Ce document a été mis en ligne par l'organisme FormaV©

Toute reproduction, représentation ou diffusion, même partielle, sans autorisation préalable, est strictement interdite.

Pour en savoir plus sur nos formations disponibles, veuillez visiter :
www.formav.co/explorer

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
METIERS DE LA CHIMIE

E4 PHYSIQUE-CHIMIE

SOUS-EPREUVE U42
ETUDE DE CAS PROFESSIONNELS EN FORMULATION ET ANALYSE

SESSION 2018

Durée : 4 heures
Coefficient : 4

Calculatrice autorisée :
Les calculatrices sont autorisées conformément à la règlementation en vigueur.

Tout autre matériel est interdit.
Aucun document autorisé.

<u>Le sujet comporte :</u>

- **Un énoncé (10 pages, les questions sont numérotées de 1 à 39)**
- **Un dossier annexes (5 pages numérotées 1 à 5)**
- **Un document réponse (1 page) <u>à rendre avec la copie</u>**

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

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
METIERS DE LA CHIMIE

E4 PHYSIQUE-CHIMIE

SOUS-EPREUVE U42
ETUDE DE CAS PROFESSIONNELS EN FORMULATION ET ANALYSE

SESSION 2018

Dossier annexes (5 pages)

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
METIERS DE LA CHIMIE

E4 PHYSIQUE-CHIMIE

SOUS-EPREUVE U42
ETUDE DE CAS PROFESSIONNELS EN FORMULATION ET ANALYSE

SESSION 2018

Document réponse
(1 page) <u>à rendre avec la copie</u>

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Etude d'un vernis

La société MyCosmetics est spécialiste de la « cosmétique maison ». Fonctionnant essentiellement à partir de sa plateforme internet, elle offre à ses clients un vaste choix de matières premières leur permettant de fabriquer des cosmétiques sur mesure. Elle dispose également d'un atelier ainsi que d'une boutique commercialisant les matières premières et les formules expérimentales.

Vous intervenez dans le pôle Recherche-Développement de la société, au sein d'une équipe chargée de développer des formules et de tester les matières premières en vue de rédiger leurs fiches techniques (propriétés physico-chimiques, informations réglementaires...). Vous travaillez ainsi en étroite collaboration avec des chefs de produits, des assistants commerciaux, des formulateurs, des responsables réglementaires et marketing.

MyCosmetics souhaite actualiser ses formules de vernis à ongles afin de tenir compte des dernières évolutions du marché. Quatre grandes missions ont été confiées à votre équipe pour mener à bien ce projet :

1. Analyse d'un vernis à ongles du commerce (déformulation)
2. Développement d'une nouvelle formule (contretypage)
3. Analyse de retours clients
4. Rédaction de fiches techniques

Partie 1 : analyse d'un vernis à ongles du commerce (déformulation)

Vous avez sélectionné un produit du marché, le vernis *Vibrant Red*. Voici la composition indiquée sur l'emballage de ce vernis :
Butyl acetate, nitrocellulose, toluene, alcohol, butyl benzyl phtalate, stearalkonium bentonite, benzophenone-1, mica, iron oxide (CI77491).

Vous souhaitez déformuler ce vernis, autrement dit procéder à son analyse afin d'obtenir des informations quantitatives sur sa composition.

Composition du vernis en résines, solvants, pulvérulents

Pour déterminer l'extrait sec massique du vernis à 160 °C, deux essais ont été réalisés en suivant le protocole suivant :

Mesurer la masse m_1 d'une coupelle en aluminium puis déposer l'échantillon de vernis dans la coupelle. Mesurer la masse m_2 de la coupelle contenant l'échantillon puis placer la coupelle dans une étuve à 160 °C. Après une durée de trois heures dans l'étuve, la coupelle est retirée puis pesée de nouveau. Soit m_3 la masse mesurée.

L'écart-type de répétabilité s_r de cette méthode de mesure est de 0,5 %.

Base nationale des sujets d'Examen de l'enseignement professionnel

Les résultats bruts des deux essais sont réunis dans le tableau suivant :

Essai	m_1	m_2	m_3
1	1,1046 g	2,3145 g	1,5389 g
2	1,1102 g	2,2381 g	1,5234 g

1. Déterminer la relation entre les masses m_1, m_2 et m_3 permettant de calculer l'extrait sec massique à 160 °C noté ES_{160}, puis calculer les extraits secs massiques des deux essais.

2. En vous appuyant sur la procédure de vérification de l'acceptabilité des résultats disponible en annexe, exprimer le résultat de l'extrait sec massique, ES_{160}, de cet essai. L'incertitude élargie (à 95 %) de la méthode est de 0,8 %.

Les coupelles qui ont servi à la détermination de l'extrait sec à 160 °C sont récupérées en fin de manipulation, puis placées dans une étuve à 450 °C. On détermine ainsi l'extrait sec massique à 450 °C du vernis. Le résultat de cette étude a donné la valeur ES_{450} = 4,0 %.

3. Il est conseillé de ne pas déterminer directement l'extrait sec massique à 450 °C à partir du vernis. Expliquer pourquoi à l'aide des données relatives aux solvants.

4. A partir des valeurs des extraits secs massiques à 160 °C et à 450 °C, déterminer :

- ✓ La masse approximative de l'ensemble [pigments + charges] contenue dans 100 g de vernis
- ✓ La masse approximative du mélange de solvants contenue dans 100 g de vernis
- ✓ La masse approximative de résines contenue dans 100 g de vernis

Justifier les calculs.

Composition du mélange de solvants dans le vernis

La composition lue sur l'emballage du vernis indique que le mélange de solvants est un mélange d'acétate de butyle, de toluène et d'éthanol. Pour déterminer la composition massique de ce mélange, on distille la partie volatile de l'échantillon de vernis puis on procède à une chromatographie phase gazeuse (CPG) du distillat obtenu.

