

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR PILOTAGE DE PROCÉDÉS

ÉPREUVE PONCTUELLE U32 PHYSIQUE-CHIMIE

SESSION 2023

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 collègue », est autorisé.

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

Le sujet se compose de 11 pages, numérotées de 1 sur 11 à 11 sur 11.

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

CE SUJET COMPORTE TROIS PARTIES **INDÉPENDANTES** :

PRÉSENTATION GLOBALE DU SUJET	page 2
PARTIE 1	pages 3 à 4
PARTIE 2	page 5
PARTIE 3	page 6
Documents 1 à 8	pages 7 à 10
ANNEXE – À RENDRE AVEC LA COPIE	page 11

Présentation globale du sujet

L'industrie papetière désigne les entreprises qui travaillent dans la fabrication de papier à partir du bois ou d'autres fibres, pour leur transformation en pâte à papier. En 2017, la production mondiale de cette industrie se situait à près de 420 millions de tonnes de papiers et cartons.

La France, avec ses 85 usines, produit plus de huit millions de tonnes de papier.

Sources : Statista et Bureau international du travail

Les études proposées ont pour cadre une usine papetière qui produit du papier d'emballage et du papier à usages graphiques.

Elles concernent différentes étapes de la chaîne de production : le blanchiment de la pâte, le couchage.

Les domaines abordés dans les trois différentes parties sont les suivants :

- contrôle du taux de lignine contenue dans une pâte à papier ;
- blanchiment de la pâte à papier : titrage de l'agent de blanchiment ;
- mesure de la viscosité du mélange eau-amidon utilisé lors de l'opération de couchage du papier.

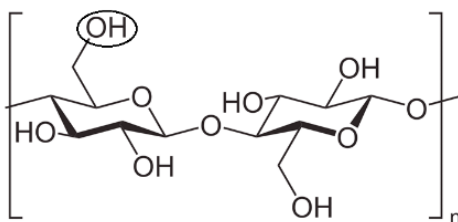
PARTIE 1 - Cellulose et taux de lignine dans la pâte à papier
(7 points)

Les informations nécessaires sont placées dans les **documents 1 à 3**.

La pâte à papier est composée de cellulose extraite de bois, principale matière première.

Q-1. La cellulose est un biopolymère. Expliciter ce terme.

La représentation d'une molécule de cellulose est donnée ci-dessous.



Q-2. Nommer le groupe caractéristique entouré sur la représentation.

Les molécules de cellulose peuvent se lier entre elles en formant des liaisons intermoléculaires, notamment des liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la pâte à papier.

Q-3. Représenter schématiquement une liaison hydrogène entre deux groupements -OH.

La fabrication d'une pâte à papier de qualité nécessite d'isoler la cellulose des autres constituants du bois. En effet, le bois contient 20 à 30 % de lignine, responsable du phénomène de jaunissement et de dégradation du papier.

Les papiers dits « papiers permanents », recommandés pour les documents d'archives, doivent par exemple contenir moins de 1 % de lignine soluble et insoluble.

La lignine Klason se définit comme étant la lignine acido-insoluble dans un bois ou une pâte. Elle est mesurée selon la norme TAPPI T222 om-02. Cette méthode est fondée sur une hydrolyse acide, permettant de dégrader puis d'éliminer la cellulose. Il suffit alors de mesurer la masse de la lignine restante.

Un échantillon de pâte à papier est prélevé avant le passage en tête de caisse et on réalise au laboratoire le dosage de la lignine Klason.

Le mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose est donné dans le **document 1**.

Q-4. Sur l'annexe à rendre avec la copie, compléter les deux premières étapes de ce mécanisme, en rajoutant les flèches courbes ainsi que les doublets non liants intervenant dans le mécanisme.

La solution d'acide sulfurique à 72 % (en masse) a une densité de valeur 1,63.

Q-5. Déterminer, en détaillant les calculs, la valeur de la concentration en quantité de matière ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en ions hydronium H_3O^+ . Commenter la valeur obtenue.

