

**Concours d'inspecteur
de la concurrence, de la consommation
et de la répression des fraudes
des 14 et 15 février 2011**

Concours externe à dominante scientifique et technologique

ÉPREUVE N° 3 : options (*durée 3 heures - coefficient 5*)

Le candidat choisira *une* option parmi les trois proposées et indiquera son choix sur sa copie

L'utilisation d'une calculatrice est autorisée.

- **Option A)** - agro-alimentaire et bio-industrie pages 2 à 5
- **Option B)** - technologies industrielles appliquées à la chimie..... pages 4 à 15
- **Option C)** - génies mécanique, électrique et thermique pages 16 à 18

OPTION A : agro-alimentaire et bioindustrie

Le saumon fumé

Produit de luxe initialement consommé en période de fête, le saumon fumé est devenu un aliment de consommation courante présent en toutes saisons sur les linéaires. En France, sa consommation a été multipliée par six depuis 1980, pour se stabiliser aux environs de 20 000 tonnes par an, ce qui fait de notre pays le plus gros consommateur mais aussi le plus gros producteur mondial. Le saumon fumé fait partie de la catégorie des produits transformés légèrement préservés, catégorie dans laquelle les problèmes d'altération sont les plus complexes et les moins étudiés.

4.□. **La production du saumon fumé**

4.3. Technologie

Les saumons destinés à être fumés proviennent essentiellement d'élevages norvégiens ou écossais. Les poissons sont abattus, saignés et éviscérés sur le lieu d'élevage, puis mis en glace avant d'être transportés en quatre à cinq jours dans les entreprises françaises. Ils sont alors étêtés, découpés en filets, parés avant l'étape de salage. Après séchage, les filets sont ensuite fumés.

4.3.□.□.□.□.□.□□□0□ Le salage

Expliquer le rôle de cette étape. Après avoir indiqué les différentes méthodes de salage, préciser celle à privilégier pour la qualité du produit.

1.1.2. Le fumage

Cette opération consiste à soumettre un aliment à l'action de produits gazeux se dégageant de la combustion de certains végétaux. Les substances contenues dans la fumée favorisent la conservation et améliorent la qualité gustative ainsi que leur aspect.

1.1.2.1. Indiquer les composants de la fumée impliqués dans les effets sur la conservation et la qualité organoleptique.

1.1.2.2. Citer les différentes technologies de fumage et les paramètres influençant ce type de traitement. Indiquer la technique à privilégier.

1.1.2.3. Le fumage présente un inconvénient : son effet toxique. Préciser l'origine de cette toxicité et expliquer les moyens technologiques permettant de la limiter.

1.2. Le produit fini

Le pH du saumon fumé est de l'ordre de 6,0–6,2, l'Aw comprise entre 0,96 et 0,99 et la teneur en eau est inférieure à 65%. La majeure partie de la production est commercialisée en tranches emballées sous vide, stockée à température réfrigérée (2 à 4 °C).

1.2.1. Définir le terme Aw et préciser la différence entre ce paramètre et la teneur en eau.

Certains saumons fumés bénéficient du Label Rouge et/ou de l'IGP. L'attribution de ces mentions est soumise à diverses exigences : plan de contrôles, traçabilité...

1.2.2. Indiquer succinctement ce que représentent ces deux mentions. Après avoir défini la traçabilité, citer quelques éléments qui permettront de l'assurer, dans le cas du saumon fumé.

2. La microflore du saumon fumé

Les bactéries principalement isolées des poissons d'eaux tempérées sont généralement des psychrophiles à Gram négatif, appartenant aux genres *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Photobacterium*, *Vibrio* et *Moraxella*.

2.1. Définir le terme psychrophile. Justifier la présence de micro-organismes dans la chair de poisson alors que le muscle du poisson vivant est stérile.

Le tableau de l'annexe 1 présente les résultats du dénombrement de la flore totale aéro-anaérobie à 30°C de 2 lots de saumon fumé provenant de 2 usines différentes.

2.2. Donner la signification de l'acronyme UFC. Tracer sur la même feuille les courbes de croissance $\ln(\text{flore totale})=f(\text{temps})$, de la flore totale des lots analysés. Déterminer le temps de génération moyen (en heures) pour chaque lot, ainsi que la vitesse spécifique de croissance. Commenter les résultats.