On analyse par CPG le distillat du vernis, puis un échantillon étalon, en fixant les paramètres opératoires suivants :

- ✓ injecteur : mode split (ratio 1/10) – 250 °C
- ✓ colonne : DB-1301 20 m x 0,18 mm x 2 µm
- ✓ gaz vecteur : hélium (160 kPa)
- ✓ four de la colonne : 40 °C (5 min) puis 5 °C/min jusqu'à 80 °C et 10 °C/min jusqu'à 200 °C et 200 °C (2 min)
- ✓ détecteur : FID (300 °C – 40 mL/min pour H_2 et 400 mL/min pour l'air)

L'étalon est un mélange d'acétate de butyle-toluène-éthanol de composition massique respective 29,8 % - 20,1 % - 50,1 %.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

A partir des deux chromatogrammes, on obtient les informations suivantes :

Pic	Temps de rétention (min)	Aires de l'étalon (UA)	Aires de l'échantillon (UA)
Ethanol	4,11	155 000	62 000
Toluène	16,16	527 000	787 000
Acétate de butyle	17,80	318 000	534 000

5. Justifier l'étape de distillation dans le protocole.

6. Déterminer la composition massique du mélange de solvants du vernis à partir de la méthode de normalisation interne en CPG fournie en annexe, sachant que l'incertitude élargie relative (à 95 %) de la méthode est de 5 %. Justifier les calculs.

7. La nomenclature INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) exige que tous les ingrédients constitutifs de la formule soient détaillés sur le conditionnement dans l'ordre décroissant de leur concentration. Déduire de ce principe et de la formule indiquée sur l'emballage une fourchette de composition massique pour la nitrocellulose du vernis.

Identification des pulvérulents du vernis

La composition sur l'emballage indique que le vernis contient un oxyde de fer comme pigment. On désire déterminer la teneur en fer du vernis. Pour cela, on utilise une méthode de dosage spectrophotométrique UV-visible : les ions fer (II) absorbant peu dans le visible, on ajoute de la 1,10 phénanthroline, notée phen, à une solution à doser pour former avec les ions fer (II) un complexe $[Fe(phen)_3]^{2+}$ coloré en rouge orangé et dont la stabilité est maximale dans la zone de pH comprise entre 4 et 5,5.

Le protocole mis en œuvre pour déterminer la teneur en fer du vernis est décrit ci-après.

Dans un erlenmeyer, on introduit une masse $m_{éch}$ = 0,1034 g du résidu obtenu après calcination à 450 °C du vernis. On ajoute 10 mL d'eau distillée puis 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe pour que l'attaque acide des pigments soit complète. On transvase la solution dans une fiole jaugée de 500 mL (solution (S)).
Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit 1,0 mL de la solution (S) puis 2,5 mL de la solution 2, 25 mL de la solution 3, 2,5 mL de la solution 4 et on complète avec de l'eau déminéralisée à 50 mL. On obtient la solution (S').

- *solution 1 : solution étalon à 20,0 $mg \cdot L^{-1}$ en ions fer (II) Fe^{2+} obtenue à partir du sel de Mohr $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, 6 H_2O ;*
- *solution 2 : solution de chlorure d'hydroxylammonium à 100 $g \cdot L^{-1}$;*
- *solution 3 : solution d'acétate de sodium à 166 $g \cdot L^{-1}$;*
- *solution 4 : solution d'orthophénanthroline à 1 $g \cdot L^{-1}$;*

Base nationale des sujets d'examens de l'enseignement professionnel

On réalise une gamme d'étalonnage :

Numéro de l'étalon	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
V_1 en mL de la solution 1	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
V_2 en mL de la solution 2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
V_3 en mL de la solution 3	25	25	25	25	25	25	25
V_4 en mL de la solution 4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
V_5 en mL d'eau déminéralisée	QSP 50 mL						

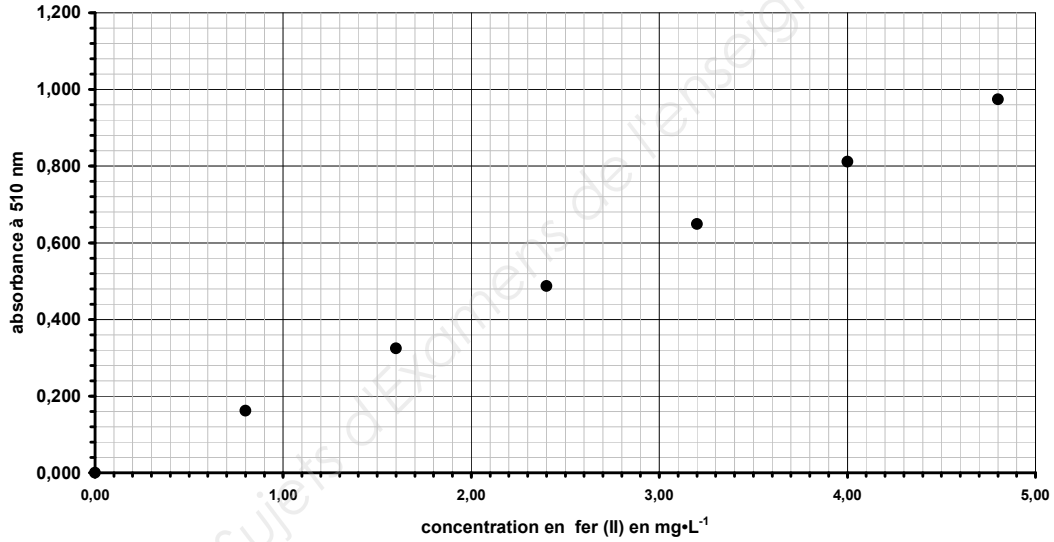
Enfin, on mesure l'absorbance à 510 nm après 30 minutes de repos des solutions de la gamme d'étalonnage.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

- Absorbances des étalons :

Etalon	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Absorbance A à 510 nm	0,000	0,164	0,321	0,492	0,652	0,792	0,986

- Absorbance de la solution (S') : $A_{éch}$ = 0,356
- Tracé de l'absorbance en fonction de la concentration massique



- Régression linéaire :

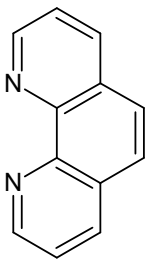
ordonnée à l'origine a_0 = 0,000
coefficient directeur a_1 = 0,2029 L·mg^{-1}
coefficient de détermination r^2 = 0,9992
écart-type des résidus $s_{rés}$ = 0,0108
écart-type de l'ordonnée à l'origine $s(a_0)$ = 0,007
écart-type du coefficient directeur $s(a_1)$ = 0,0025 L·mg^{-1}

