

# BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

## BIOANALYSES ET CONTRÔLES

### ÉPREUVE E2 - MATHÉMATIQUES ET SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

#### SOUS-ÉPREUVE U22 - SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

**SESSION 2024**

Durée : 2 heures

Coefficient : 3

#### **Matériel autorisé :**

L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.

L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collège » est autorisé.

La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante de l'appréciation des copies.

S'il apparaît au candidat qu'une donnée est manquante ou erronée, il pourra formuler toutes les hypothèses qu'il jugera nécessaires pour résoudre les questions posées. Il justifiera, alors, clairement et précisément, ces hypothèses.

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Le sujet se compose de 9 pages, numérotées de 1/9 à 9/9.

<b>BTS BIOANALYSES ET CONTROLES</b>	Session 2024
U22 – Sciences Physiques et Chimiques	Code : 24BAE2PC

## **Le sujet traite de la valorisation d'un sous-produit de l'oléiculture et de l'analyse physico-chimique d'une huile d'olive.**

**Il est composé de quatre parties indépendantes.**

**Des scientifiques étudient les utilisations potentielles des déchets produits par les producteurs d'huile d'olive pour diminuer les pollutions potentielles tout en garantissant de nouvelles retombées économiques grâce à la valorisation de ces sous-produits.**

Le noyau d'olive est un matériau lignocellulosique principalement composé de cellulose (20,9 %), d'hémicellulose (26 %) et de lignine (35,6 %).

La forte concentration de pentoses présents dans le noyau d'olive, principalement le xylose (sucre le plus abondant dans la fraction hémicellulosique), en fait un sous-produit à fort potentiel d'utilisation pour l'obtention de furfural, composé présentant un grand intérêt. En effet, le département de l'Énergie des États-Unis l'a identifié comme l'un des 30 principaux produits chimiques pouvant être fabriqués à partir de la biomasse. Certaines de ses utilisations les plus fréquentes sont dans la synthèse d'une grande variété de composés chimiques qui sont utilisés dans le raffinage du pétrole, la production de plastiques, les industries pharmaceutiques, alimentaires et agricoles.

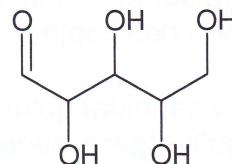
*Adaptation d'un extrait de "Microwave-assisted production of furfural from the hemicellulosic fraction of olive stones", Process Safety and Environmental Protection, Volume 152, 2021, Pages 630-640, de Carmen Padilla-Rascón, Juan Miguel Romero-García, Encarnación Ruiz, Inmaculada Romero, Eulogio Castro*

### **A- Utilisation de sous-produits de la production d'huile d'olive (11,5 points)**

**Données :**

Élément chimique	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8

**Le xylose**

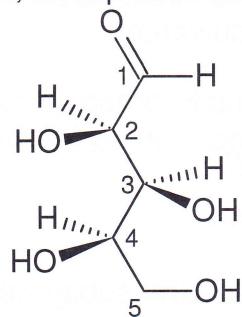


La formule topologique du xylose est représentée ci-contre :

**Q.1.** Recopier, sur la copie, la formule topologique du xylose représentée ci-dessus, entourer les groupes caractéristiques présents dans cette molécule et les nommer.

**Q.2.** Indiquer par un astérisque (\*) sur la formule topologique recopiée en question 1, la position de chaque atome de carbone asymétrique, en justifiant la réponse.

La formule chimique du D-(+)-xylose est donnée, ci-dessous, en représentation de Cram.



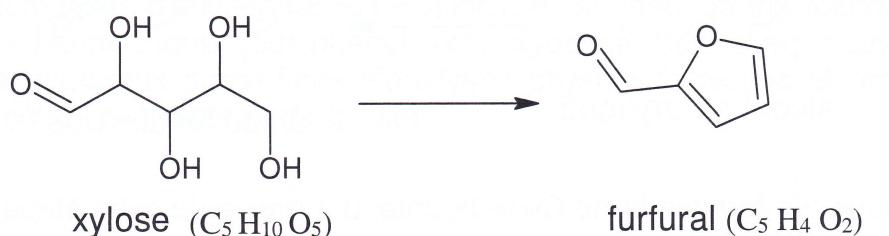
Les atomes de carbone sont numérotés de 1 à 5 :

