



« DÉO ET DÉBAT »

ÉPREUVE PRATIQUE – SUJET DOCUMENT DESTINÉ AU CANDIDAT

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 5 pages.

NOTES IMPORTANTES

- *Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies dans le sujet, en particulier les données de sécurité.*
- *Les candidats respecteront l'ordre des parties proposé dans le document.*
- *Le compte-rendu sera rédigé sous la forme d'un « cahier de laboratoire ». Une notice précisant les attentes concernant celui-ci est fournie en ANNEXE.*
- *L'évaluation portera sur la compréhension des phénomènes, la qualité des gestes expérimentaux et des résultats obtenus, ainsi que sur la capacité du candidat à communiquer, aussi bien à l'écrit qu'à l'oral.*

IL EST ATTENDU DU CANDIDAT UN RESPECT DE L'ENSEMBLE DES RÈGLES DE SÉCURITÉ POUR LES PERSONNES ET LES BIENS.

Introduction :

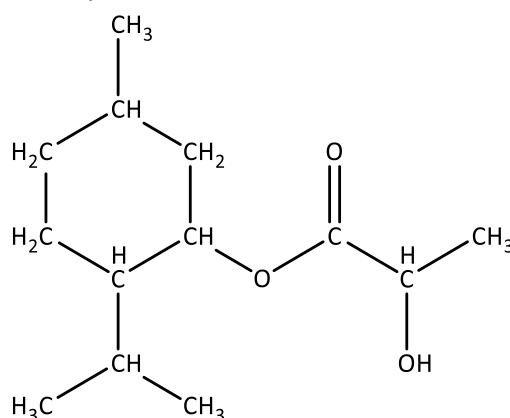
Les déodorants sont des mélanges de nombreuses espèces chimiques dont, en particulier, le lactate de menthyle et les sels d'aluminium. Le premier a un rôle rafraîchissant et désodorisant. Il a été choisi pour remplacer le menthol, irritant et d'odeur trop prononcée. Les sels d'aluminium sont utilisés pour leurs propriétés anti-transpirantes. Le plus courant d'entre eux, le chlorhydrate d'aluminium, fait débat depuis plus de dix ans car il est soupçonné d'être un perturbateur endocrinien. Dans le but de diminuer l'impact des produits déodorants sur la santé, les industriels du secteur cosmétique le substituent alors par la « pierre d'alun ». En effet, celle-ci, issue d'une roche naturelle est moins riche en élément aluminium et semble avoir une nocivité moindre.



Photographie d'un cristal de pierre d'alun
(Source : <https://www.compagnie-des-sens.fr/pierre-alun/>)

L'épreuve comporte trois parties :

- **Partie A** : Synthèse du lactate de menthyle



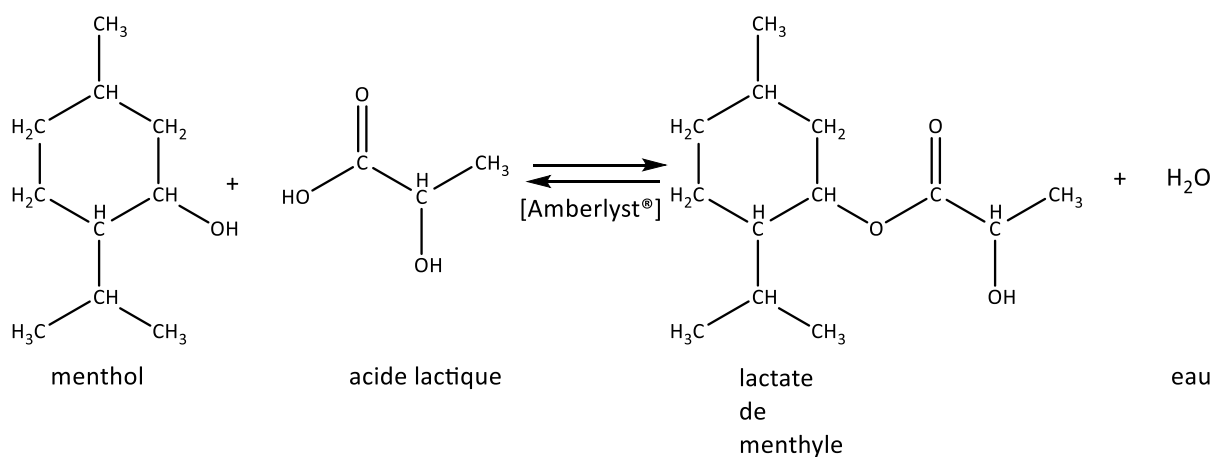
Lactate de menthyle (ou 2-hydroxypropanoate de 2-isopropyl 5-méthylcyclohexyle)

- **Partie B** : Détermination de la pureté d'une poudre de « pierre d'alun »

- **Partie C** : Formulation d'un déodorant en stick

A. Synthèse du lactate de menthyle

On réalise la synthèse du lactate de menthyle par une réaction d'estérification entre l'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque) et le menthol (ou 2-isopropyl 5-méthylcyclohexanol) en présence d'un catalyseur, ici une résine Amberlyst®.