Données à 25 °C

Couples acide/base :
Couple hydroxylammonium/hydroxylamine
pK_a ($HONH_3^+$ / $HONH_2$) = 6,0
Couples acide éthanoïque/ ion éthanoate
pK_a (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8

Masse molaire atomique :
M (Fe) = 55,8 g.mol^{-1}

Représentation topologique de l'orthophénanthroline :



Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

8. Nommer, en justifiant, la verrerie utilisée pour prélever les volumes V_1, V_2, V_3, V_4.

9. L'ajout d'acide chlorhydrique sur le résidu transforme le pigment Fe_2O_3 (pigment CI 77491) en ion ions Fe^{3+}. Vérifier en raisonnant sur le nombre d'oxydation que cette réaction est effectivement une attaque acide et non une oxydation.

10. Le chlorure d'hydroxylammonium (solution 2) permet d'avoir un milieu réducteur. Justifier l'intérêt d'un milieu réducteur pour ce dosage.

11. Donner le rôle de la solution d'acétate de sodium (solution 3).

12. Vérifier, par le calcul, la valeur de la concentration en Fer (II) correspondant à l'étalon 1.

13. Déterminer la limite de détection et la limite de quantification de cette méthode sachant que la limite de détection *LD* et la limite de quantification *LQ* sont données par les expressions suivantes dans lesquelles s_{blanc} désigne l'écart-type de la réponse pour un blanc :

$$LD = \frac{3 \times s_{blanc}}{a_1} \quad \text{et} \quad LQ = \frac{10 \times s_{blanc}}{a_1}$$

14. Déterminer la valeur de la concentration massique $c_{m,'Fe}$ en élément fer de la solution (S').

15. En déduire la valeur de concentration massique totale $c_{m,Fe}$ en élément fer de la solution (S).

16. Déterminer le pourcentage massique en fer dans le résidu calciné à 450 °C sachant que l'incertitude élargie relative (à 95 %) est de 1 %.

17. Conclure l'analyse de ce vernis par un rapport rassemblant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans la partie 1.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Partie 2 : développement d'une nouvelle formule (contretypage)

L'objectif visé est de se rapprocher le plus possible des caractéristiques du vernis *Vibrant Red* tout en se démarquant de ce produit et en mettant l'accent sur le respect de l'environnement et de l'utilisateur. Avec l'équipe du laboratoire, vous vous êtes ainsi accordés sur les principes suivants :

- Formulation conforme au cahier des charges établi par Ecocert®, permettant d'obtenir la mention « cosmétique écologique » (voir le référentiel Ecocert fourni en annexe) ;
- commercialisation du vernis sous l'appellation « 3 free » c'est-à-dire exempt des trois ingrédients suivants : toluène, phtalate, formaldéhyde.

Mélange de solvants

Les données relatives à la résine nitrocellulosique et les caractéristiques de quelques solvants utilisables pour cette formulation sont fournies en annexe. La composition volumique du mélange de solvants du vernis *Vibrant Red* est la suivante :

- Acétate de butyle : 50 %
- Toluène : 30 %
- Ethanol : 20 %

18. Le plan (δ_p, δ_h) représentant les solvants dans le système de Hansen figure sur le **document réponse à rendre avec la copie**. Représenter, sur ce document, la zone de solubilité de la résine nitrocellulosique.

19. Interpréter les graphiques représentant la viscosité de solutions de résine nitrocellulosique dans les mélanges de solvants figurant en annexe, en utilisant la représentation tracée dans le système de Hansen pour la résine nitrocellulosique.

20. Préciser l'intérêt du toluène dans cette formule.

21. Déterminer les valeurs des paramètres δ_d, δ_p et δ_h du mélange de solvants du vernis *Vibrant Red*. Conclure quant au pouvoir solvant de ce mélange. On rappelle que dans l'espace de Hansen, la distance entre un point A et un point B se calcule à partir de la relation suivante :

$$AB = \sqrt{4.(\delta_d^A - \delta_d^B)^2 + (\delta_p^A - \delta_p^B)^2 + (\delta_h^A - \delta_h^B)^2}$$

Pour la formulation du nouveau vernis, on souhaite utiliser un mélange de deux solvants :

- L'éthanol issu de la fermentation alcoolique du sucre contenu dans la betterave sucrière ;
- L'acétate d'isoamyle, préparé par estérification de l'alcool isoamylique issu de l'huile de fusel (sous-produit de la fermentation alcoolique de la betterave sucrière).

22. Proposer deux arguments pour justifier l'intérêt de ces solvants comme solvants de substitution.

23. Déterminer graphiquement les proportions volumiques de ces deux solvants pour un mélange permettant une solubilisation maximale de la nitrocellulose.

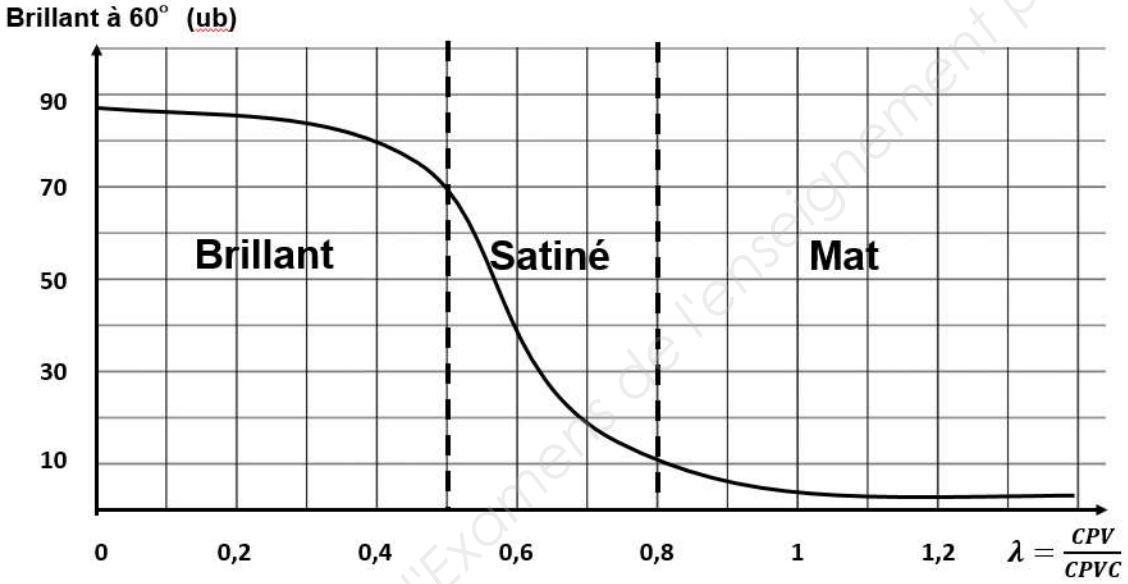
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Elaboration de la formule