**Q.3.** Préciser, en justifiant, la configuration absolue (R ou S) du carbone 4 du D-(+)-xylose.

**Q.4.** Identifier, en justifiant, le caractère lévogyre ou dextrogyre de la molécule de D-(+)-xylose.

### Réaction de déshydratation du xylose en furfural

La réaction de déshydratation du xylose en furfural peut être réalisée par chauffage micro-onde. Elle est représentée, de façon incomplète, par l'équation (1) ci-dessous :



### **Équation (1)**

**Q.5.** Sur la copie, recopier, compléter et ajuster l'écriture de l'équation (1), à l'aide des formules brutes.

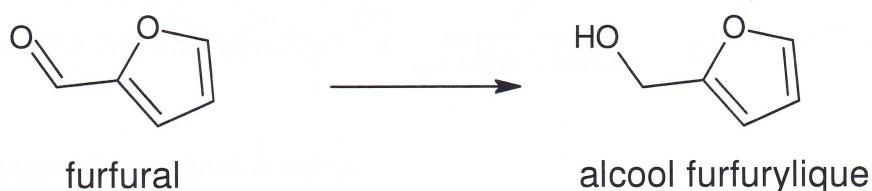
**Q.6.** Identifier le type de réaction de cette déshydratation, en choisissant parmi les termes suivants :

## Addition - Substitution - Élimination

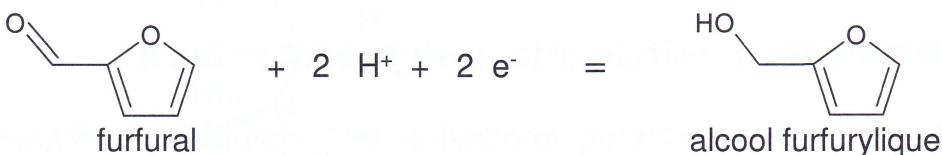
**Le furfural peut être transformé en alcool furfurylique**

L'alcool furfurylique est une molécule qui a une multitude d'utilisations. Elle peut, par exemple, être utilisée comme solvant, comme produit de base pour des résines, pour des colles, et pour la synthèse organique. (*d'après Wikipédia*)

La transformation du furfural en alcool furfurylique peut être écrite de la façon suivante :



Ces deux espèces constituent un couple oxydant-réducteur, dont la demi-équation électronique est la suivante :



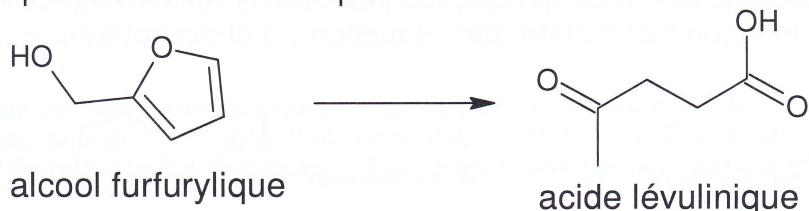
**Q.7.** Indiquer si le furfural subit une oxydation ou une réduction lors de sa transformation en alcool furfurylique.

**Q.8.** Préciser, en justifiant, la classe de la fonction alcool de l'alcool furfurylique.

L'alcool furfurylique peut être transformé en gamma-valérolactone

Une succession de plusieurs étapes permet de transformer l'alcool furfurylique en gamma-valérolactone ( $\gamma$ -valérolactone).

La première étape produit l'acide lévulinique :



L'acide lévulinique, de formule brute C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, obtenu à l'issue de cette étape, peut être qualifié d'acide au sens de Brönsted.

**Q.9.** Définir ce qu'est un acide au sens de Brönsted.

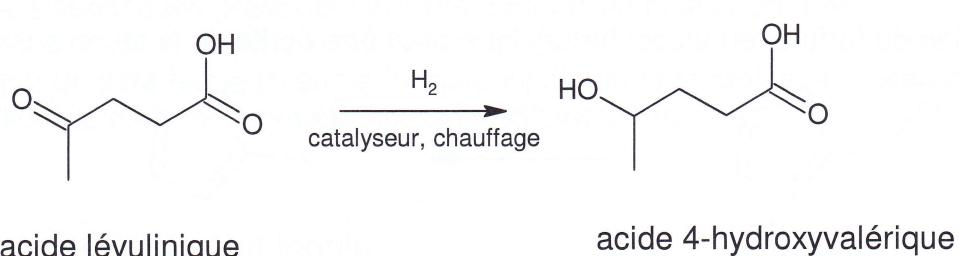
**Q.10.** Écrire la formule chimique de la base conjuguée de l'acide lévulinique.

