

Allegato A

**ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE ALL'ESERCIZIO DELLA
PROFESSIONE DI CHIMICO**

Sessione NOVEMBRE 2014

**TITOLI PRIMA PROVA SCRITTA
Sezione A**

BUSTA n. 1

1. Metodi sperimentali di determinazione dei parametri cinetici.
2. La distillazione sotto vuoto in ambito di laboratorio. Giustificazione della scelta di questa tecnica.
3. La chimica dei lubrificanti petrolchimici e non.
4. Le transizioni di fase.

BUSTA n. 2

1. La validazione di un metodo analitico.
2. Relazioni struttura-proprietà nei materiali.
3. La foto ossidazione. Applicazioni in campo industriale.
4. Catalisi e catalizzatori nell'industria chimica.

BUSTA n. 3

1. Descrivere le varie tipologie di separazioni HPLC: fase diretta, fase inversa, fase ionica, separazione per pesi molecolari.
2. Oleochimica: analisi chimiche e strumentazioni utilizzate.
3. I diagrammi di equilibrio: metodi di studio ed applicazioni.
4. La chimica delle alte temperature.

Allegato A

**ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE ALL'ESERCIZIO DELLA
PROFESSIONE DI CHIMICO**

Sessione NOVEMBRE 2014

TITOLI SECONDA PROVA SCRITTA

Sezione A

BUSTA n. 1

1. La determinazione delle proprietà fisiche delle polveri.
2. Esempi di applicazione della catalisi alle sintesi di laboratorio.
3. I processi metallurgici industriali: alcuni esempi.

BUSTA n. 2

1. Gestione e organizzazione di un Laboratorio di Qualità.
2. Materiali Sinterizzati: produzione e proprietà.
3. Principi e applicazioni della gascromatografia.

BUSTA n. 3

1. I materiali per il risparmio energetico.
2. Un esempio di utilizzo dell'elettrochimica nell'industria.
3. La determinazione dell'acqua secondo Karl Fischer. Descrizione del metodo, casi di applicabilità ed esempi pratici. Confronto con altre metodiche per l'acqua.



ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE DELLA PROFESSIONE DI CHIMICO

Sessione Dicembre 2014
PROVA PRATICA

BUSTA n° 1



DETERMINAZIONE DEI PEROSSIDI IN UN OLIO DI OLIVA

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

L'ossidazione di un olio dipende da una serie di fenomeni che possono avvenire principalmente in due momenti diversi: nel corso delle pratiche colturali, di raccolta, stoccaggio e lavorazione delle olive; nel corso della conservazione dell'olio già lavorato. Colpisce gli acidi grassi insaturi, sia liberi che esterificati col glicerolo, ed è causata da diversi fattori: presenza di ossigeno, luce solare (in modo particolare per la componente ultravioletta), calore, quantità di insaturazioni (quindi dal tipo d'olio), presenza di metalli (ferro, rame, nichel), presenza di enzimi catalitici (enzimi lipossidasi presenti nella fase acquosa che entrano in contatto con la componente grassa per lesioni cellulari o per lungo contatto con le acque di vegetazione durante lo stoccaggio o le lavorazioni). I difetti principali che si posano riscontrare sono legati ad aromi sgradevoli che possono deprezzare in modo rilevante gli oli di oliva vergini, per i quali ormai anche la legislazione prescrive caratteri organolettici adeguati, mentre non rappresentano un grave danno per gli oli destinati a processi di rettifica.

L'analisi si svolge con titolazione iodometrica: facendo reagire i perossidi organici, formati in campioni di olio d'oliva, con una soluzione satura di ioduro, il quale viene dunque ossidato a iodio molecolare che può essere determinato con una soluzione a titolo noto di ione tiosolfato, tramite una titolazione in presenza del canonico indicatore redox che coinvolge lo iodio: la salda d'amido.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

- bilancia tecnica;
- buretta capacità 25 mL e beute capacità 250/300 mL, con tappo in gomma;
- soluzione di tiosolfato di sodio (o potassio), standardizzata ~ 0.01 N;
- soluzione indicatrice salda d'amido;
- acido acetico "glaciale" (99% m/m) e etere di petrolio (frazione 40 – 60 °C);
- soluzione di ioduro di sodio (o potassio) satura.