L'ingénieur responsable du laboratoire a rédigé un cahier des charges dans lequel figurent les contraintes techniques suivantes :

- Viscosité Brookfield à 20 °C, mobile n°4, 10 tr·min^{-1} : 500 cP minimum ;
- temps de séchage à 20 °C, 50 % d'humidité : 3 minutes maximum ;
- extrait sec massique (1 h 30 à 165 °C) : 35 ± 1 % ;
- indice de brillant à 60 ° : 80 ± 2 ub ;
- dureté Persoz à 20 °C : 280 ± 10 s ;
- bonne résistance à la rayure.

L'évolution de l'indice de brillant à 60° du film sec en fonction de la concentration pigmentaire volumique réduite (λ) est fournie ci-dessous.



24. La concentration pigmentaire volumique critique (notée *CPVC*) calculée à partir de la prise d'huile des pigments est de 25 %. Déterminer la concentration pigmentaire volumique (*CPV*) permettant d'atteindre les objectifs fixés par le cahier des charges.

25. Dans la liste suivante, sélectionner deux additifs pertinents pour optimiser la formule du vernis, en justifiant brièvement vos choix : siccatif ; agent de coalescence ; épaississant ; dispersant.

26. Déterminer la composition de 100 g de vernis comprenant de la nitrocellulose, de densité 1,66, un unique pigment rouge, des solvants et les deux additifs de la question précédente. On supposera pour simplifier les calculs que les densités des liquides sont toutes égales à 1 et que les extraits secs massiques des additifs sont nuls. On supposera également que chaque additif est employé à raison de 1 % en masse dans la formule. La fiche technique du pigment rouge indique que sa densité à 25 °C vaut 5,0.

27. Citer deux difficultés qui se poseraient si l'on souhaitait développer une formule similaire en phase aqueuse.

28. Rédiger un mode opératoire permettant à un visiteur de votre site internet de fabriquer 50 g de ce vernis.

Base nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Mise à la teinte

Une fois la base neutre formulée, vous souhaitez la teinter de manière à vous approcher autant que possible de la teinte du vernis *Vibrant Red*, sachant qu'un défaut de brillant sera corrigé ultérieurement. Trois teintes ont été réalisées par votre coloriste. Vous avez réalisé des mesures colorimétriques (en mode SCI, composante spéculaire incluse) sur ces vernis, ainsi que sur la teinte cible, les résultats figurent dans le tableau suivant et sont relatifs à l'illuminant D65.

Formule	L*	a*	b*
Vernis 1	52.9	30.3	44
Vernis 2	57.5	30.5	44.8
Vernis 3	56.6	29.6	43.9
Vibrant Red	56.5	30.2	44.1

29. Justifier la nécessité d'avoir des épaisseurs de films identiques pour réaliser la mesure.

30. Un extrait de la documentation mise à disposition par le fournisseur du colorimètre est reproduit en annexe. A partir de ces informations, justifier le choix du mode SCI de l'appareil de mesure.

31. Identifier à l'aide d'un calcul la formule la plus proche du standard.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Partie 3 : Résolution d'un problème de sédimentation suite à un retour clients

Vos collègues du service marketing ont décidé de commercialiser la nouvelle formule dans la boutique de MyCosmetics afin de recueillir les premières impressions de la clientèle.

Les employés de la boutique ont remarqué un phénomène de sédimentation du vernis dans les flacons au bout de quelques heures. Une étude rhéologique, menée comparativement au vernis cible Vibrant Red, donne les résultats suivants, tous obtenus à 25 °C :

Mesure	Vernis formulé	Vernis Vibrant Red
Viscosité Brookfield à 100 $tr.min^{-1}$ (Pa.s)	0,24	0,35
Seuil d'écoulement avant cisaillement (Pa)	0,5	2
Seuil d'écoulement après cisaillement (Pa)	0	0,25
Viscosité dynamique à 300 s^{-1} (cP)	170	180

32. Il est décidé d'ajouter un épaississant à la nouvelle formule. Justifier ce choix en précisant le mode d'action d'un épaississant et en indiquant la grandeur du tableau ci-dessus que l'entreprise souhaite modifier.

33. Décrire un mode opératoire permettant de mesurer le seuil d'écoulement avant cisaillement et tracer l'allure de la courbe généralement obtenue en y faisant apparaître le point caractéristique à observer.

Les épaississants disponibles sont les suivants :

- ✓ Epaississant polyuréthane à modifications hydrophobes
- ✓ Epaississant cellulosique
- ✓ Epaississant minéral à base d'argile modifiée (bentonite)
- ✓ Epaississant acrylique émulsionnable en milieu basique (ASE)

34. Justifier que le choix de l'entreprise se porte sur la bentonite pour résoudre le problème de sédimentation du vernis formulé.

35. L'un des formulateurs du laboratoire a des doutes : « en épaississant le vernis, tu vas créer un problème de cordage ! » (c'est-à-dire que les traces de pinceau seront visibles). En s'appuyant sur le mode d'action de cet additif, montrer que les craintes du formulateur ne sont pas fondées.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Partie 4 : rédaction de fiches techniques

La formule est maintenant établie et semble donner satisfaction. Avant de la proposer sur le site internet de MyCosmetics, vous avez à mettre à jour la fiche technique de la nitrocellulose entrant dans la composition du vernis afin d'informer les clients sur ses propriétés physico-chimiques.