Mode opératoire de la synthèse :

- * Dans un ballon de 100 mL, introduire une olive magnétique et les espèces chimiques suivantes prépesées :
 - 6,0 g de menthol,
 - 2,0 g de résine Amberlyst®
- * Ajouter un volume $V = 13$ mL d'acide lactique,
- * Adapter un réfrigérant à eau et chauffer à reflux pendant 30 minutes.

Appel n°01 – Identifier le réactif en excès puis proposer un protocole permettant d'isoler le lactate de menthyl. On supposera ici que le réactif en défaut est totalement consommé.

- * Mettre en œuvre le mode opératoire fourni à l'issue de l'appel.
- * Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium anhydre solide pendant 10 minutes.
- * Récupérer le surnageant à l'aide d'une pipette Pasteur dans un flacon préalablement taré.
- * Déterminer la masse du produit obtenu.
- * Sachant que l'on dispose de lactate de menthyl commercial, réaliser une chromatographie sur couche mince dans les conditions suivantes pour analyser au mieux votre produit brut :
 - Eluant prêt à l'emploi : cyclohexane / éthanoate d'éthyle 80 / 20 + une goutte d'acide méthanoïque pour 10 mL d'éluant.
 - Dépôt du produit brut : Dissoudre une goutte de produit dans 10 mL d'éther diéthylique.
- * Pendant l'élution, confier le produit brut au membre du jury pour qu'il en réalise le spectre infrarouge.
- * Après élution, apporter la plaque de CCM au membre du jury qui réalisera la révélation avec une solution de molybdate de cérium.

Exploitation de la synthèse :

Déterminer le rendement de la synthèse, à noter dans le cahier de laboratoire.

Appel n°02 – En supposant que l'acide lactique a été totalement éliminé, justifier grâce aux spectres infrarouge que la réaction a bien eu lieu.

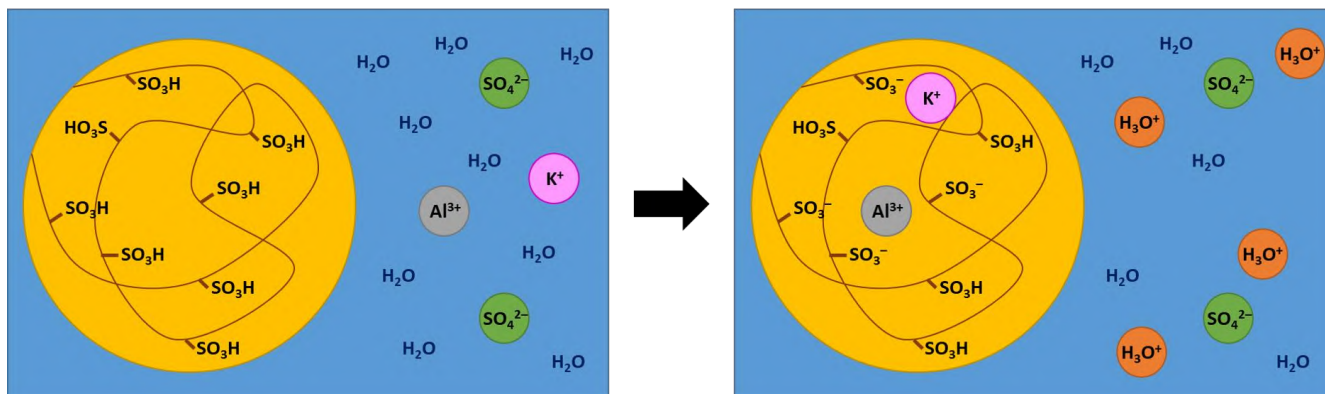
B. Détermination de la pureté d'une poudre de « pierre d'alun »

La « pierre d'alun » est un composé naturel constitué majoritairement de sulfate d'aluminium et de potassium dodécahydraté de formule $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O(s)$. Sa pureté, exprimée en %, correspond à la masse de cette espèce chimique dans 100g du minéral. Pour l'obtenir on détermine la quantité de matière des ions aluminium dans une « pierre d'alun » commerciale par un titrage indirect. En effet, le titrage direct des ions aluminium en solution manque de fiabilité. Dans un premier temps, les cations $K^+(aq)$ et $Al^{3+}(aq)$ libérés dans l'eau par la pierre d'alun vont être remplacés par des ions oxonium $H_3O^+(aq)$ à l'aide de la résine échangeuse de cations Amberlyst® (déjà rencontrée dans la première partie). Dans un second temps, tous les ions oxonium obtenus seront titrés par une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration exacte est indiquée sur le flacon qui vous est fourni. Le titrage sera suivi par conductimétrie.