Le  $pK_a$  du couple acide/base auquel appartient l'acide lévulinique a pour valeur 4,6 à 25 °C.

**Q.11.** Représenter le diagramme de prédominance de ce couple.

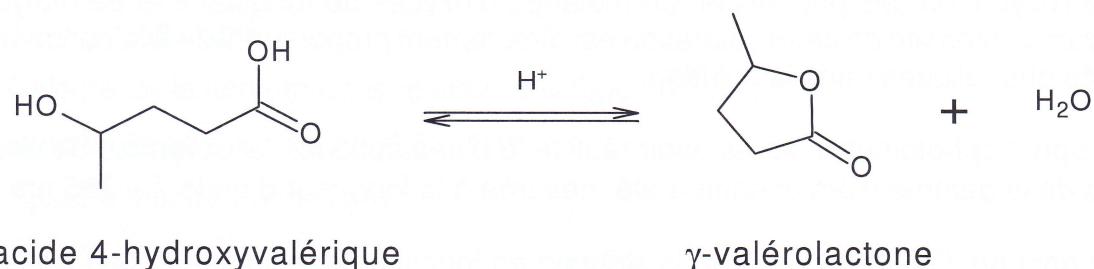
**Q.12.** Indiquer, en justifiant, l'espèce prédominante de ce couple dans une solution de  $pH = 6,0$ .

L'étape suivante produit l'acide 4-hydroxyvalérique :



**Q.13.** Donner le nom, en nomenclature systématique (règles de la nomenclature IUPAC), de l'acide 4-hydroxyvalérique.

L'acide 4-hydroxyvalérique comporte les fonctions alcool et acide carboxylique. En milieu acide, cette molécule subit une réaction intramoléculaire conduisant à une cyclisation, selon la réaction :



**Q.14.** Recopier, sur la copie, la formule topologique de la  $\gamma$ -valérolactone représentée ci-dessus, entourer le groupe caractéristique présent dans cette molécule et nommer la famille fonctionnelle (ou fonction organique) associée.

**Q.15.** Préciser le rôle des ions  $H^+$  lors de cette réaction.

L'huile d'olive est composée d'environ 98 % de lipides, notamment de triglycérides, et de 2 % de composés divers, parmi lesquels des phénols (antioxydants). Pour chaque catégorie d'huile d'olive, il existe de nombreux paramètres d'analyses physico-chimiques et organoleptiques regroupés en paramètres de pureté et de qualité.

## B- Analyse des composés phénoliques (10,5 points)

Cette partie porte sur l'analyse des composés phénoliques dans un échantillon d'une huile d'olive italienne, noté E1.

La détermination de la teneur en composés phénoliques des huiles d'olive fait partie du cahier des charges des huiles italiennes de Dénomination d'Origine Protégée (DOP) avec une teneur en composés phénoliques qui doit être comprise entre 200 et 600 mg équivalents d'acide gallique par litre d'huile d'olive.

### Données :

- Couleurs complémentaires (longueurs d'onde des rayonnements correspondants) :  
Rouge (750 nm) / Cyan (vert-bleu) (500 nm)  
Vert (540 nm) / Magenta (400 nm)  
Bleu (480 nm) / Jaune (580 nm)
- Masse molaire de l'acide gallique :  $M = 170,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Dosage par étalonnage des composés phénoliques

La concentration en composés phénoliques présents dans l'échantillon E1 d'huile d'olive est déterminée en utilisant une gamme d'étalonnage réalisée à l'aide de l'acide gallique pris comme composé phénolique de référence.

Le réactif employé est un mélange de phosphomolybdate et de tungstate de sodium qui est réduit lors de l'oxydation des phénols en un mélange d'oxydes de tungstène et de molybdène de couleur cyan. L'intensité de cette coloration est directement proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans la solution.

À l'aide d'un spectrophotomètre, après avoir réalisé le blanc optique, l'absorbance de chacune des solutions de la gamme d'étalonnage a été mesurée à la longueur d'onde  $\lambda = 765 \text{ nm}$ .

Les résultats donnant l'absorbance  $A$  de la solution en fonction de la concentration  $C$  en acide gallique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

$C \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,30 \times 10^{-3}$	$0,60 \times 10^{-3}$	$0,90 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$
$A$	0,15	0,32	0,50	0,64	0,80	0,98	1,12

**Q.16.** Justifier la valeur de la longueur d'onde de travail.

**Q.17.** Exprimer la loi de Beer-Lambert en précisant pour chaque grandeur son nom et son unité dans un système cohérent.