La méthode de Devarda permet de déterminer la teneur massique en azote d'une nitrocellulose, aussi appelée nitrate de cellulose. Le principe de cette méthode est le suivant : l'échantillon de nitrocellulose est traité par de la potasse (hydroxyde de potassium), du nitrate de potassium est formé par la saponification des esters nitriques contenus dans l'échantillon suivant la réaction d'équation :

$$RNO_3 + K^+ + HO^- = ROH + K^+ + NO_3^-$$

L'alliage de Devarda contient environ 45 % d'aluminium métallique. Il est utilisé pour la réduction en milieu basique de l'ion nitrate en ammoniac. L'ammoniac est ensuite distillé quantitativement puis réagit avec un excès d'acide sulfurique de concentration connue, que l'on titre en retour par une solution de soude étalonnée. Ce titrage est suivi par colorimétrie (utilisation du rouge de méthyle).

Un échantillon de masse $m_{éch}$ = 0,9200 g est traité par la méthode de Devarda. L'ammoniac formé réagit avec un volume V_1 = 25,00 mL de solution d'acide sulfurique de concentration c_1= 0,1667 mol·L^{-1}. Pour doser l'excès d'acide, on utilise une solution de soude de concentration c_2 = 0,1667 mol.L^{-1}.

Le virage du rouge de méthyle est observé pour un volume de soude V_2 = 3,15 mL ; on utilise une burette de 5 mL pour ce faible volume équivalent.

Données à 25 °C

pK_a (NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq)) = 9,2
L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort.
La zone de virage du rouge de méthyle est pH = 4,4 à 6,3
Masse molaire atomique : M(N) = 14,008 g.mol^{-1}

L'équation de la réaction chimique modélisant la transformation des ions nitrate en ammoniac est :

$$8\ Al\ (s) + 18\ H_2O\ (l) + 3\ NO_3^-\ (aq) + 5\ OH^-\ (aq) = 3\ NH_3\ (aq) + 8\ [Al(OH)_4]^-\ (aq)$$

36. Rappeler le principe d'un titrage en retour puis écrire les équations des deux réactions acido-basiques qui se produisent lors de ce titrage.

37. Montrer que la quantité de matière d'ammoniac contenue dans l'échantillon après réduction des ions nitrate est donnée par la relation : $n(NH_3) = 2c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2$.

38. Montrer que la teneur massique en azote de la nitrocellulose notée % N est donnée par l'expression ci-dessous, puis calculer cette valeur. On ne demande pas de retrouver la valeur de l'incertitude ± 0,03 %.

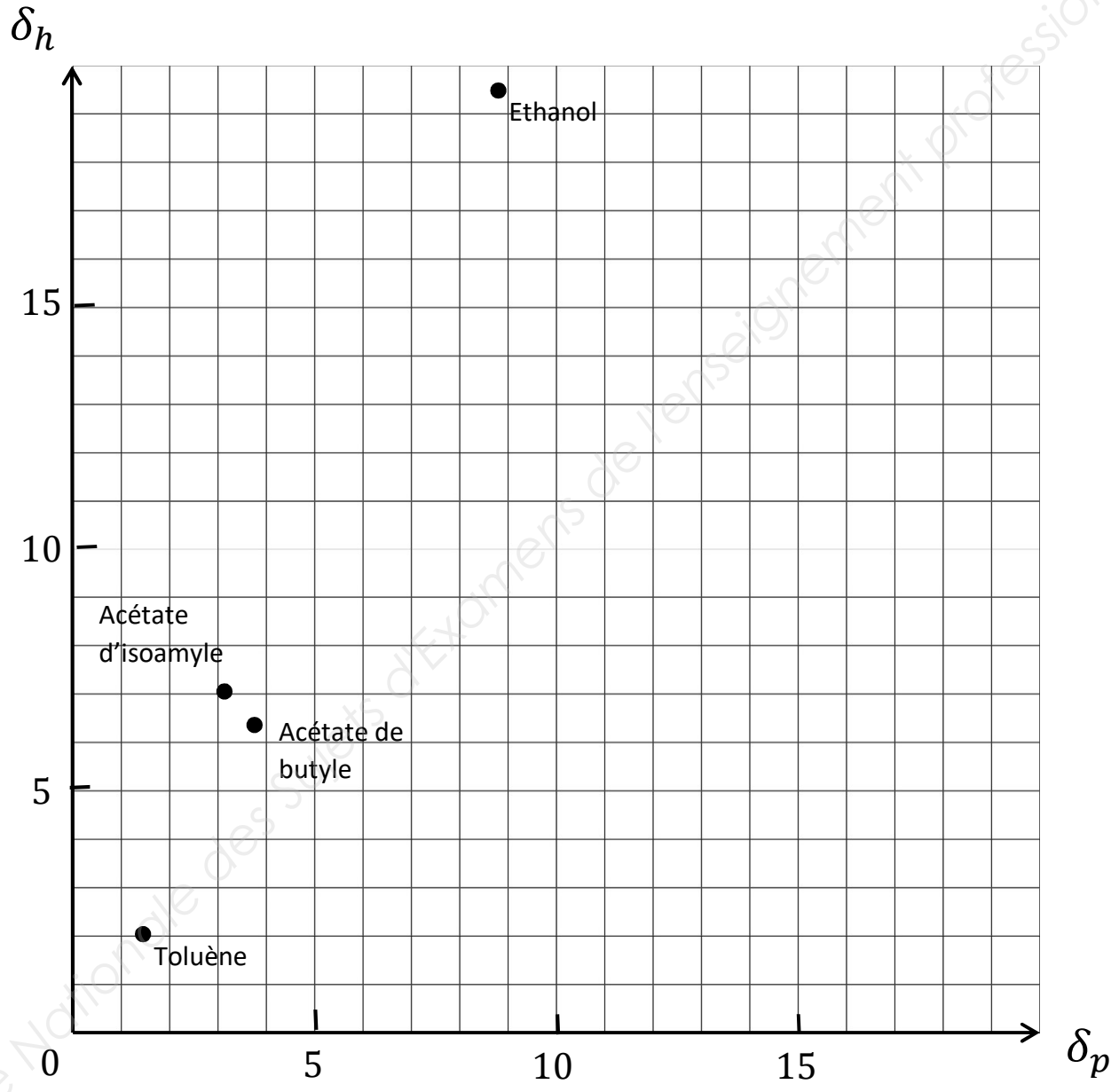
$$\%N = 0{,}2335 \times \frac{50 - V_2(mL)}{m_{éch}(g)} \pm 0{,}03\ \%$$

39. Sur l'ancienne fiche technique on pouvait lire une valeur de la teneur en azote de 11,88 %. Conclure sur la nécessité ou non d'une mise à jour de la fiche technique.

