2° SCRITTO 2019 - TECNOLOGIE CHIMICHE IND.LI – AN.CHIM.STRUM.–
INDIRIZZO CHIMICA E MATERIALI

a cura del Prof.A.Tonini (e altri) - www.andytonini.com

A)TESTO E RISOLUZIONE – B) RISOLUZIONE parte 4ANALISI del Prof.Calatozzolo (c/o EDISCO)

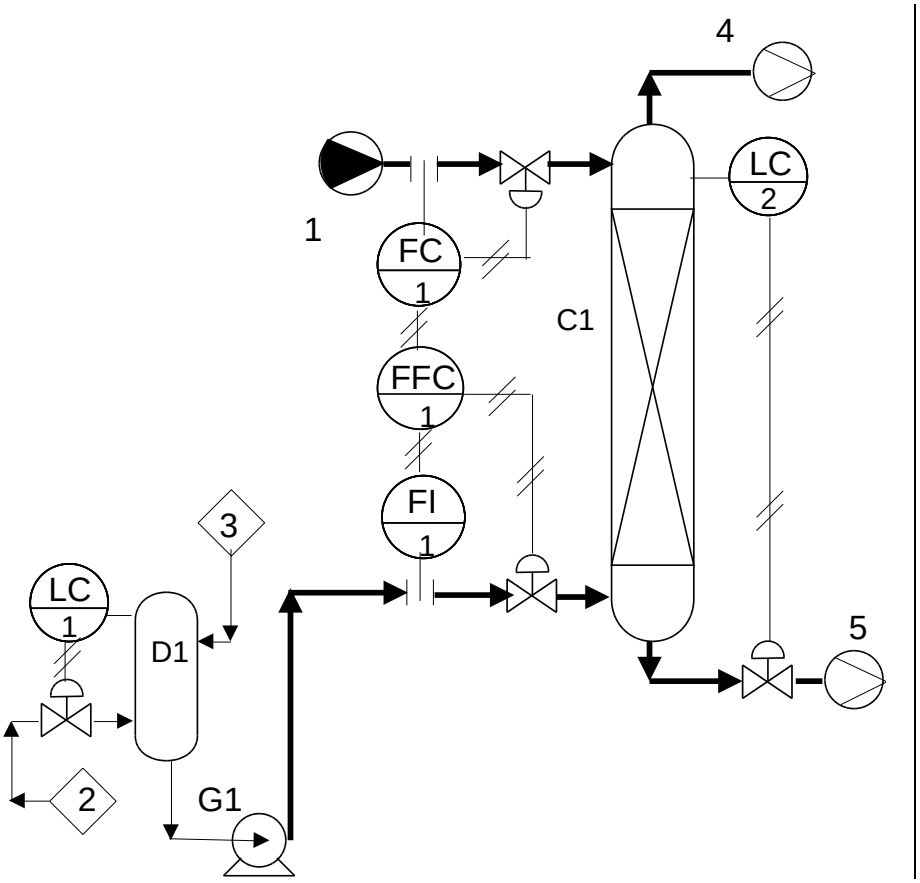
A) ***Il candidato svolga la prima parte della prova e due tra i quesiti proposti nella seconda parte.***

■ PARTE 1 – ENUNCIATO:

Nella lavorazione di un prodotto vegetale si ottiene il composto d'interesse in soluzione acquosa diluita. Tale composto presenta un punto d'ebollizione alquanto superiore a quello dell'acqua. Per recuperarlo dalla soluzione acquosa lo si estrae con un solvente selettivo.
Tale solvente ha una densità inferiore a quella della soluzione da estrarre e discioglie selettivamente il composto d'interesse. Inoltre, l'estrazione è condotta in modo che il solvente costituisca la fase dispersa.
La soluzione acquosa proviene direttamente dalla lavorazione precedente. Il solvente, recuperato in un'altra sezione dell'impianto, arriva in un serbatoio di processo, dove viene addizionato di solvente fresco per compensare le perdite, quindi è avviato all'estrazione. Dopo l'estrazione, che avviene a temperatura ambiente, il raffinato, costituito dalla soluzione acquosa esausta, va al trattamento dei reflui, mentre l'estratto procede per ulteriori lavorazioni.
Il candidato tracci lo schema di processo limitatamente alle operazioni di stoccaggio e di estrazione, completo delle apparecchiature accessorie (pompe, valvole, serbatoi, ecc.) e delle regolazioni automatiche principali rispettando, per quanto possibile, la normativa UNICHIM.
Il candidato, inoltre, individui le possibili tecniche analitiche adeguate a determinare il composto d'interesse, sia nell'alimentazione sia nell'estratto, sapendo che nella struttura di tale composto è presente un anello aromatico. Di una di tali tecniche descriva il principio teorico e l'applicazione al composto in oggetto.