3. Sécurité sanitaire du saumon fumé

Les dangers (micro-organismes, parasites et molécules allergènes) liés à la consommation de saumon fumé ont longuement été débattus ces dernières années et les conclusions montrent que *Listeria monocytogenes* constitue le danger principal.

Le pouvoir pathogène de *Listeria monocytogenes* est dû à sa virulence et à la production de toxines.

3.1. Définir le terme toxine et présenter les principales toxines microbiennes impliquées en alimentaire.

3.2. L'infection débute par l'adhésion de la bactérie aux cellules épithéliales intestinales. La bactérie pénètre alors dans la cellule intestinale, s'y multiplie, passe dans le sang pour atteindre le système nerveux central provoquant encéphalite et méningite. Citer deux structures bactériennes pouvant être responsables de l'adhésion.

En France et dans d'autres pays européens, la législation tolère jusqu'à 100 UFC·g⁻¹ de *L. monocytogenes* dans le saumon fumé à sa date limite de consommation (DLC) à la condition que les entreprises aient effectué des études de vieillissement de leurs produits prouvant que le seuil de 100 UFC·g⁻¹ n'est jamais dépassé à la DLC.

3.3. Définir la DLC, préciser qui l'établit et comment elle est mentionnée.

3.4. Indiquer l'attitude à adopter par le distributeur si un produit de consommation comporte une DLC dépassée.

3.5. Expliquer la différence entre la DLC et la DLUO (date limite d'utilisation optimale).

La recherche et le dénombrement de *Listeria* dans le saumon fumé sont réalisés selon la norme AFNOR NFV08-55 dont les principales étapes sont indiquées en annexe 2. La composition des milieux utilisés est donnée en annexe 3.

3.6. Justifier la nécessité de l'enrichissement dans le cadre de cette analyse.

3.7. Expliquer le caractère inhibiteur du bouillon Fraser.

3.8. Sur gélose Oxford, les colonies de *Listeria* apparaissent sous forme de colonies grises luisantes, de 2 mm de diamètre environ, entourées d'un halo brun-noir. Justifiez la macroscopie des colonies suspectes.

4. Biopréservation du saumon fumé

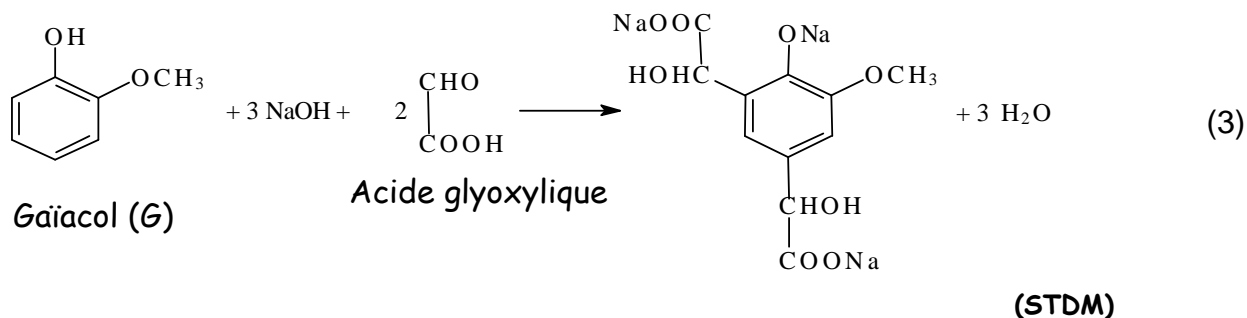
La biopréservation consiste à inoculer un produit par des bactéries sélectionnées pour leur aptitude à inhiber le développement de germes indésirables, sans modifier les qualités organoleptiques et sanitaires de ce produit. Les bactéries lactiques sont de bons candidats pour cette technologie car elles produisent souvent une large gamme de composés inhibiteurs. Ainsi, les souches de *Carnobacterium* produisent des bactériocines à activité anti-*Listeria* (Annexe 4).