Q-6. Pour effectuer le dosage, une dilution est nécessaire. Préciser les précautions à prendre lors de cette manipulation.

Les mesures de masses ont été réalisées avec une balance de résolution 0,001 g.

Les valeurs lues sur la balance sont données ci-dessous :

$$w = 1,005 \text{ g}$$

$$m_1 = 0,349 \text{ g}$$

$$m_2 = 0,336 \text{ g}$$

Q-7. Calculer la valeur du taux de lignine puis donner un encadrement de celle-ci sachant que la valeur de l'incertitude relative est de 4 %.

Q-8. Conclure sur la possibilité que la pâte à papier analysée puisse être utilisée pour obtenir un papier bénéficiant de l'appellation « papier permanent ».

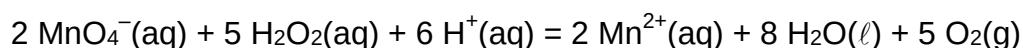
PARTIE 2 - Titrage de l'eau oxygénée utilisée lors de l'opération de blanchiment (6,5 points)

Les informations nécessaires sont placées dans les **documents 4 à 6**.

Il existe différents moyens pour blanchir les pâtes à papier. La méthode au peroxyde d'hydrogène, très répandue, permet d'atteindre de hauts niveaux de blancheur.

On appelle eau oxygénée une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, de formule chimique H_2O_2 . En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène se décompose à forte température ainsi qu'en présence de contaminants tels que certains ions métalliques. La concentration de l'eau oxygénée peut donc diminuer dans le temps.

En bout de chaîne de production, on constate que la blancheur du papier n'est pas satisfaisante. Dans ce cas, il convient de vérifier d'abord la concentration de l'eau oxygénée utilisée. Pour cela, on effectue un titrage volumétrique par une solution de permanganate de potassium. On donne l'équation de la réaction support du titrage :



Q-9. En s'appuyant sur les données fournies dans le **document 4**, justifier qualitativement la possibilité de réaliser un tel titrage.

Q-10. Établir les demi-équations électroniques des couples mis en jeu, puis retrouver la réaction support du titrage.

Q-11. Donner la relation entre les quantités de matière à l'équivalence.

Le cahier des charges fixe la valeur de la concentration de l'eau oxygénée à $(18,0 \pm 0,2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q-12. Établir un protocole expérimental de titrage volumétrique par une solution de permanganate de potassium de concentration égale à $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On précisera la verrerie à utiliser et les consignes de sécurité. Des éléments quantitatifs sont attendus dans la réponse : volume de la verrerie jaugée utilisée, facteur de dilution, etc.

Il incombe au candidat de passer le temps nécessaire à l'élaboration de la réponse à la question précédente. La qualité de la rédaction et la rigueur des calculs seront valorisés ainsi que les prises d'initiative même si elles n'aboutissent pas. Il convient que celles-ci apparaissent sur la copie.

Le titrage effectué sur l'eau oxygénée utilisée a permis de déterminer la valeur de sa concentration : elle est de $17,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q-13. Indiquer si le manque de blancheur du papier observé peut être dû à une dégradation de l'eau oxygénée analysée.

**PARTIE 3 - Mesure de la valeur de la viscosité du mélange eau-amidon
utilisé pour le couchage du papier
(6,5 points)**

Les informations nécessaires sont placées à la fin du sujet dans les **documents 7 et 8**.

Le procédé de couchage de surfaces permet d'obtenir les caractéristiques mécaniques nécessaires des papiers d'emballages. Ce procédé nécessite le dépôt d'une couche d'amidon produite sur le site industriel par cuisson enzymatique d'un mélange d'amidon en poudre et d'eau. Il en résulte un liquide dont la viscosité dépend du degré de dégradation des longues molécules d'amidon.