RISOLUZIONE:

a) Estrazione liquido/liquido immiscibilità totale – disegno del processo
condizioni da rispettare: fase dispersa continua è la leggera – alimentazione pesante altobollente – estraz. a T ambiente – stoccaggi entrate e uscite -
b) Quesito tecniche analitiche per determinare un composto (contenente anello aromatico) in alimentazione e estratto: principi teorici dell'analisi e applicazione in oggetto.
A) SCHEMA DI PROCESSO ESTRAZIONE Liq/Liq IMMISCIBILITA' TOTALE



LEGENDA:

APPARECCHIATURE:
D1 SERBATOIO ALIMENTAZIONE
D2 SERBATOIO SOLVENTE
D3 SERBATOIO ESTRATTO
C1 COLONNA ESTRAZIONE A PIATTI

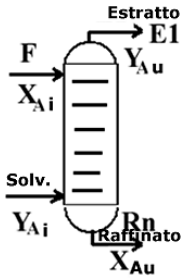
MATERIALI:
1 ALIMENTAZIONE
2 SOLVENTE FRESCO
3 SOLVENTE DI RICIRCOLO
4 SOLUZIONE ESTRATTO
5 SOLUZIONE RAFFINATO
CONTROLLI L/F/ –
FFC: CONTROLLO IN RAPPORTO

B) tecniche analitiche per determinare un composto (contenente anello aromatico):
per concentrazioni elevate spettrofotometro UV-VIS a circa 250 nm, monocromatore settato sul MAX di assorbimento della molecola;
per concentrazioni basse HPLC con detector UV-VIS a lunghezza d'onda variabile;

■ PARTE 2 –

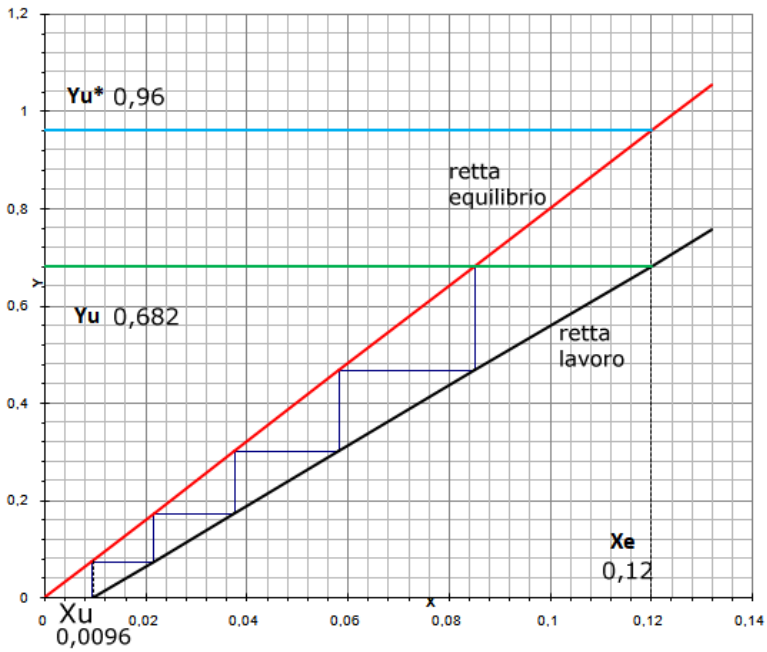
QUESITO 1 – ENUNCIATO:

La soluzione acquosa sottoposta ad estrazione nella prima parte presenta una concentrazione in rapporto tra il composto d'interesse e l'acqua di XF = 0,12, dove XF rappresenta il rapporto in massa tra il soluto da estrarre e l'acqua. Il solvente, che solubilizza selettivamente il composto d'interesse, è praticamente immiscibile con l'acqua e arriva all'estrazione praticamente privo del soluto. L'equilibrio di ripartizione è dato dalla retta Y = 8·X, dove Y rappresenta il rapporto in massa tra i il soluto e il solvente nell'estratto e X il rapporto in massa tra il soluto e l'acqua nel raffinato. Sapendo che si vuole recuperare il 92% del composto d'interesse presente nell'alimentazione e che si opera con il 71% del rapporto massimo tra acqua e solvente, si calcoli il numero di stadi teorici richiesti dall'operazione.