4.1. Indiquer la nature biochimique des bactériocines.

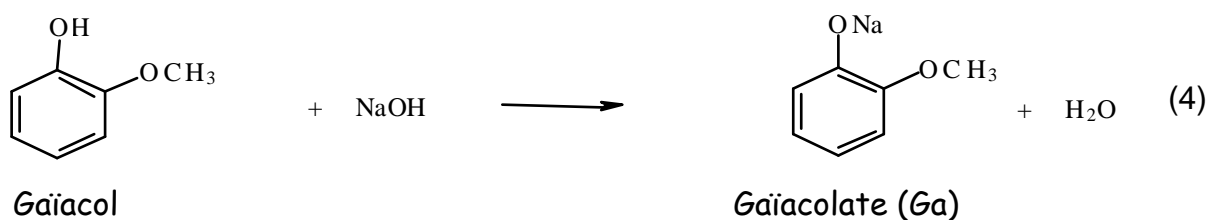
4.2. Les bactériocines peuvent être bactériostatiques ou bactéricides. Différencier ces deux termes.

4.3. Préciser le(s) contexte(s) industriel(s) dans lesquels on peut envisager l'utilisation de bactériocines pour l'inhibition de *L. monocytogenes*.

Une **réaction parasite** correspondant à une disubstitution a lieu simultanément. Elle conduit au sel trisodique de l'acide 2-hydroxy 3-méthoxy 1,5-dimandélique (noté **STDM**). Son équation-bilan (3) est la suivante :



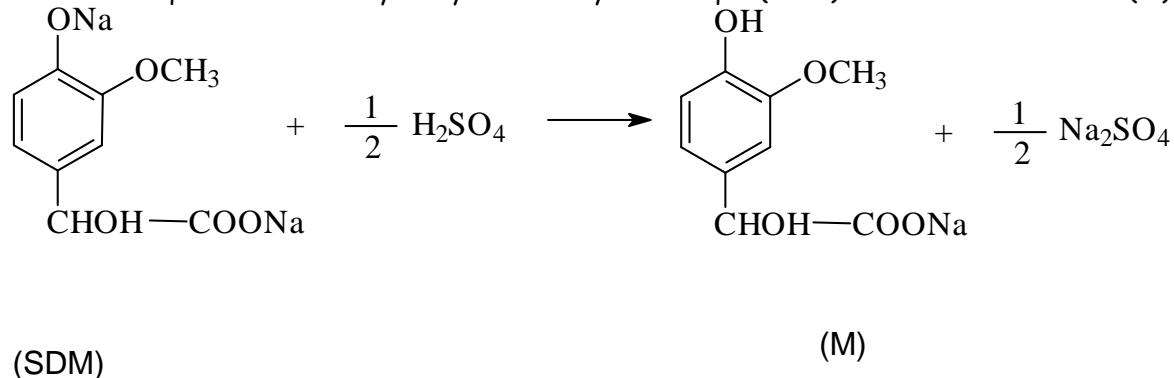
L'**excès de gaïacol** réagit avec la soude introduite en quantité suffisante pour donner du **gaïacolate** (noté **Ga**) selon la réaction (4) suivante :



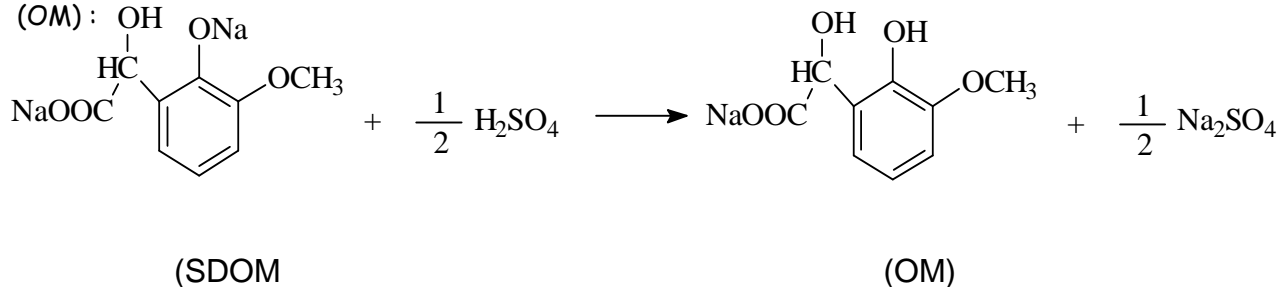
1.2. Neutralisation des produits

Le mélange réactionnel contenant les trois produits (SDM, SDOM et STDM) ainsi que le gaïacolate (**Ga**) provenant du gaïacol introduit en excès, est neutralisé à la sortie des réacteurs (repère 2) par une solution d'acide sulfurique (introduite en 3) afin de libérer les fonctions phénol mais pas les fonctions acide carboxylique. Les réactions de neutralisation intervenant sont les suivantes :