La mesure de la viscosité du mélange obtenu doit être effectuée afin de vérifier que sa valeur se situe dans l'intervalle spécifié dans le cahier des charges : [30-300] mPa.s. Cette mesure est réalisée avec un viscosimètre à capillaire de type Ubbelohde que l'on doit étalonner au préalable à l'aide d'une solution titrée eau/glycérol.

Lors de l'étalonnage à l'aide de la solution eau/glycérol, on mesure un temps d'écoulement $\Delta t_{\text{eau/gly}}$ égal à 170,8 s.

Q-14. Calculer la valeur de la constante d'étalonnage, K , du viscosimètre et déterminer son unité.

Q-15. Calculer la valeur du débit volumique pendant l'écoulement lors de l'étalonnage et vérifier que celle de la vitesse moyenne du liquide s'écoulant dans le tube capillaire est $5,0 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Q-16. Calculer la valeur du nombre de Reynolds de l'écoulement dans le capillaire, puis conclure quant à la validité de l'étalonnage.

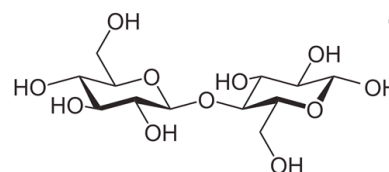
Lors de la fabrication du mélange eau-amidon, les mesures de la masse volumique ρ_a et du temps d'écoulement Δt_a sont respectivement $1\,100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et 156,3 s.

Q-17. Préciser si le mélange fabriqué est conforme au cahier des charges.