Base nationale des sujets d'examens de l'enseignement professionnel

DOCUMENT REPONSE
(à rendre avec la copie)

Espace de Hansen à deux dimensions (plan δ_p, δ_h)



Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

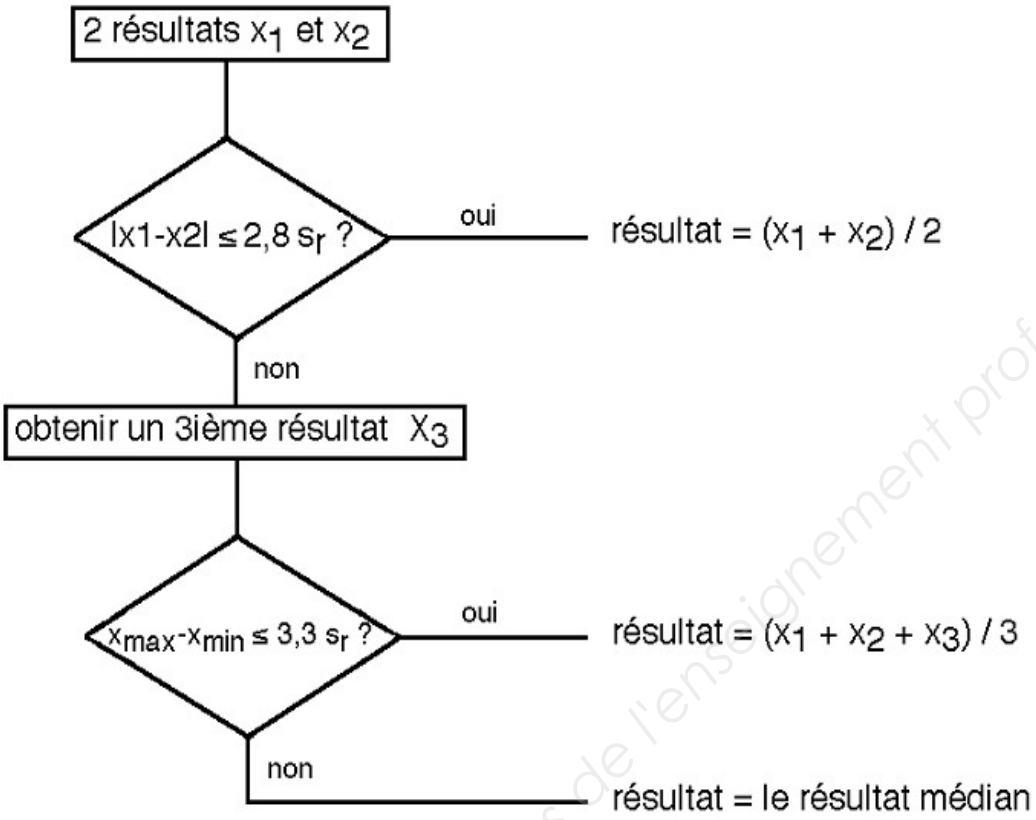
ANNEXES

Annexe 1 : procédure de vérification de l'acceptabilité des résultats 2
Annexe 2 : informations relatives aux solvants utilisés 2
Annexe 3 : méthode de normalisation interne en CPG 3
Annexe 4 : principes fondamentaux du référentiel Ecocert® 3
Annexe 5 : données relatives à la résine nitrocellulosique 4
Annexe 6 : choix de la géométrie de mesure d'un colorimètre 5

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Annexe 1 : procédure de vérification de l'acceptabilité des résultats

(extrait de la norme NF ISO 5725-6)



Annexe 2 : informations relatives aux solvants utilisés

Solvant	**Point d'auto-inflammation (°C)**	**Paramètres de solubilité de Hansen**			**Taux d'évaporation (Référence : acétate de butyle = 100)**	**Prix (€/t)**
		δ_d **(MPa$^{1/2}$)**	δ_p **(MPa$^{1/2}$)**	δ_h **(MPa$^{1/2}$)**		
Toluène	480	18,0	1,4	2,0	240	500
Acétate de butyle	390	15,5	7,2	7,6	100	1500
Ethanol conventionnel	424	15,8	8,8	19,4	230	700
Ethanol agrosourcé	424	15,8	8,8	19,4	230	850
Acétate d'isoamyle	360	15,3	3,1	7,0	420	1700

Base nationale des sujets d'examens de l'enseignement professionnel

Annexe 3 : méthode de normalisation interne en CPG

Les pourcentages massiques $\%i_{éch}$ des constituants i d'un échantillon, notés 1 à n, sont déterminés en CPG à partir :

- des aires $A_{i\ ;\ éch}$ des pics de l'échantilllon ;
- des aires $A_{i\ ;ét}$ des pics d'un étalon dont la composition est connue (pourcentage massique $\%i_{ét}$ de chaque constituant de l'étalon connu) ,
- des coefficients de réponse relatifs $K_{i/1}$, le composé 1 étant pris comme référence :

$$K_{i/1} = \frac{\%i_{ét}}{\%1_{ét}} \times \frac{A_{1;ét}}{A_{i;ét}}$$

En utilisant la relation :

$$\%i_{éch} = \frac{K_{i/1} \times A_{i;éch}}{A_{1;éch} + \sum_{i=2}^{n} K_{i/1} \times A_{i;éch}} \times 100$$

Annexe 4 : principes fondamentaux du référentiel Ecocert®

Pour garantir un produit cosmétique respectueux de l'environnement, le référentiel ECOCERT® impose :

1. L'utilisation d'ingrédients issus de ressources renouvelables et transformés par des procédés respectueux de l'environnement. ECOCERT® vérifie donc :

- L'absence d'OGM, parabènes, phénoxyéthanol, nanoparticules, silicone, polyéthylène glycol, parfums et colorants de synthèse, ingrédients provenant d'animaux (sauf ceux produits naturellement par eux comme par exemple le lait, le miel, etc.)
- Le caractère biodégradable ou recyclable des emballages

2. Un seuil minimum d'ingrédients naturels et issus de l'agriculture biologique à atteindre pour obtenir la certification :

Dans tous les cas, 95% minimum du total des ingrédients doivent être naturels ou d'origine naturelle.