RISOLUZIONE: ESTRAZIONE LIQUIDO LIQUIDO immiscibilità totale –

DATI: alimentazione acqua/soluto con conc.in rapporto X_F=0,12 massa soluto/massa diluente;
si vuole recuperare il 92% di soluto entrante; solvente selettivo puro Yi=0;
relazione equilibrio di ripartizione soluto estratto-raffinato: **Y = 8 X**;
rapporto diluente/solvente operativo = 71% rapporto massimo; determinare il N°stadi.
entrate: alimentazione diluente(acqua)+soluto;
solvente puro;
uscite: Estratto(solv.+soluto)
Raffinato(diluente+soluto)
alimentazione: **X_F=Xi**=0,12;
condizione di recupero: 92% del soluto entrante;
nel raffinato quindi **Xu**= 0,12x(1- 0,92)= 0,0096;
solvente selettivo puro: **Yi**=0 ;
dalla relazione di equilibrio ricavo la condizione di pinch con estratto ideale: **Yu***= 8x0,12 = 0,96;
sul diagramma traccio la **retta di equilibrio** passante per [0;0] e [0,12;0,96];
bilanci di materia per estrazione:
[con Dil=diluente (acqua), S=solvente]
bilancio sul soluto: **Dil·Xi + S· Yi = Dil·Xu + S·Yu**;



dalla condizione operativa [71% del rapp.massimo, con Yu=Yu*] => $[\text{diluente/solv.}]_{op}$= (**Yu**-Yi)/(Xi-Xu)= 0,71$[\text{diluente/solv.}]_{max}$=0,71·(Yu*-Yi)/(Xi-Xu),
sostituendo i valori

⇨ ricavo **Yu= 0,682**

riporto i valori sul diagramma
traccio la **retta di lavoro** passante per [0,0096;0] e [0,12;0,682]
e con la costruzione grafica ricavo il N°stadi, cuspidi sulla retta di equilibrio, partendo dall'alto;

⇨ risultano **Ns≅ 5**.

QUESITO 2 – ENUNCIATO:

L'idrogeno potrebbe rappresentare un vettore energetico a ridotto impatto ambientale ma praticamente non esiste libero in natura. Il candidato descriva un processo produttivo attuale per tale importante prodotto evidenziando in particolar modo gli aspetti energetici.

RISOLUZIONE: – PRODUZIONE DI IDROGENO: PROCESSO PRODUTTIVO attuale e aspetti energetici –
[vedi anche altri documenti e tema esame 2005]

L'idrogeno non è presente sulla Terra, se non in quantità del tutto trascurabili, quindi non può essere una fonte energetica naturale. Riveste attualmente particolare interesse, invece, come vettore energetico, in quanto per combustione produce soltanto acqua. Al contrario, i combustibili fossili producono sostanze inquinanti, come ossidi d'azoto e biossido di zolfo, ed anidride carbonica (biossido di carbonio), tipico gas serra.

L'idrogeno può essere utilizzato in motori a combustione, sottostando alle tipiche limitazioni della trasformazione del calore in lavoro (2° principio della termodinamica), oppure nelle "fuel cell", le celle a combustibile, in cui l'energia chimica viene trasformata in energia elettrica. In condizioni di reversibilità, il "lavoro utile" della cella è dato dalla variazione di energia libera di Gibbs della reazione: $Wu = -\Delta G$.

Il problema è la produzione dell'idrogeno. Può essere facilmente ottenuto da fonti fossili, come frazioni petrolifere e carbone, o anche per elettrolisi dell'acqua, spostando così il problema sulla produzione di energia elettrica.