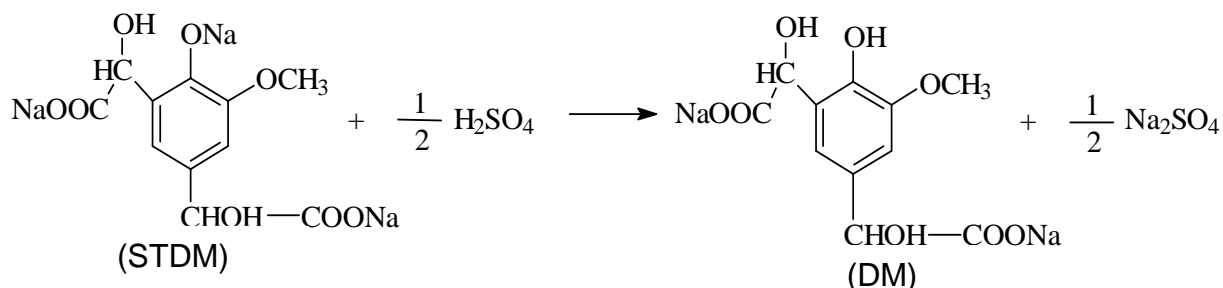
Le sel disodique de l'acide 4-hydroxy 3-méthoxy mandélique (SDM) conduit au **mandélate** (**M**) selon :



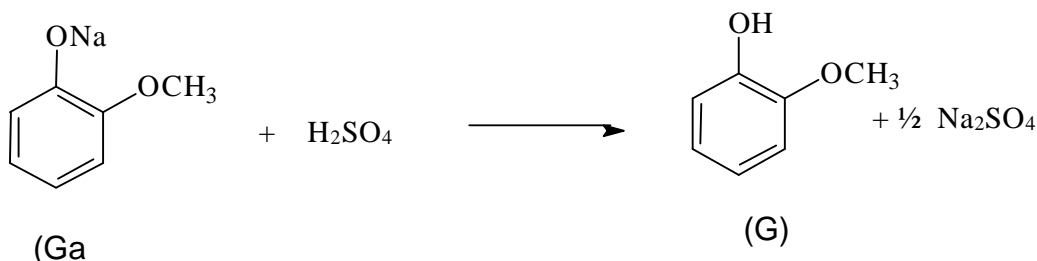
Le sel disodique de l'acide 2-hydroxy 3-méthoxy mandélique (SDOM) conduit à l'**orthomandélate** (**OM**) :



Le sel trisodique de l'acide 2-hydroxy 3-méthoxy 1,5-dimandélique (STDM) conduit au **dimandélate** (DM).

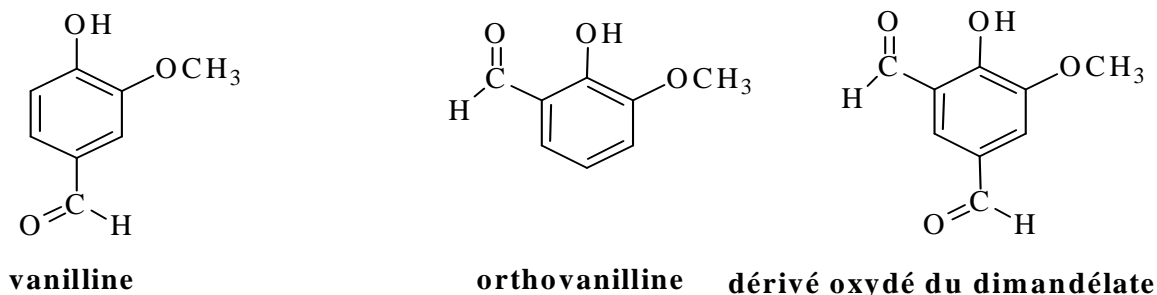


Le gäiocolate (Ga) se transforme au **gäiocol** (G) selon:



1.3. Réactions d'oxydation

L'oxydation ultérieure du **mandélate** (M) donnera la **vanilline**, celle de l'**orthomandélate** (OM) donnera l'**orthovanilline** et celle du **dimandélate** (DM) donne un dérivé oxydé polysubstitué. Les formules développées des produits obtenus sont représentées ci dessous :



2. Description de l'étape de condensation du procédé et bilan matière

Dans l'**annexe 1**, certaines caractéristiques des lignes d'écoulement (débits massiques des différentes espèces chimiques) sont fournies, d'autres seront à déterminer et à inscrire dans les cases correspondantes de l'**annexe 2** (à remettre avec la copie).