**Q.18.** Montrer, soit à partir d'une régression linéaire dont toutes les caractéristiques seront précisées sur la copie, soit en utilisant la feuille de papier millimétré, que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.

*La feuille de papier millimétré sera à rendre avec la copie si elle est utilisée.*

La mesure de l'absorbance de l'échantillon donne la valeur  $A = 1,00$ .

**Q.19.** Déterminer, par un calcul approprié, la concentration en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en composés phénoliques de l'échantillon.

**Q.20.** Justifier, à partir d'un calcul approprié, que la concentration en composés phénoliques de cette huile d'olive italienne vérifie les normes imposées pour obtenir le label Dénomination d'Origine Protégée (DOP).

## C- Mesure de radioactivité d'un échantillon d'huile d'olive par spectrométrie gamma (8,5 points)

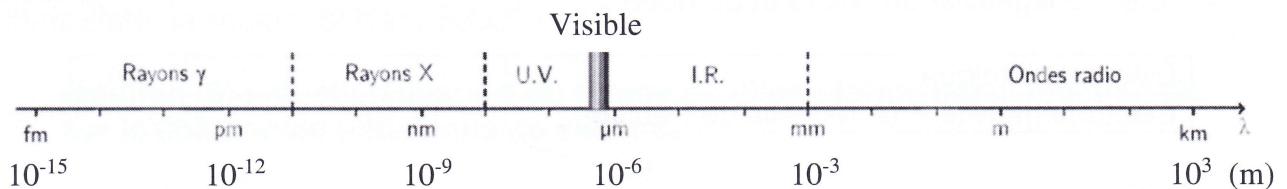
Cette partie porte sur la mesure de radioactivité par spectrométrie gamma dans l'échantillon d'huile d'olive E1. Il s'agit de comparer l'activité du potassium 40 présent dans cet échantillon aux normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). L'activité du potassium 40 doit être strictement inférieure à  $1800 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

BTS BIOANALYSES ET CONTROLES	Session 2024
U22 – Sciences Physiques et Chimiques	Code : 24BAE2PC

## Données :

Noyau ou particule	électron	positon	Potassium 39	Potassium 40	Argon	Calcium
Symbol	${}_{-1}^0 e$	${}_{1}^0 e$	${}_{19}^{39} K$	${}_{19}^{40} K$	${}_{18}^{40} Ar$	${}_{20}^{40} Ca$

- $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$
- Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante de Planck :  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Spectre électromagnétique :



## Désintégration du Potassium 40

Le potassium 40 est un isotope radioactif naturel de l'élément potassium.

**Q.21.** Donner la définition du terme isotope.

**Q.22.** Écrire, en précisant les lois utilisées, l'équation de désintégration du potassium 40 sachant qu'il subit une désintégration de type  $\beta^-$ .

## Spectrométrie gamma

La spectrométrie gamma est une technique d'analyse très précise dont l'objet est d'identifier et de quantifier les radioéléments naturels et/ou artificiels émetteurs de rayonnement gamma présents dans un échantillon, afin d'en contrôler la non contamination radioactive.

Lors de la désintégration  $\beta^-$  du potassium 40 présent dans l'huile d'olive, le noyau fils est très souvent obtenu dans un état excité. Il libère alors ce surplus d'énergie sous la forme d'un rayonnement gamma. L'échantillon d'huile d'olive E1 peut ainsi être analysé par spectrométrie gamma.

Après avoir étalonné le spectromètre à l'aide de sources radioactives de référence, on analyse un volume  $V = 450 \text{ mL}$  d'échantillon E1. L'énergie mesurée vaut  $E = 1460,83 \text{ keV}$ .

**Q.23.** Déterminer la valeur de l'énergie  $E$  en J.

**Q.24.** Montrer que la longueur d'onde  $\lambda$  correspondant vaut  $\lambda = 8,50 \times 10^{-13} \text{ m}$ .

**Q.25.** Vérifier, en justifiant, le type de rayonnement émis par l'échantillon.

L'activité du volume  $V = 450 \text{ mL}$  de l'échantillon E1 vaut  $1,89 \text{ Bq}$ .

**Q.26.** Préciser, en justifiant la réponse, si la valeur de l'activité de l'échantillon E1 est conforme aux normes exigées par l'OMS.