Partendo da metano (gas naturale), possibili reazioni sono:

► **steam reforming** $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$; $\Delta H>0$; $\Delta S>0$;

dal monossido di carbonio poi si ottiene altro idrogeno per reazione del gas d'acqua: $CO + H2O \rightarrow CO2 + H2$

con $\Delta H<0$; $\Delta S<0$; +catalizzatore;

complessivamente: $CH4 + 2\ H2O \rightarrow CO2 + 4\ H2$

► **ossidazione parziale** $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$; + conversione CO come precedente;

[vedi trattazione in documenti a parte]

Per questa via si ottiene solo lo spostamento delle problematiche ambientali da utilizzi diffusi, le auto, p.e., a siti produttivi in cui potrebbe essere più agevole controllare le emissioni.

Resta, notevole, il problema del trasporto e della distribuzione dell'idrogeno, gas difficilmente liquefacibile (p. eb. a 1 atm 20,3 K, -253 °C), molto infiammabile e a bassa massa molare.

Per ottenerlo da fonti rinnovabili, si può utilizzare l'energia elettrica ottenuta per via idroelettrica, eolica, ecc., ma la conversione energia elettrica → idrogeno → fuel cell → energia elettrica non è certo a rendimento unitario, pur restando il vantaggio della mobilità. Oppure si possono utilizzare processi biologici che in definitiva utilizzano l'energia solare, sia per produrre direttamente idrogeno in processi anaerobici, sia per produrre sostanze come l'etanolo che possono essere utilizzate direttamente nelle fuel cell. In quest'ultimo caso, la CO_2 prodotta non contribuisce all'incremento dei gas serra in quanto il carbonio in essa contenuto deriva da fotosintesi.

APPROFONDIMENTI REFORMING METANO/ALTRO A IDROGENO: vedi documenti nel sito

QUESITO 3 – ENUNCIATO:

per eseguire un'analisi delle acque secondo una data metodica, si prepara una soluzione standard a 5mg/l di tre sostanze A,B,C. Tale soluzione è analizzata in HPLC su colonna gel di silice, C18, eluente acqua/metanolo, rivelatore UV a 254nm. Si ottengono i seguenti risultati:

	tempo ritenzione (min)	ampiezza alla base del picco (min)	area del picco
A	8,03	0,32	1360
B	8,98	0,43	3250
C	19,05	0,58	3180

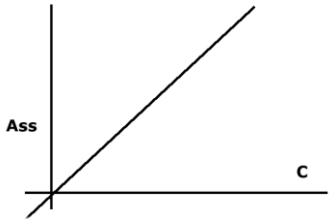
Calcolare la risoluzione tra i picchi e spiegare come potrebbe essere migliorata agendo sulla fase mobile.

250 ml del campione si estraggono con un opportuno solvente organico. L'estratto viene poi concentrato fino a 20,0ml ed analizzato in HPLC nelle stesse condizioni operative. Si ottiene un picco con t_R=9,00 min e area =3870. Indicare se si tratta del composto A,B, o C, calcolare la sua concentrazione approssimata nel campione in mg/l e descrivere una metodica per determinare la concentrazione in modo più accurato.

RISOLUZIONE:

1) R=(t2-t1)/(W1+W2)/2;
   [t: tempi di ritenzione dei picchi; W:ampiezze relative alla base]
   R_{AB} = (8,98-8,03)/(0,32+0,43)/2 = 2,53;
   R_{BC} = (19,05-8,98)/(0,43+0,58)/2 = 19,94;

2) [area picco standard = 5 mg/l; vol=20ml]
   conc.B in soluzione estratto =5x 3870/3250 = 5,95mg/l
   In 20 ml sono presenti 5,95 x 0,02 = 0,119 mg di composto inizialmente in 250ml;
   Conc.B in soluzione iniziale risulta: 0,119/0,250 = 0,476 mg/l



3) Curva di taratura in 3÷5 sol.
   Standard di conc di 1 a 20mg/l

N.B.: la risoluzione può essere migliorata o cambiando il rapp.tra i due solventi nell'eluente, o cambiando eluente, o applicando un gradiente.