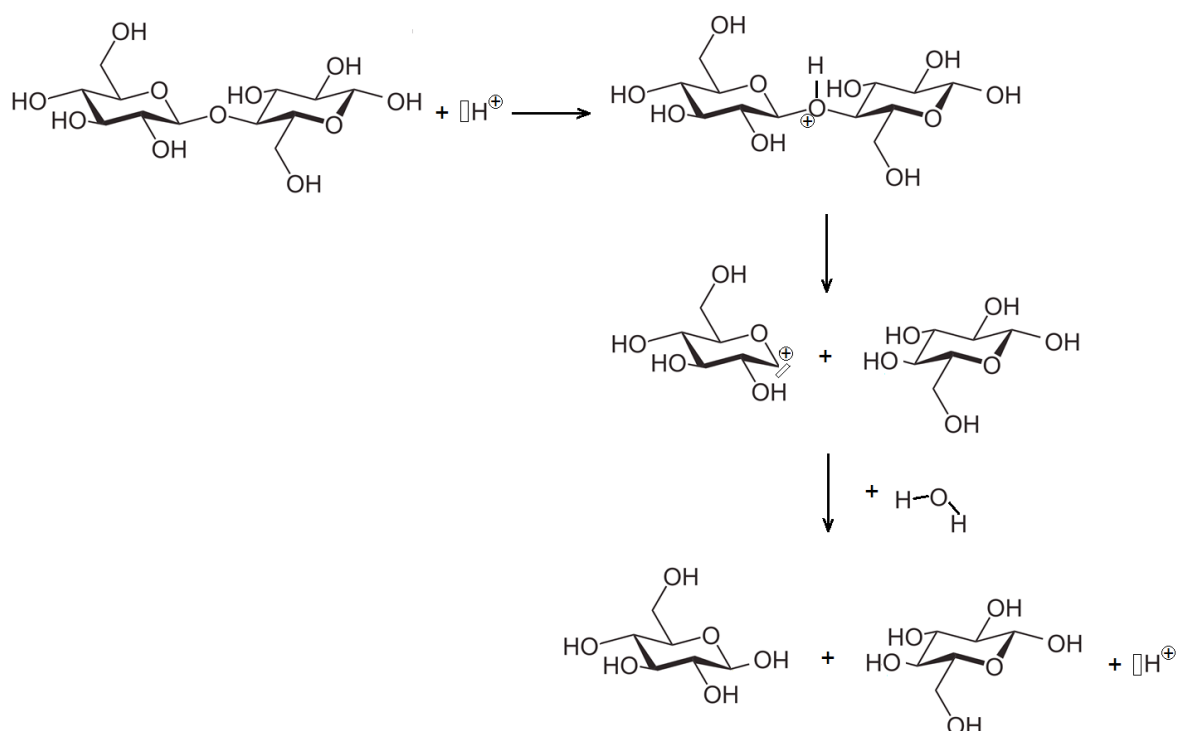
Documents associés à la partie 1

Document 1 : mécanisme de la réaction d'hydrolyse de la cellulose

Pour simplifier l'écriture du mécanisme, la molécule de cellulose sera modélisée par la molécule ci-contre :



Mécanisme :



Document 2 : protocole de dosage de la lignine Klason

L'hydrolyse est réalisée sur l'équivalent de 1 g de pâte sèche et broyée en présence de 20 mL d'acide sulfurique à 72 % en masse. Le mélange est laissé en contact pendant 2 heures avec une agitation toutes les 15 min pour favoriser l'imprégnation totale. À l'issue des 2 heures, le mélange est mis à reflux pendant 4 heures après dilution avec 770 mL d'eau. Le mélange est ensuite filtré : le filtre en fibre de verre de porosité 1,6 μm a préalablement été taré après étuvage à 105 °C. Le filtre est ensuite placé à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures avant d'être pesé.

Le taux de lignine dans la pâte est alors déterminé selon l'équation suivante :

$$\text{Lignine (\%)} = 100 \times \frac{m_1 - m_2}{w}$$

m_1 = masse du filtre après filtration (g)

m_2 = masse du filtre avant filtration (g)

w = masse de pâte sèche (g)

Document 3 : données

L'acide sulfurique de formule H_2SO_4 est un diacide fort. $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

BTS PILOTAGE DE PROCÉDÉS		Session 2023
U32 – Physique-Chimie	Code : 23PP32PHC	Page 7 sur 11

Documents associés à la partie 2

Document 4 : diverses données

- Potentiels standard à 20 °C :

Couples redox	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
E° en V	1,77	0,69	1,51

- La coloration violette d'une solution aqueuse de permanganate de potassium, de formule $(\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-)$, est due à la présence des ions permanganate MnO_4^- .
- L'eau oxygénée est une solution incolore.

Document 5 : extrait d'une fiche toxicologique, d'après l'INRS

Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses



PEROXYDE D'HYDROGÈNE...(>= 70 %)

Danger

- H271 - Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant
- H302 - Nocif en cas d'ingestion
- H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
- H332 - Nocif par inhalation
- H335 - Peut irriter les voies respiratoires

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008, 231-765-0

Document 6 : extrait d'une fiche de sécurité, d'après un fournisseur

POTASSIUM PERMANGANATE EN SOLUTION A 0,2 MOL/L

SD023.1L

FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

Conformément au Règlement (CE) No. 453/2010

Version 1 - Date de révision 28.09.2018

Date d'impression : 30.11.2018

2.2 Éléments d'étiquetage

Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008

Pictogramme



Mention d'avertissement

Attention

Mention de danger

H411 Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Conseils de prudence

P273 Éviter le rejet dans l'environnement.

Information supplémentaire sur les dangers (UE)

Aucun(e)

Documents associés à la partie 3

Document 7 : viscosimètre de Ubbelohde

Ce viscosimètre est constitué :

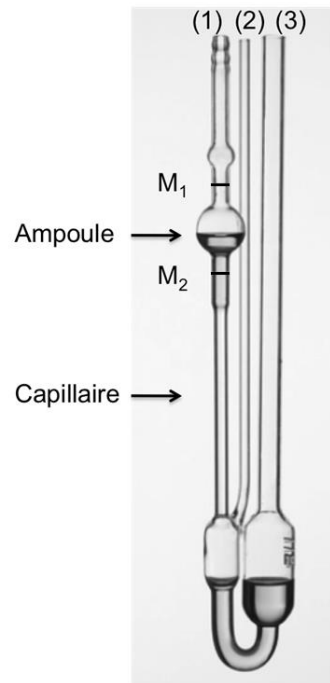
- d'un tube de mesure (1) constitué d'un tube capillaire surmonté d'une ampoule de mesure munie de deux repères M_1 et M_2 ;
- d'un tube de ventilation (2) servant à assurer que le bas du capillaire est à pression atmosphérique ;
- d'un tube de remplissage (3).