NOTE DI SICUREZZA

- Utilizzare i DPI e indossare abiti adeguati per lavorare in laboratorio.
- Manipolare con cura i reagenti e smaltirli negli appositi contenitori a esperienza conclusa.
- Prestare particolare attenzione a:

etere di petrolio, solvente facilmente infiammabile ed estremamente volatile;

acido acetico "glaciale" (99% m/m), acido volatile infiammabile che può provocare ustioni cutanee e lesioni oculari, anche gravi per esposizioni durature;

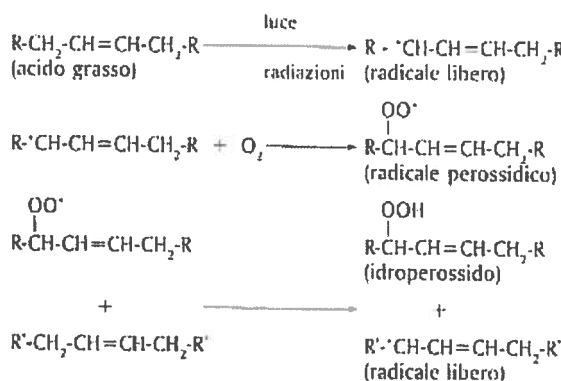
non spostare il contenitore da sotto cappa senza essersi assicurati che sia ben chiuso ed effettuare sotto aspirazione il prelievo, il trasferimento e diluizione con acqua di questi reattivi.



PROCEDURA

- Pesare esattamente un'aliquota di circa 3 grammi su bilancia tecnica, direttamente in una beuta pulita ed asciutta di capacità 250/300 mL.
- Trasferire sotto cappa aspirante la beuta e un tappo in gomma rivestito di carta stagnola.
- Aggiungere 15 mL etere di petrolio: sciogliere rapidamente la sostanza agitando la beuta; aggiungere inoltre 15 mL di acido acetico "glaciale".
- Inserire infine la soluzione satura di KI tramite una pipetta di Pasteur pulita ed asciutta per ogni singola analisi: un singolo prelievo con la pipetta è sufficiente (~ 1 mL).
Ritappare rapidamente la beuta col tappo e agitare per circa 1 minuto: lasciare infine riposare al buio a temperatura ambiente per almeno 5 minuti.
- A questo punto togliere (sotto cappa aspirante) il tappo e diluire con circa 75 mL di acqua, mescolando; trasferirsi presso la propria postazione, dove nel frattempo ci si è assicurati di aver già preparato adeguatamente la buretta (in un qualunque momento durante la preparazione del campione), in modo da essere pronti per la titolazione.
- Dopo aver aggiunto circa 1-2 mL di salda d'amido, si titola lo iodio presente con la soluzione a titolo noto di $S_2O_3^{2-}$, fino al viraggio dell'indicatore (scuro in presenza di iodio).
- Eseguire almeno due repliche con risultato congruente.

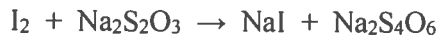
CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO



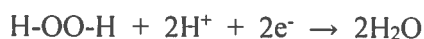
L'olio vergine di oliva è sottoposto dunque a fenomeni di ossidazione chimica da parte dell'ossigeno e i principali prodotti che si formano sono *idroperossidi* organici, secondo un meccanismo che prevede la formazione di radicali liberi presso gli atomi di carbonio adiacenti a quelli insaturi (come illustrato nelle reazioni a fianco). Gli idroperossidi organici formati (indicati sinteticamente con la formula R-OO-H) reagiscono con lo ioduro in acido (acido acetico nel nostro caso), secondo la reazione sottostante:



Lo iodio che si forma viene nuovamente ridotto a ioduro da parte della soluzione di tiosolfato di sodio a concentrazione ~ 0.01 N (normalità e molarità coincidono per il tiosolfato), secondo la seguente reazione:



Bilanciando correttamente le due reazioni e sommandole, si ottiene di fatto la reazione tra il tiosolfato e l'idroperossido organico, che permette di valutare direttamente gli equivalenti di elettroni scambiati. Siccome gli idroperossidi che si formano possono derivare da acidi grassi diversi (e, se polinsaturi, possono esserci più gruppi per molecola), il numero di perossidi sono convenzionalmente indicati come *milliequivalenti di "ossigeno attivo" per kilogrammo di olio*: ossia, si calcolano gli equivalenti come se l'ossidante che reagisce sia il comune perossido di idrogeno H_2O_2 (anziché l'idroperossido organico), secondo la seguente semireazione di riduzione:



Fornire i risultati in meq/Kg con la media aritmetica delle prove e stilare una breve relazione sull'attività svolta (tenere presente che, per un olio extravergine, il numero di perossidi sono in

genere 10-12 o ben al di sotto; secondo la normativa, sopra 20 viene considerato un olio lampante).



**ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE DELLA PROFESSIONE DI
CHIMICO
Sessione Dicembre 2014
PROVA PRATICA**

BUSTA n° 3



DETERMINAZIONE DELLO IODIO NEL SALE IODATO DA CUCINA

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

Lo iodio è un micronutriente essenziale presente nell'organismo umano in piccole quantità (15–20 mg) e concentrato quasi esclusivamente nella tiroide, ghiandola endocrina posta alla base del collo, che produce due ormoni (tiroxina o T4 e triiodotironina, o T3, contenenti iodio nella loro struttura) i quali regolano numerosi processi metabolici nella maggior parte delle cellule e svolgono un ruolo importantissimo nelle prime fasi della crescita e nello sviluppo di diversi organi, in particolare del cervello.

L'assunzione di piccole quantità di iodio nella dieta (150 – 200 µg al giorno) è dunque fondamentale per l'organismo, tuttavia si trova in effetti solo in tracce in molti cibi (salvo alcune eccezioni, come alghe e crostacei, poco caratteristici della dieta mediterranea e centro europea). Per gli abitanti delle zone costiere, parte dell'assunzione può essere mediata dalla respirazione dell'aerosol marino, ma spesso non è sufficiente (specie in località poco ventose): per sopperire alla povertà di iodio nella dieta ed evitare così le relative patologie, negli ultimi anni sono diffusi commercialmente sali da cucina arricchiti in iodio.

Le principali fonti di iodio usate sono sali di ioduri o di iodati (di sodio o potassio). Gli ioduri tendono, a contatto con l'ossigeno (specie in ambiente acido) ad ossidarsi a iodio molecolare, che causa un ingiallimento del prodotto: spesso quindi sono aggiunti conservanti adeguati per impedire questo deterioramento (tiosolfati o destrosio, come antiossidanti). Per questo motivo, quasi ovunque in Italia i "sali iodurati" sono stati soppiantati da "sali iodati", in concentrazione circa 0,005 % (m/m).

L'analisi si svolge con titolazione iodometrica: facendo reagire gli ioni iodato con una soluzione satura di ioduro, il quale viene dunque ossidato a iodio molecolare che può essere determinato con una soluzione a titolo noto di ione tiosolfato, tramite una titolazione in presenza del canonico indicatore redox che coinvolge lo iodio: la salda d'amido.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

- bilancia tecnica;
- becco Bunsen a metano, sormontato da treppiedi e reticella spargifiamma;
- buretta capacità 25 mL e beute capacità 500 mL;
- pipette graduate capacità 5 mL;
- soluzione di tiosolfato di sodio (o potassio), standardizzata ~0,01 N;
- soluzione indicatrice salda d'amido;
- acido solforico diluito 0,5M;
- soluzione di ioduro di sodio (o potassio) satura.

NOTE DI SICUREZZA

- Utilizzare i DPI e indossare abiti adeguati per le attività di laboratorio.
- Manipolare con cura i reagenti e smaltirli negli appositi contenitori a esperienza conclusa.
- Prestare particolare attenzione alle soluzioni acide e durante le fasi di riscaldamento.

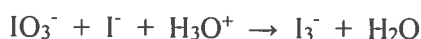
PROCEDURA

- Pesare esattamente un'aliquota di circa 55 - 65 grammi su bilancia tecnica, direttamente in una beuta pulita ed asciutta di capacità 500 mL.
- Sciogliere il campione in circa 250 – 350 mL di acqua deionizzata, aiutandosi scaldando la beuta sul Bunsen; non effettuando purificazioni, la soluzione potrebbe contenere residui di impurità insolubili, che tuttavia non inficiano l'efficacia dell'analisi.
- Aggiungere 5 mL di acido solforico diluito.
- Inserire, non a caldo, 3 mL di soluzione satura di KI (o NaI); nel frattempo che la soluzione si avvicini a temperatura ambiente, è possibile sciogliere una seconda aliquota di campione.
- Appena aggiunta la soluzione satura, si formerà lo iodio (la soluzione si colorerà di giallo bruno): mescolare per circa un minuto per omogeneizzare adeguatamente il sistema, inserire circa 1-2 mL di salda d'amido con l'apposita pipetta e titolare lo iodio presente con la soluzione a titolo noto di $S_2O_3^{2-}$, fino al viraggio dell'indicatore (scuro in presenza di iodio).
- Eseguire almeno due repliche con risultato congruente.

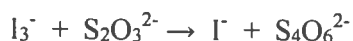
CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO

Lo iodio viene in genere aggiunto nel sale sotto forma di iodato di potassio (KIO_3 , M.M.: 214,0) ed è questa specie che viene coinvolta nelle reazioni.