La production de l'unité industrielle est de 2100 t/an de vanilline au cours de 350 jours de fabrication. La masse molaire de la vanilline est de 152 g.mol^{-1} . On considère que toutes les étapes du procédé (condensation, oxydation et purification) ont un rendement de 100%.

Dans le procédé étudié, le gäiocol, **en excès** (quantité double de celle nécessaire), est introduit (repère 1) dans le réacteur avec l'acide glyoxylique et une quantité de soude suffisante (lessive à 40% en masse) pour salifier les fonctions phénol et acide carboxylique de tous les produits de la réaction ainsi que celle du gäiocol en excès.

Ces conditions opératoires permettent, à partir de 200 moles de gaiacol d'obtenir 82 moles de vanilline, 8 moles d'orthovanilline et 10 moles de dérivé oxydé du dimandélate et un excès de 100 moles de gaiacol qui sont recyclées.

2.1. Quantité de réactifs introduits (repère 1)

Justifier les débits massiques des réactifs introduits dans le réacteur (repère 1)

2.2. Composition du mélange réactionnel à la sortie de la série de réacteurs (repère 2)

Déterminer les débits massiques des produits formés et du gaiacolate sortant du réacteur en série (repère 2) et compléter l'annexe 2.

2.3. Quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la phase de neutralisation (repère 3)

Compte tenu des réactions de neutralisation ayant lieu dans la cuve de neutralisation, justifier le débit massique de la solution d'acide sulfurique à 98 % introduite (repère 3).

2.4. Composition du mélange sortant de la cuve de neutralisation (repère 4)

Déterminer les débits massiques des espèces chimiques sortant de la cuve (repère 4) et compléter l'annexe 2.

3. Description de la suite des opérations de l'étape de condensation

Après neutralisation, le mélange est envoyé (repère 4) dans une colonne d'extraction où l'excès de gaiacol est éliminé du mélange réactionnel par extraction à la méthylisobutylcétone (MIBC) (introduite en 5).

La phase organique (repère 6) contenant de la MIBC et le gaiacol en excès est extraite puis distillée sous vide. La MIBC et le gaiacol sont ensuite récupérés et recyclés. Seule l'opération de distillation sous vide va être étudiée dans cette partie.

La phase aqueuse (repère 7) contenant le mandélate (M), l'orthomandélate (OM), le dimandélate (DM) et une partie de la MIBC est distillée sous pression atmosphérique. La MIBC présente est recyclée et les produits de la condensation sont envoyés vers le réacteur d'oxydation.

Étude de la distillation sous vide

3.1. Pourquoi distille-t-on sous vide le mélange gaiacol-méthylisobutylcétone? Qu'attend-on en tête et en fond de colonne ?

3.2. La fraction molaire x_{MIBC} de la MIBC dans le mélange en fond de colonne est de 0,03. Compléter les débits massiques correspondant aux lignes 8 et 9.

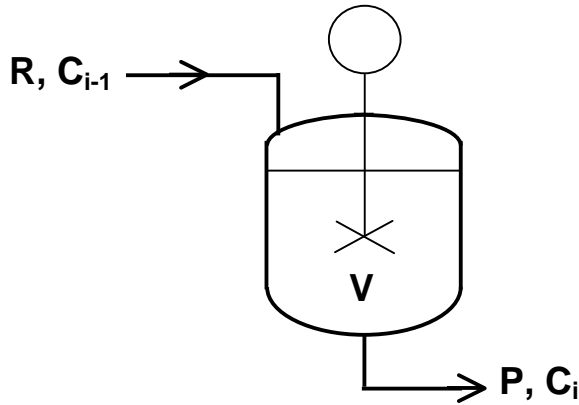
3.3. La température de fonctionnement du fond de colonne est fixée à 102 °C. A cette température, la pression de vapeur saturante du gaiacol est de 0,022 bar et celle de la méthylisobutylcétone de 0,053 bar. La pression partielle de l'air en fond de colonne est de 0,033 bar. On admet que les gaz obéissent à la loi de Raoult. Quelle est la pression régnant en fond de colonne ?

Rappel : Loi de Raoult : $p_i = x_i \cdot p_i^0$ avec : p_i : pression partielle du constituant i , x_i : fraction molaire du constituant i en phase liquide et p_i^0 : pression de vapeur du constituant i .

