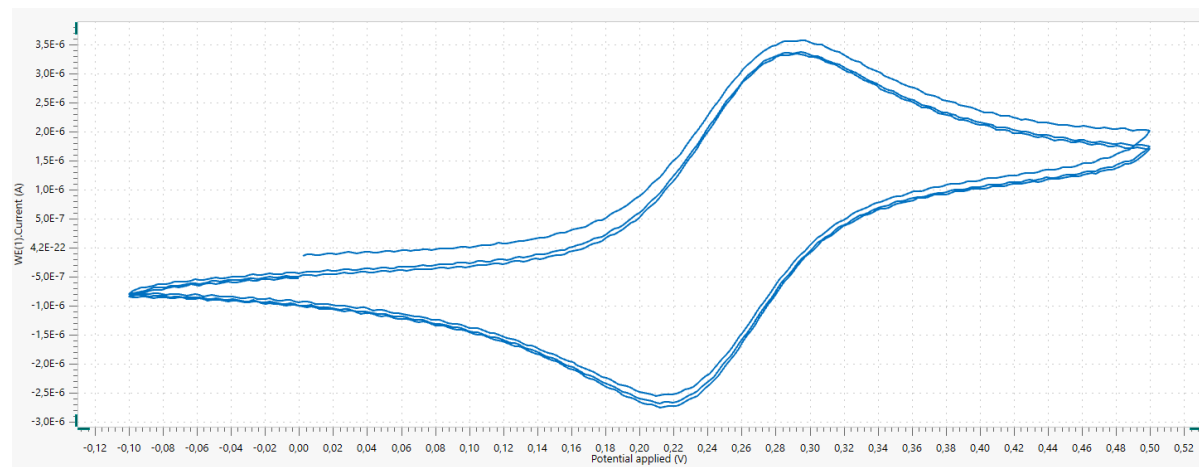
2)  $c_{sample} = 1,85 \text{ ml/L}$



3)  $c_{sample} = 2,10 \text{ ml/L}$

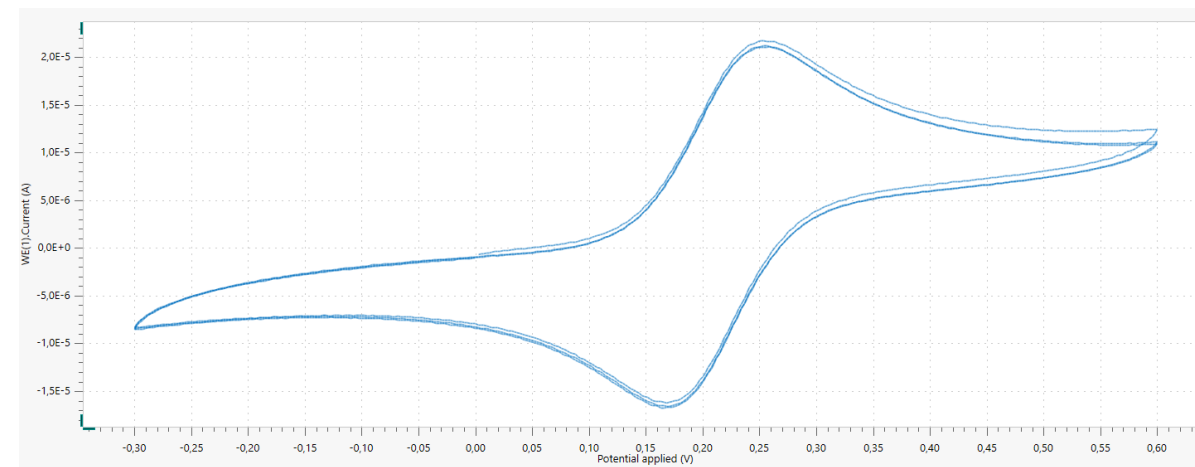
- POTENZIALI REDOX SOLUZIONI STANDARD DI  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$