QUESITO 4 – ENUNCIATO:
Nell'analisi strumentale si ottengono dei valori di grandezze fisiche tipiche della strumentazione specifica. Il candidato elenchi i metodi per ricavare la concentrazione dell'analita a partire da tali grandezze e ne descriva uno a sua scelta ipotizzando un'applicazione pratica.
RISOLUZIONE:
Esempi di metodiche di passaggio da risposta di an.strumentale alla concentrazione:
- Metodo della retta di taratura
- Metodo dello standard interno
- Metodo della Normalizzazione interna – con o senza fattore di risposta
- Metodo dell'aggiunta – semplice o multipla

Per la descrizione delle metodiche: VEDI TESTI AN.CHIMICA STRUMENTALE –
[INIZIO]

B) RISOLUZIONE QUESITO 4 -ANALISI - del Prof.Calatozzolo (c/o EDISCO)
I metodi che possono essere utilizzati per passare dalla risposta strumentale alla concentrazione dell'analita sono numerosi. Quelli impiegati più frequentemente sono:
Metodo della retta di taratura
Metodo dello standard interno
Metodo della Normalizzazione interna – con o senza fattore di risposta
Metodo dell'aggiunta – semplice o multipla
Il quesito richiede la descrizione di uno dei metodi elencati, con una applicazione pratica, elencata di seguito a titolo puramente esemplificativo:
Il **metodo della retta di taratura** consiste nella costruzione di una retta, effettuata determinando la risposta strumentale di una serie di soluzioni a concentrazione nota, crescente, dell'analita. Le soluzioni vengono preparate a partire da uno standard (che può essere, se necessario, preventivamente diluito): aliquote crescenti di soluzione vengono portate a volume in una serie di matracci.
Si prepara anche un bianco reagenti (cioè una soluzione che contenga tutti i reagenti ad eccezione dell'analita) e si legge la risposta strumentale relativa. Tale risposta andrà sottratta a quella delle soluzioni a concentrazione nota.
Si costruisce quindi la retta riportando in ordinate i valori della specifica variabile determinata (assorbanza per UV-vis, area del picco in GC etc.) ed in ascisse i valori della concentrazione degli standard.
Una volta costruita la retta questa potrà essere utilizzata per la determinazione della concentrazione dell'analita nel campione, operando graficamente per interpolazione, oppure ricavando l'equazione della retta e, da questa, ottenere il valore di concentrazione noto il valore della variabile misurata.
Esempio di applicazione: determinazione dell'azoto nitrico nelle acque potabili con spettrofotometria UV.
La determinazione viene effettuata costruendo una retta di taratura utilizzando una soluzione standard di N-NO3 preparata a partire da KNO3 in ambiente acido.
Sostanze organiche eventualmente presenti possono rappresentare una interferenza indesiderata, vengono quindi effettuate due letture a lunghezza d'onda diversa: una a 220 nm, dove si ha l'assorbimento sia dei nitrati sia delle eventuali sostanze organiche, e una a 275 nm, dove assorbono solo le sostanze organiche.
Con una formula empirica si determina quindi l'assorbanza netta, ma va evidenziato che il metodo è applicabile solo a campioni con un contenuto molto basso di sostanze organiche (come appunto le acque potabili).
Il **metodo dello standard interno** rappresenta una variante migliorativa del precedente: le soluzioni standard, e il campione, vengono preparate aggiungendo in ciascuna anche una quantità, uguale per tutte, di una sostanza che non sia presente nel campione, non interagisca con i componenti della soluzione e che dia un segnale vicino, ma ben distinto, da quello dello standard.