3.4. La perte de charge de la colonne est de 0,026 bar. Quelle est la pression en tête de colonne ?

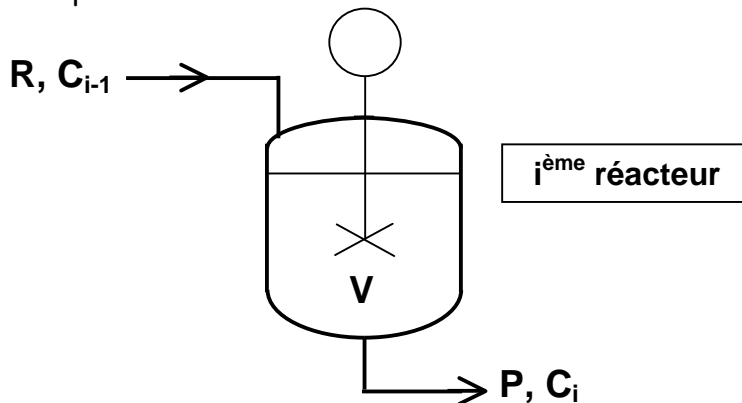
4. Etude de la série de réacteurs de condensation

La condensation en continu est effectuée dans six réacteurs identiques de volume V placés en



série. L'objectif de cette partie est de justifier l'utilisation de réacteurs en série en comparant le taux de conversion global à la sortie des 6 réacteurs à celui obtenu à la sortie d'un réacteur unique. La justification du nombre de réacteurs en série sera faite en comparant le taux de conversion obtenu avec six réacteurs à celui obtenu avec sept réacteurs.

Chacun des 6 réacteurs de condensation est assimilé à un réacteur isotherme, à niveau constant et parfaitement agité. La masse volumique du mélange réactionnel est constante. Les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux. Le mélange contenu dans le réacteur a la même composition que le mélange soutiré à la sortie. Le schéma de principe du $i^{\text{ème}}$ réacteur ($1 < i < 6$) est représenté ci dessous :



On note :

R : débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) total d'entrée

P : débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) total de sortie

C_{i-1} : concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) en réactif A alimenté à l'entrée du $i^{\text{ème}}$ réacteur (sortant du $(i-1)^{\text{ème}}$)

C_i : concentration ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) en réactif A à la sortie du $i^{\text{ème}}$ réacteur
 v_i : vitesse ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) de disparition du réactif A dans le $i^{\text{ème}}$ réacteur
 V : Volume du réacteur (m^3)
 X_i : taux de conversion du réactif A dans le $i^{\text{ème}}$ réacteur

Rappel : taux de conversion : $X = \frac{\text{Quantité de réactif ayant réagi}}{\text{Quantité de réactif alimenté}}$

4.1. Etude du $i^{\text{ème}}$ réacteur

4.1.1. Exprimer le taux de conversion X_i dans le $i^{\text{ème}}$ réacteur en fonction de C_{i-1} et C_i .

4.1.2. Exprimer la quantité de réactif A ayant disparu dans le réacteur par unité de temps en fonction de sa vitesse de disparition v_i et du volume V du réacteur.

4.1.3. En effectuant un bilan de matière sur le réacteur fonctionnant en régime permanent et en utilisant les relations précédentes, montrer que le temps de passage τ_i s'écrit :

$$\tau_i = \frac{C_{i-1} \cdot X_i}{v_i}$$

4.1.4. La réaction étant d'ordre un par rapport au réactif A, la vitesse de disparition v_i s'écrit donc:

$$v_i = k \cdot C_i. \text{ Montrer que } \tau_i = \frac{C_{i-1} - C_i}{k \cdot C_i}$$

4.1.5. Si τ est le temps de passage total dans l'ensemble des n réacteurs, montrer que $\tau_i = \frac{\tau}{n}$

4.2. Justification de l'utilisation de six réacteurs en cascade dans le procédé.

Dans le cas de la synthèse de la vanilline, $n = 6$, A est le gaiacol et le produit k. τ est un nombre sans dimension égal à 0,735.

4.2.1. Étude d'une série de n réacteurs de volume V

a) Montrer que le rapport des concentrations C_i / C_0 entre la concentration à la sortie du $i^{\text{ème}}$ réacteur et celle à l'entrée du premier réacteur a pour

$$\text{expression : } \frac{C_i}{C_0} = \left(1 + \frac{k \cdot \tau}{n}\right)^{-i}$$

b) Exprimer le taux de conversion global de l'ensemble des i premiers réacteurs. En déduire la valeur du taux de conversion global à la sortie du 6ème réacteur.