Soluzione standard di  $K_2SO_4$



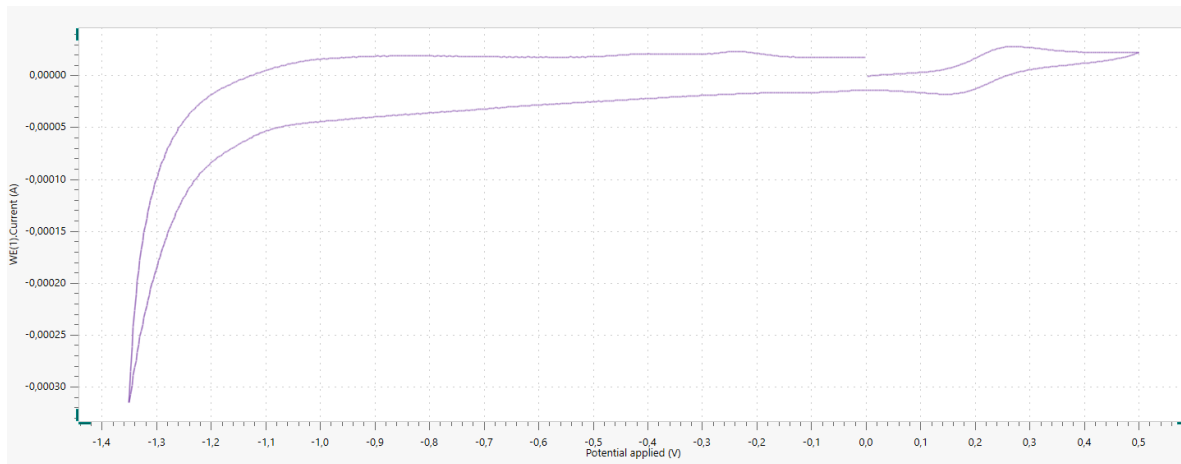
$E_{pa}$	$i_{pa}$	$E_{pc}$	$i_{pc}$
0.29 V	3.5 $\mu A$	0.21 V	2.7 $\mu A$

Soluzione standard di  $(NH_4)_2SO_4$



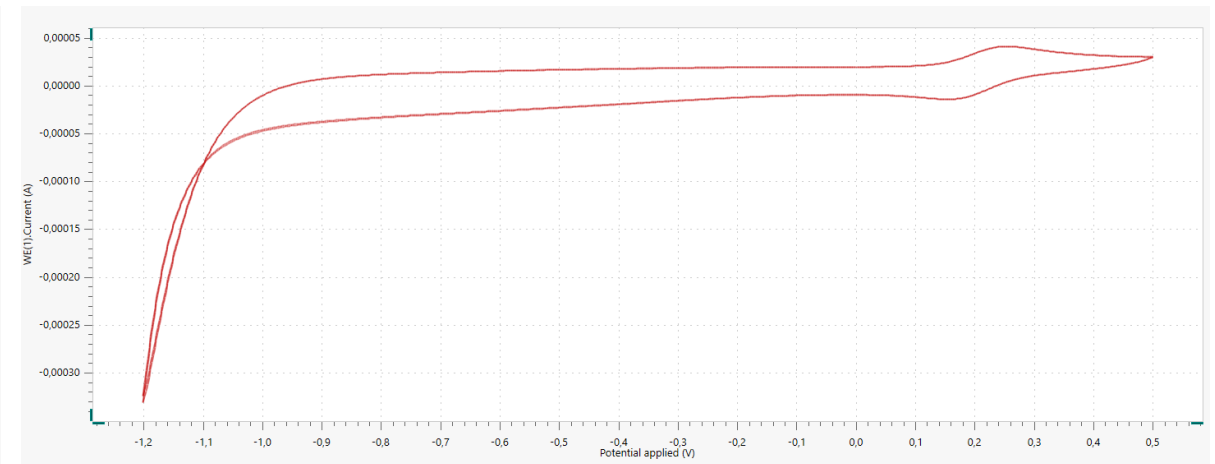
$E_{pa}$	$i_{pa}$	$E_{pc}$	$i_{pc}$
0.26 V	21.0 $\mu A$	0.17 V	17 $\mu A$

Complesso di Pt in soluzione di  $K_2SO_4$



$E_{pa}$	$i_{pa}$	$E_{pc}$	$i_{pc}$	$E_{on}$
0.27 V	46.2 $\mu$ A	0.15 V	19.0 $\mu$ A	- 1.26 V

Complesso di Pt in soluzione di  $(NH_4)_2SO_4$



$E_{pa}$	$i_{pa}$	$E_{pc}$	$i_{pc}$	$E_{on}$
0.25 V	41.3 $\mu$ A	0.15 V	14.0 $\mu$ A	-1.08 V