Pour le label **Cosmétique biologique** :
- 95% minimum des ingrédients végétaux de la formule doivent être issus de l'agriculture biologique
- 10% minimum du total des ingrédients doivent être issus de l'agriculture biologique

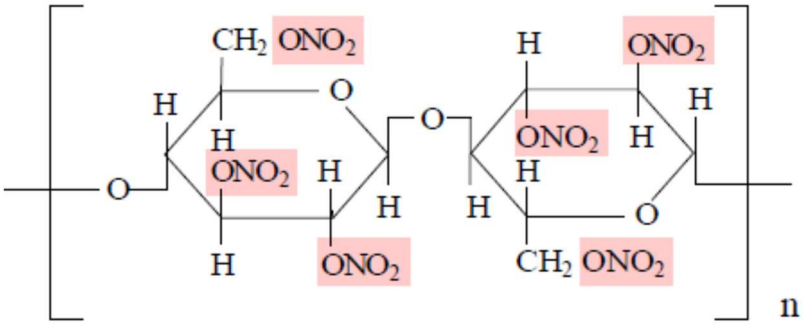
Pour le label **Cosmétique écologique** :
- 50% minimum des ingrédients végétaux de la formule doivent être issus de l'agriculture biologique
- 5% minimum du total des ingrédients doivent être issus de l'agriculture biologique

3. Des audits annuels sur tous les sites de fabrication et de conditionnement des produits

Base Nationale des Sujets d'Examen de l'enseignement professionnel

Annexe 5 : données relatives à la résine nitrocellulosique

Formule chimique



Exemple d'une nitrocellulose possédant une teneur massique en azote de 14,15 % correspondant à six groupes fonctionnels nitrate par motif

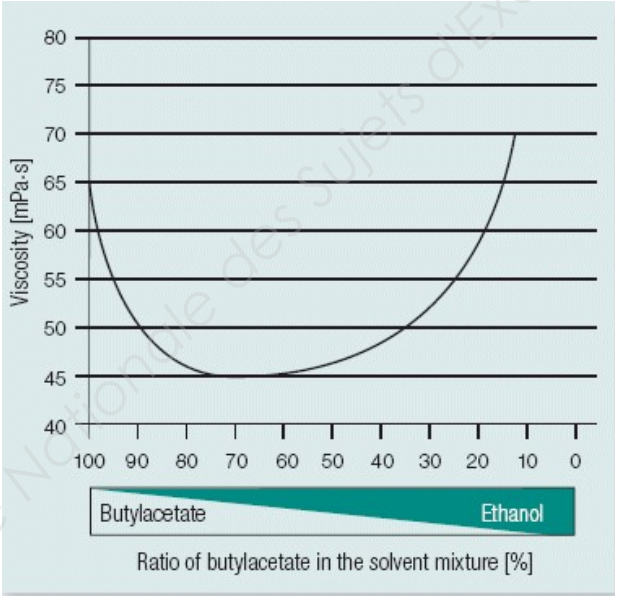
Données physico-chimiques

Forme de livraison : « Chips » solides (extrait sec : 100%)
T_G : 66 °C
Densité à 20 °C : 1,66

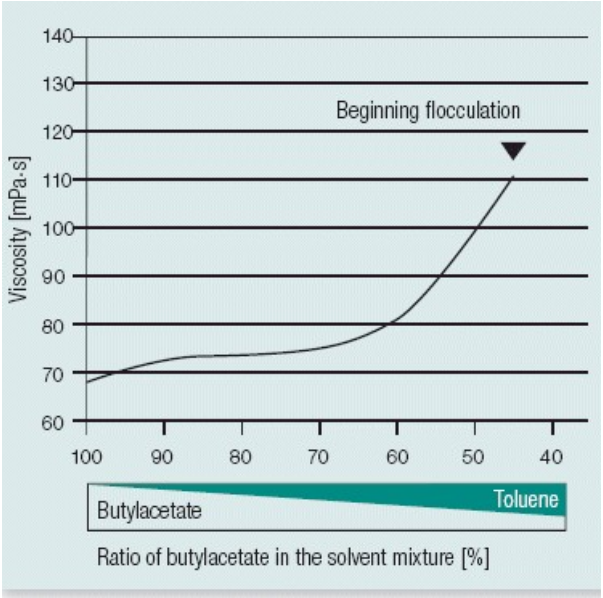
Paramètres de Hansen de la résine et rayon de la zone de solubilité de la résine :

δ_d (MPa$^{1/2}$)	δ_p (MPa$^{1/2}$)	δ_h (MPa$^{1/2}$)	Rayon (MPa$^{1/2}$)
17	8,7	9,3	9,0

Viscosité de solutions de résine dans des mélanges de solvants :



Cas d'un mélange acétate de butyle / éthanol



Cas d'un mélange acétate de butyle / toluène

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Annexe 6 : choix de la géométrie de mesure d'un colorimètre

Color Measurement : Specular Component Included (SCI) or Specular Component Excluded (SCE) ?

To measure the "true" color of an object, SCI mode is typically used. This type of measurement includes both specular and diffused reflected light, making it unaffected by any surface conditions. If we measure the two blue objects mentioned above, a measurement in SCI mode would generate the same color values for both objects. This mode is ideal when formulating recipes to match colors and meet color quality standards more effectively.