In presenza di ioduro, lo iodato viene ridotto a iodio molecolare, che in eccesso di ioduro rimane disciolto in acqua sotto forma dell'addotto I_3^- :



Lo iodio che si forma viene nuovamente ridotto a ioduro da parte della soluzione di tiosolfato di sodio a concentrazione ~0,01 N (per il tiosolfato, normalità e molarità coincidono), secondo la seguente reazione in forma ionica:



Bilanciando correttamente le due reazioni e sommandole, si ottiene di fatto la reazione tra il tiosolfato e l'anione iodato, che permette di valutare direttamente gli equivalenti di elettroni scambiati.

Fornire i risultati in percentuale di iodato di potassio con la media aritmetica delle prove e stilare una breve relazione sull'attività svolta, verificando che il valore ottenuto sia conforme con quello indicato negli ingredienti sull'etichetta.



ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE DELLA PROFESSIONE DI CHIMICO

Sessione Dicembre 2014
PROVA PRATICA

BUSTA n° 2



DETERMINAZIONE DEI SOLFITI NEL VINO BIANCO

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

I solfiti sono naturalmente presenti in una certa misura in tutti i vini e sono comunemente introdotti per vari scopi: come antisettici per eliminare i batteri, come reattivo per sostanze organiche sgradite (come l'etanale) e come conservante per impedire il deterioramento e l'ossidazione del prodotto finito. Nell'Unione Europea è entrato in vigore nel Novembre 2005 un decreto che obbliga i produttori ad indicare la presenza di solfiti nel caso in cui superino la concentrazione di 10 mg/L, principalmente a causa dei suoi effetti allergenici. L'analisi si basa su una titolazione iodimetrica del campione in due step, per determinare tre tipi di parametri, utilizzando per determinare il punto equivalente il canonico indicatore di ossido-riduzione delle titolazioni che coinvolgono una soluzione di iodio: la salda d'amido.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

- pipetta tarata capacità 20 mL, pipette graduate da 10 mL;
- buretta, beute capacità 250/300 mL;
- soluzione di Iodio (~0,01 N) a titolo noto;
- soluzione indicatrice salda d'amido;
- soluzione di H_2SO_4 al 10% (p/p);
- soluzione di NaOH 4 M;

NOTE DI SICUREZZA

- Utilizzare i DPI e indossare abiti adeguati per lavorare in laboratorio.
- Manipolare con cura i reagenti e smaltirli negli appositi contenitori a esperienza conclusa.
- Prestare particolare attenzione quando si utilizzano le soluzioni acide e caustiche.

PROCEDURA

- Prelevare un'aliquota di 20 ml di vino bianco, versandola quantitativamente in una beuta di capacità pari a 250/300 mL.
- Aggiungere 3 mL di soluzione di H_2SO_4 al 10% (p/p) e successivamente 2 mL di salda d'amido (tramite l'apposito contagocce fornito).
- Titolare l'aliquota con la soluzione 0,01 N di iodio, fino a viraggio dell'indicatore.
- Aggiungere nella stessa beuta 8 mL di soluzione di NaOH 4 M: si attendono 5 minuti, mescolando sovente, affinché la soda degradi tutta la sostanza organica; quindi si aggiungono altri 10 mL di acido solforico diluito.
- Si titola con la soluzione a titolo noto di iodio fino al viraggio dell'indicatore.
- Eseguire almeno tre repliche.

CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO

I solfiti sono espressi convenzionalmente come mg/L di SO₂ disciolta: l'aggiunta dell'anidride solforosa è in effetti il principale (anche se non l'unico) metodo per introdurre solfiti nei vini.

Si consideri la reazione di ossidazione dell'anidride solforosa da parte dello iodio, secondo la seguente reazione da bilanciare:



Dal volume di iodio (massa molare: 253,80 g/mol) a titolo esatto consumato nella titolazione, si calcolano i grammi che hanno reagito di anidride solforosa (massa molecolare: 64.066 g/mol) che si è liberata per trattamento con l'acido.

Si distinguono tre parametri: *SO₂ libera* (prima parte della titolazione), *SO₂ legata* (dopo la degradazione delle sostanze organiche con soda) e *SO₂ totale* (corrispondente al valore che determina l'obbligo o meno per il produttore di indicare la presenza di solfiti).

Fornire i risultati con la media aritmetica delle tre determinazioni e stilare una breve relazione sull'attività svolta, specificando se il fornitore è obbligato o meno (secondo normativa) a inserire nell'etichetta la dicitura inerente al contenuto di solfiti.