## D- Indice d'iode d'une huile (9,5 points)

### Données :

- Électronégativité du chlore et de l'iode :

Élément chimique	$\mathcal{C}\ell$	$I$
Électronégativité E.N. (échelle de Pauling)	3,16	2,66

Les huiles végétales sont principalement constituées de molécules organiques qui sont des triglycérides (c'est-à-dire des triesters d'acide gras et du glycérol). Les acides gras sont des acides organiques qui possèdent un groupe carboxyle et une chaîne qui contient entre 4 et 30 atomes de carbone en général.

L'indice d'iode  $I_{iode}$  d'une huile ou d'une graisse est la masse de diiode ( $I_2$ ), exprimée en grammes, capable de se fixer sur les liaisons doubles des acides gras contenus dans cent grammes de cette matière grasse. Il ne possède pas d'unité.

D'après le Codex Alimentarius (CODEX STAN 33-1981 amendé en 2013), l'indice d'iode d'une huile d'olive vierge est compris entre 75 et 94.

Expérimentalement, il peut être déterminé par la méthode de Wijs, en suivant les différentes étapes détaillées ci-après :

- **Étape 1** : les liaisons doubles contenues dans l'huile réagissent avec le réactif de Wijs introduit précisément et en excès. Le réactif de Wijs est une solution de monochlorure d'iode  $IC\ell$ . Ce composé réagit en même quantité de matière que le diiode  $I_2$  mais est plus réactif que ce dernier.  $IC\ell$  se fixe sur les liaisons doubles selon la réaction (1) :



Pour cela, dans un erlenmeyer bien sec, une masse  $m = 0,2105 \text{ g}$  d'huile d'olive est pesée précisément.

**Q.27.** Montrer, d'après les données et en représentant les charges partielles sur la formule de la molécule, que le monochlorure d'iode  $IC\ell$  est polaire. Justifier le caractère électrophile de l'iode dans cette molécule.

**Q.28.** Indiquer, en justifiant, le type de la réaction (1), en choisissant parmi les quatre propositions suivantes :

*addition nucléophile / addition électrophile / substitution nucléophile / substitution électrophile*

- **Étape 2** : l'excès d' $I\text{Cl}$  réagit avec des ions iodure  $\text{I}^-$  en fort excès pour produire du diiode  $\text{I}_2$  selon la réaction (2) :



**Q.29.** Préciser pourquoi il est important que  $\text{ICl}$  soit en excès par rapport aux liaisons doubles.

- **Étape 3** : le diiode formé par la réaction (2) est dosé par titrage par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

**réaction (3) : réaction support du titrage du diiode formé par la réaction (2), par la solution de thiosulfate de sodium.**

Pour cela, la solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_{thio} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est versée à la burette. On verse la solution de thiosulfate jusqu'à décoloration complète du mélange réactionnel. Le volume de solution versé à l'équivalence est  $V_E = 7,20 \text{ mL}$ .

Les couples oxydant-réducteur mis en jeu dans l'étape 3 sont :  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

**Q.30.** Montrer que l'équation de la réaction support du titrage s'écrit :



Dans un autre erlenmeyer bien sec, un "témoin" sans huile d'olive est réalisé dans les mêmes conditions.

Avec ce "témoin", le volume de solution versé à l'équivalence est :  $V_{\text{témoin}} = 21,85 \text{ mL}$ .

**Q.31.** Exprimer la quantité de matière de diiode  $n(\text{I}_2)$  titrée par la réaction (3) lors de l'essai avec l'huile d'olive, en fonction de la concentration  $C_{thio}$  et du volume  $V_E$ .

On en déduit l'expression de l'indice d'iode, que l'on admettra :

$$I_{\text{iode}} = 12,69 \times \frac{C_{thio} \times (V_{\text{témoin}} - V_E)}{m}$$

avec la concentration  $C_{thio}$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , les volumes en mL et la masse  $m$  d'huile d'olive en g.

**Q.32.** Calculer l'indice d'iode  $I_{\text{iode}}$  de l'huile d'olive étudiée.

**Q.33.** Préciser si la valeur d'indice d'iode obtenu pour cette huile est conforme à celle d'une huile d'olive vierge.

BTS BIOANALYSES ET CONTROLES	Session 2024
U22 – Sciences Physiques et Chimiques	Code : 24BAE2PC Page : 9/9