L'ampoule étant remplie par aspiration, on laisse le liquide s'écouler entre les repères M_1 et M_2 . Il s'écoule un volume V_0 de liquide au travers du capillaire de diamètre d , et on mesure la durée de l'écoulement Δt .

Cette durée est liée à la viscosité dynamique η et à la masse volumique ρ du fluide par la relation :

$$\boxed{\eta = K \cdot \rho \cdot \Delta t} \quad (\text{unités SI})$$

avec K la constante d'étalonnage du viscosimètre.



Données :

Volume écoulé : $V_0 = 15,00 \text{ mL}$

Diamètre du capillaire : $d = 1,5 \text{ mm}$

Gamme de mesure : la formule d'étalonnage est utilisable lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 50, le nombre de Reynolds étant défini par la relation :

$$\boxed{Re = \frac{u \times \rho \times d}{\eta}}$$

avec u la vitesse moyenne de l'écoulement au travers du capillaire.

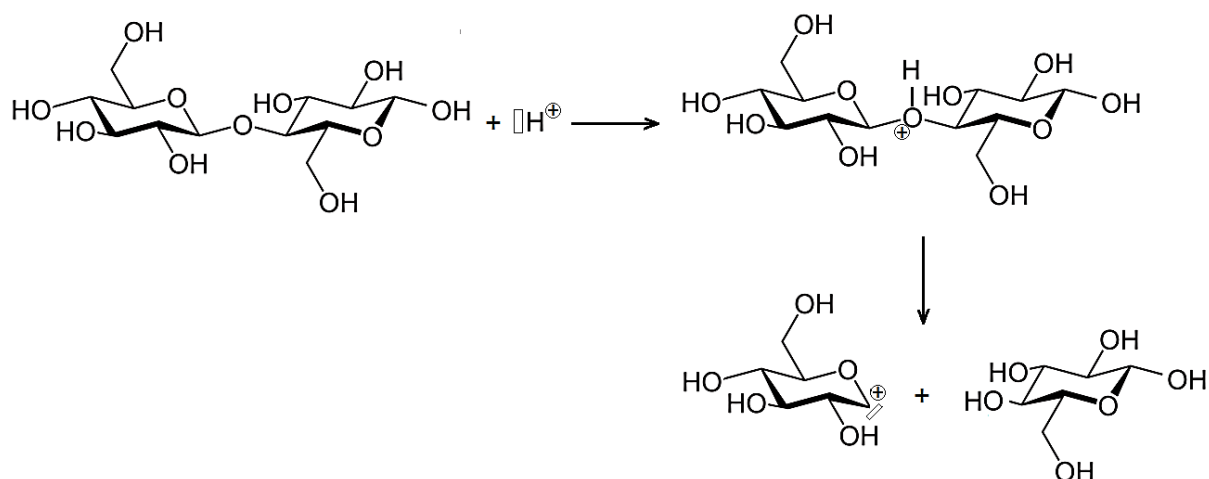
Document 8 : caractéristiques du mélange eau/glycérol à 80 %

Les valeurs sont données à 20°C .

- masse volumique $\rho_{\text{eau/gly}} = 1,21 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- viscosité dynamique $\eta_{\text{eau/gly}} = 62 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

ANNEXE – À RENDRE AVEC LA COPIE

Deux premières étapes du mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose



(en majuscules)

[illegible]

(en majuscules)

[illegible][illegible]

--	--	--