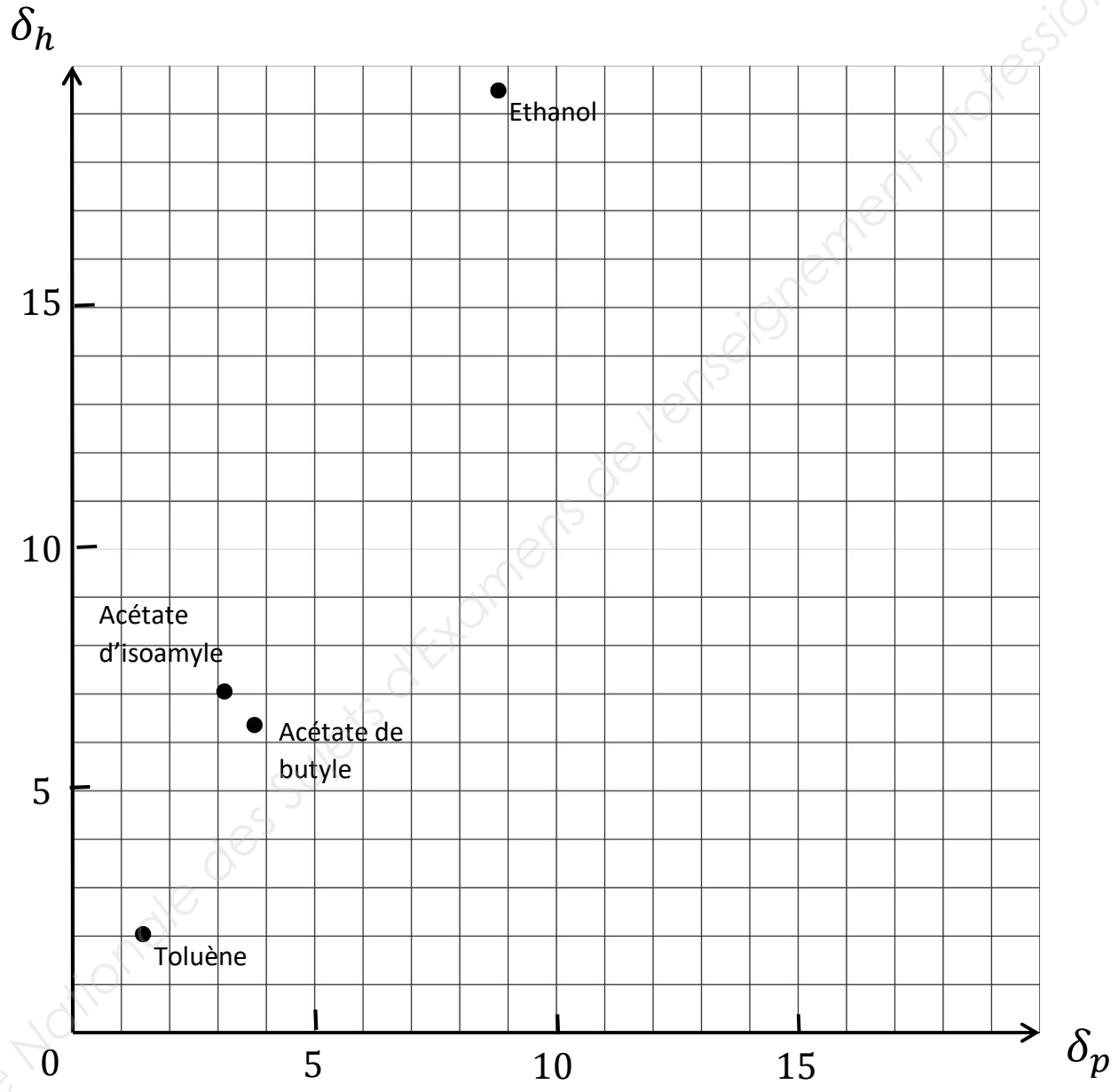
To measure the appearance of an object's color, SCE mode is typically used. This type of measurement excludes any specular reflected light, making it more sensitive to surface conditions. If we measure the two blue objects mentioned above, a measurement in SCE mode would generate different color values for each object.

Source (site internet de Konica-Minolta; http://sensing.konicaminolta.us/2014/02/specular-component-included-vs-specular-component-excluded/ ; visité le 6/04/2017)

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

DOCUMENT REPONSE
(à rendre avec la copie)

Espace de Hansen à deux dimensions (plan δ_p, δ_h)



Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Copyright © 2026 FormaV. Tous droits réservés.

Ce document a été élaboré par FormaV© avec le plus grand soin afin d'accompagner chaque apprenant vers la réussite de ses examens. Son contenu (textes, graphiques, méthodologies, tableaux, exercices, concepts, mises en forme) constitue une œuvre protégée par le droit d'auteur.

Toute copie, partage, reproduction, diffusion ou mise à disposition, même partielle, gratuite ou payante, est strictement interdite sans accord préalable et écrit de FormaV©, conformément aux articles L.111-1 et suivants du Code de la propriété intellectuelle. Dans une logique anti-plagiat, FormaV© se réserve le droit de vérifier toute utilisation illicite, y compris sur les plateformes en ligne ou sites tiers.

En utilisant ce document, vous vous engagez à respecter ces règles et à préserver l'intégrité du travail fourni. La consultation de ce document est strictement personnelle.

Merci de respecter le travail accompli afin de permettre la création continue de ressources pédagogiques fiables et accessibles.

Copyright © 2026 FormaV. Tous droits réservés.

Ce document a été élaboré par FormaV© avec le plus grand soin afin d'accompagner chaque apprenant vers la réussite de ses examens. Son contenu (textes, graphiques, méthodologies, tableaux, exercices, concepts, mises en forme) constitue une œuvre protégée par le droit d'auteur.

Toute copie, partage, reproduction, diffusion ou mise à disposition, même partielle, gratuite ou payante, est strictement interdite sans accord préalable et écrit de FormaV©, conformément aux articles L.111-1 et suivants du Code de la propriété intellectuelle. Dans une logique anti-plagiat, FormaV© se réserve le droit de vérifier toute utilisation illicite, y compris sur les plateformes en ligne ou sites tiers.

En utilisant ce document, vous vous engagez à respecter ces règles et à préserver l'intégrité du travail fourni. La consultation de ce document est strictement personnelle.

Merci de respecter le travail accompli afin de permettre la création continue de ressources pédagogiques fiables et accessibles.