4.2.2. Etude d'un réacteur unique

a) Quel serait le taux de conversion si on réalisait la condensation dans un réacteur unique ayant même débit et même temps de passage global?

b) Quel serait le volume du réacteur unique qui permettrait d'obtenir le même taux de conversion que les six réacteurs en série ? Conclure.

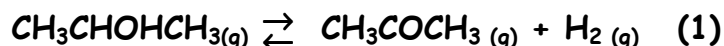
II- Synthèse de la propanone

La vanilline est une des matières premières les plus importantes de l'industrie des arômes synthétiques. Par exemple, la synthèse organique du gingérol racémique a pour point de départ la vanilline. Le réactif utilisé lors de cette synthèse est la propanone. Nous allons étudier d'une part une voie de synthèse de la propanone à partir du propan-2-ol et d'autre part la structure du sulfure de zinc qui permet d'obtenir le catalyseur utilisé dans cette synthèse.

Le principal **procédé de synthèse** de la propanone est le procédé au cumène qui consiste en une oxydation du cumène ou isopropylbenzène suivie par une décomposition de l'hydroperoxyde obtenu.

C'est un autre procédé, celui exploité aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest, qui est étudié dans cette partie du sujet. Il met en œuvre la déshydrogénation du propan-2-ol.

La réaction a lieu en phase gazeuse à une température comprise entre 300 °C et 400 °C, sous une pression totale de 2 bars avec un catalyseur solide à base d'oxyde de zinc. Son équation bilan (1) est la suivante :



1. Rappeler le rôle d'un catalyseur. Justifier le qualificatif d'hétérogène donnée à la catalyse mise en œuvre dans cette réaction et indiquer les paramètres qui la gouvernent.

2. A une température θ voisine de 370 °C, la valeur de la constante d'équilibre K° de cette réaction est de 3,4 et celle de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de 55 kJ.mol⁻¹.

2.1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K° en fonction des pressions partielles des différents gaz et de la pression de référence P^0 .

2.2. On part de propan-2-ol pur.

a) Exprimer les pressions partielles des différents gaz en fonction du taux de dissociation α du propan-2-ol. et de la pression totale P .

b) La pression totale P valant 2 bars, déterminer les valeurs des pressions partielles des différents gaz à l'équilibre.

2.3. On souhaite augmenter le rendement de la synthèse de la propanone :

a) Comment faut-il faire varier la pression totale par rapport à la valeur précédente ($P=2\text{bars}$) si on travaille à température constante ? (justifier la réponse).

b) Comment faut-il faire varier la température par rapport à la valeur précédente ($\theta=370^\circ\text{C}$) si on travaille à pression totale constante ? (justifier la réponse).

3. **Le catalyseur** utilisé pour la réaction (1) est à base de d'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc est préparé par grillage du sulfure de zinc ZnS dont la forme la plus commune est la blende .

La maille élémentaire de la blende est un cube d'arête a que l'on peut découper en 8 petits cubes d'arête $a/2$.

Les anions S^{2-} occupent les sommets et les centres des faces du cube d'arête a . Les cations Zn^{2+} occupent les centres de la moitié des cubes d'arête $a/2$ (les cubes d'arête $a/2$ occupés ne sont en contact les uns avec les autres que par une arête ou un sommet).

3.1. Déterminer le nombre d'ions S^{2-} et le nombre d'ions Zn^{2+} par maille.

3.2. Déterminer la masse volumique de la blende.

3.3. Etablir la relation entre les rayons R^+ et R^- du cation et de l'anion et l'arête a sachant que les ions antagonistes les plus proches sont tangents.

3.4. Etablir l'expression de la compacité de la structure c'est à dire le rapport entre le volume occupé dans la maille par les ions et le volume total de la maille, en fonction de R^+ , R^- et a (On considèrera qu'un ion de rayon R est assimilable à une sphère et occupe donc un volume égal à $4/3 \pi R^3$).

Données :

Pression de référence : $P^0 = 1 \text{ bar}$

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Blende :

Arête de la maille de la blende : $a = 541,1 \text{ pm}$

Masse molaire du sulfure de zinc ZnS : $M = 97,4 \text{ g.mol}^{-1}$