La retta sarà in questo caso costruita riportando in ordinate il rapporto tra il valore della specifica variabile relativo allo standard e quello relativo allo standard interno.
Tale metodo viene utilizzato soprattutto in GC, in cui la scarsa riproducibilità dell'iniezione può rappresentare un problema: in caso di iniezione non riproducibile l'errore compiuto influirà su entrambi i valori della variabile specifica, lasciando inalterato il rapporto.
Esempio di applicazione: determinazione gascromatografica di una miscela di alcoli.
Il cromatogramma della miscela in esame viene confrontato con quello di una miscela di alcoli a composizione nota. Si attribuiscono i picchi sulla base dei tempi di ritenzione e si individua l'alcol sicuramente non presente nella miscela in esame. Tale alcol viene utilizzato come standard interno(IS). Si preparano quindi le soluzioni per la costruzione della retta di taratura: alle soluzioni a concentrazione crescente degli alcol viene aggiunto un volume, uguale per tutte, dell'alcol individuato come IS.
Le soluzioni possono contenere tutti gli alcol in esame, in modo da ottenere le rette relative a ciascuno di essi. Si determinano quindi le aree dei picchi e, in ordinate, si riportano i valori dei rapporti tra queste e le aree del picco relativo all'IS. In ascisse viene riportato il rapporto tra le masse degli alcol e dello standard interno.
Il campione viene addizionato di una data quantità di IS ed iniettato nelle stesse condizioni degli standard. Dal rapporto tra le aree dei picchi e quelle di IS si ricava quindi il rapporto in massa tra i singoli alcol e lo standard, da cui, tramite la retta di taratura, può essere determinata la concentrazione, noto il volume iniziale del campione.
Il metodo della **normalizzazione interna** può essere utilizzato in GC e in HPLC e consiste nel porre uguale a 100 il totale delle aree di tutti i picchi presenti nel cromatogramma. La percentuale dei diversi componenti viene quindi determinata con la formula:

$$\%C_i = \frac{S_i}{S_{tot}} \cdot 100$$

dove $\%C_i$ = percentuale del componente i-esimo
S_i = area del picco del componente i-esimo
S_{tot} = area totale dei picchi

Condizione necessaria per l'applicazione del metodo, è che tutte le sostanze presenti nella miscela siano presenti nel cromatogramma. In pratica questo metodo viene utilizzato quasi esclusivamente per la determinazione gascromatografica degli esteri metilici degli acidi grassi alimentari.
Il metodo è così applicabile solo se la risposta strumentale è la medesima nei confronti di tutti i componenti, in caso contrario è necessario inserire un fattore di correzione (o fattore di risposta), che tenga conto appunto di questo fatto.
Per determinare i fattori di risposta si registra il cromatogramma di una miscela a composizione nota, come descritto nell'esempio di seguito.
Esempio di applicazione: determinazione della percentuale di 3 alcoli in miscela.
Si prepara una soluzione 1:1:1 dei tre alcoli e se ne registra il cromatogramma. Si individua l'alcol da usare come riferimento per il calcolo del fattore di risposta, che spesso è quello che fornisce il picco con area maggiore. I singoli fattori di risposta vengono determinati con la formula:

$$f_s a = \frac{Sr}{Sa}$$

dove $f_s a$ = fattore di risposta del componente A
Sr = area del picco di riferimento
Sa = area del picco del componente A

Si registra quindi il cromatogramma della miscela in esame e si calcolano tutte le aree corrette con i fattori di risposta, utilizzando la relazione: Scorrettaa = Sa . fsa
Si determina la somma di tutte le aree corrette e le singole percentuali sono determinate con la formula:

$$\%A = \frac{S_{corretta}a}{S_{corretta}tot} \cdot 100$$

Il **metodo dell'aggiunta** viene applicato in caso di matrici complesse, per eliminare le interferenzedovute ai vari componenti. In questo caso le soluzioni per la costruzione della retta vengono preparati inserendo in ciascuno una uguale volume di campione. A ciascuna soluzione si aggiungono poi aliquote note, e diverse per tutti, dello standard corrispondente all'analita. Ciascuna soluzione conterrà alla fine una quantità totale di analita derivante da due contributi: uno incognito, ma uguale per tutti, e uno noto, crescente. Disegnando la retta riportando i valori relativi agli standard, questa non passerà per l'origine degli assi. L'intercetta negativa sull'asse x rappresenterà la concentrazione incognita dell'analita nella soluzione diluita.
Esempio di applicazione: determinazione del rame nel vino mediante AA.
Si preparano 5 matracci contenenti ciascuno un uguale volume di vino. In ciascun matraccio viene quindi aggiunta una aliquota crescente di soluzione standard di rame. Si porta a volume e si registra l'assorbanza delle soluzioni.

Si costruisce la retta riportando in ordinate l'assorbanza ed in ascisse la concentrazione delle soluzioni relative al solo standard aggiunto. L'intercetta negativa su x rappresenta la concentrazione del rame nella soluzione diluita presente prima delle aggiunte, da cui è possibile risalire alla concentrazione nel vino utilizzando la seguente relazione

[INIZIO]