Document - Modélisation du principe de la résine échangeuse de cations

La résine échangeuse de cations se présente sous forme de billes. Elles sont constituées d'un polymère qui porte des groupements « acide sulfonique » $-SO_3H$. Ces groupes présentent une certaine acidité et peuvent échanger un ou plusieurs protons H^+ avec les différents cations présents dans le milieu environnant. Ces cations se retrouvent alors piégés dans la résine qui a produit, en remplacement, des ions oxonium $H_3O^+(aq)$.

Le schéma ci-dessous illustre le comportement de la résine dans une solution aqueuse de sulfate d'aluminium et de potassium.



Appel n°03 – Déterminer la relation entre la quantité de matière d'ions oxonium obtenus après l'échange de cations et la quantité de matière d'ions aluminium initialement présente dans la pierre d'alun.

Mode opératoire du titrage :

- * Dans un bécher de 50 mL équipé d'un petit barreau aimanté, introduire :
 - 2 g de résine Amberlyst[®],
 - 25 mL de solution S de pierre d'alun de concentration en masse égale à 4 g.L⁻¹,
- * Laisser le bécher sous agitation pendant 5 minutes pour compenser la cinétique lente de l'échange des ions.
- * Filtrer la solution sur filtre plissé. Recueillir le filtrat dans un bécher de 400 mL muni d'un grand barreau aimanté.
- * Rincer 2 fois la résine avec de l'eau distillée par fractions de 10 mL environ.
- * Ajuster le volume de solution à 250 mL environ par ajout d'eau distillée.
- * Titrer le contenu du bécher par la solution d'hydroxyde de sodium fournie par pas de 2 mL.

Échelles à utiliser pour le tracé de courbe : Axe des abscisses : 1 cm pour 1 mL
 Axe des ordonnées : 1 cm pour 100 µS.cm⁻¹

Exploitation du titrage :

- Déterminer la quantité de matière d'ions aluminium dans la solution S.
 - En déduire la pureté « P » de la pierre d'alun utilisée.
 - Confronter le résultat obtenu à la valeur théorique P_{th} = 100 % en admettant que la valeur expérimentale obtenue est associée à une incertitude-type u(P) = 2 %.
- Le résultat de mesure obtenu sera considéré comme conforme si l'écart normalisé $\frac{|P - P_{th}|}{u(P)}$ est inférieur ou égal à 2.

C. Formulation d'un déodorant en stick

« Formuler » consiste à mélanger des substances sans transformation chimique entre elles. L'objectif est de fabriquer un produit d'intérêt en respectant les exigences d'un cahier des charges. Une formulation comprend généralement un ou plusieurs composés actifs et différents additifs (colorants, parfums, solvants, stabilisants, charges, ...)

On propose dans cette partie de fabriquer un déodorant solide. Pour obtenir un produit de bonne qualité, on va comparer deux formulations différentes en modifiant la part de cire de candelilla, composé naturel sécrété par une plante mexicaine : *Euphorbia cerifera*.

Cahier des charges à respecter pour le déodorant solide :

- 1) Aspect homogène,
- 2) Rigidité suffisante pour être utilisé sous forme de stick,
- 3) Étalement facile sur une feuille de papier filtre,
- 4) Toucher non gras,
- 5) Couleur jaune,
- 6) Odeur discrète et non désagréable.

Mode opératoire de la formulation :

- * Dans un bécher de 100 mL de forme haute contenant déjà 3,0 g de beurre de karité, introduire les espèces suivantes dont les masses sont prépesées :
 - 2,0 g de cire de candelilla,
 - 1,5 g d'acide stéarique,
 - 6,5 g d'huile de tournesol,
 - 1,5 g de pierre d'alun en poudre,
 - une pointe de spatule de lactate de menthyle commercial.
- * Introduire un barreau magnétique dans le bécher.
- * Sur une plaque chauffante réglée à mi-puissance, faire fondre le mélange tout en homogénéisant.

Formulation n°1 avec la moitié du produit chaud :

- * Dès que tous les solides sont fondus, couler rapidement environ la moitié du produit chaud dans une coupelle en aluminium en maintenant le barreau aimanté dans le bécher.
- * Laisser figer ce moulage à température ambiante.

Formulation n°2 avec l'autre moitié du produit chaud :

- * Ajouter 2,0 g de cire de candelilla au mélange restant dans le bécher de 100 mL.
- * Comme précédemment, homogénéiser à chaud puis couler rapidement dans un nouveau moule.

Appel n°04 – Comparer les deux formulations de déodorant et conclure au regard du cahier des charges.