



Licence Sciences et Techniques (LST)

# GENIE CHIMIQUE

## PROJET DE FIN D'ETUDES

**Evaluation des paramètres de performance de la méthode  
d'analyse des cendres dans le soufre à usage industriel**

**Présenté par :**

◆ Abir EL-BOUASLI

**Encadré par :**

◆ Mr Said KOUNBACH (OCP)

◆ Pr Khadija MOUGHAMIR (FST)

**Soutenu Le 14 Juin 2013 devant le jury composé de:**

- Pr Khadija MOUGHAMIR

- Pr Adiba KANDRI

- Pr Safia SABER

**Stage effectué à l'OCP\_ELJADIDA**

**Année Universitaire 2012 / 2013**

# sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : présentation de l'organisme d'accueil</b>	
I. Présentation du groupe OCP.....	3
1. Historique.....	3
2. Evaluation du groupe OCP à travers le temps.....	4
II. Présentation du pole industriel Jorf Lasfar.....	4
1. Introduction.....	4
2. Maroc phosphore Jorf Lasfar.....	5
III. Présentation du laboratoire centrale.....	6
1. Cellule technique.....	6
2. Cellule gestion.....	7
<b>Chapitre II : Etude bibliographique</b>	
I. Généralités sur le soufre.....	10
1. Définition.....	10
2. Source du soufre.....	10
3. Propriétés.....	11
4. Impact du soufre sur la santé.....	12
II. Critères de validation d'une méthode d'analyse.....	13
1. Définition.....	13
2. Facteurs influencent sur la variabilité de mesure.....	15
III. Généralité sur les cendres dans le soufre.....	15
IV. Notions statistiques.....	16
1. La moyenne.....	16
2. La variance des séries.....	17
3. Ecart type.....	17
4. L'écart type relatif et le coefficient de variation.....	17
<b>Chapitre 3 : Etude expérimentale</b>	
I. Méthode d'analyse des cendres dans le soufre.....	19
1. Objet et domaine d'application.....	19
2. Principe.....	19
3. Appareillage.....	19
4. Echantillonnage et préparation de l'échantillon pour l'essai.....	19

5. Expression des résultats.....	20
II. Résultats et discussion.....	20
1. Préparation.....	20
2. Calcul statistique.....	21
<b>Conclusion et perspectif.....</b>	<b>23</b>

# Introduction

Dans le but d'améliorer nos connaissances et de renforcer notre formation de licence de Génie chimique dispensée à la faculté des sciences et techniques de Fès, nous devons effectuer un stage dans une entreprise.

C'est dans ce contexte que j'ai préparé mon projet de fin d'étude au Laboratoire central de l'Office Chérifien des Phosphates « OCP » de Jorf Lasfar, qui est considéré comme l'un des opérateurs les plus importants de l'industrie chimique marocaine.

La direction des industries chimiques de Jorf Lasfar détient une grande part de la production en matière d'acide phosphorique et des engrais, et dans le but de satisfaire les exigences de ses clients en matière de la qualité des produits fournis, un contrôle de la qualité des produits utilisés et à chaque phase de fabrication.

La direction du complexe industriel de Jorf Lasfar a instauré au départ de son installation un laboratoire central, permettant d'établir des analyses sur la totalité des produits existants. Ces analyses sont établies selon des normes nationales et internationales, elles portent sur les phosphates qui constitue une matière première du procédé de la fabrication d'acide phosphorique, le gypse, les engrais et également sur les eaux, le soufre et l'acide sulfurique. Parmi les éléments qui nécessite un suivi rigoureux, on site le soufre qui cause des problèmes au niveau de la fabrication de l'acide sulfurique a cause de l'augmentation de son taux de cendre, c'est pour cela le laboratoire central de l'OCP Jorf Lasfar a opté pour la validation de la méthode d'analyses des cendres dans le soufre.

Mon rapport comporte trois parties :

- ✓ Une présentation générale du groupe OCP ;
- ✓ Une étude bibliographique comportant les critères de validation d'une méthode d'analyse et généralités sur le soufre ;
- ✓ Et l'étude expérimentale sur le taux des cendres dans le soufre et la présentation des performances obtenues.

## Chapitre I :

---

---

# Présentation de l'organisme d'accueil

---

---

## *I. Présentation du groupe OCP :*

### *1. Historique :*

L'Office Chérifien des Phosphates fut créé le 7 août 1920 par le dahir qui réservera à l'état tous les droits de recherche et d'exploitation du phosphate, ainsi que le monopole des ventes de ce minerai sur le marché. L'exploitation effective du minerai ne fut entreprise qu'en 1921 dans la région d'Oued Zem. Dès cette période, l'OCP a connu une très vive expansion sans relâche grâce à la qualité du minerai extrait et à l'appréhension des pays demandeurs.

L'OCP a commencé une très large industrialisation avec son activité et a créé des usines pour les dérivées du phosphates (acide phosphorique, fertilisants, etc.), ce qui constituera le noyau du groupe OCP.

Cependant, en ces dernières années, l'activité a repris grâce au dynamisme que connaît le groupe actuellement, et en développement du partenariat avec les pays importateurs manifestes en créant des entreprises mixtes, grâce à la diversification de l'activité pour passer de l'extraction pure et simple du pays et au faible coût d'exploitation.

Le phosphate brut extrait du Khouribga-Youssoufia, Boucraa-Laayoun est exporté tel ou livré aux industries chimiques du groupe à Safi ou à Jorf Lasfar pour être transformé en produits dérivés commercialisables : acide phosphorique purifié, acide phosphorique de base, engrais solides. Ces produits sont dirigés soit pour l'utilisation interne ou exporté dans le monde entier, ces exportations représentent 25 à 30% du commerce international du phosphate et de ses dérivés.

## 2. Evaluation du groupe OCP à travers le temps :

**1920:** Début de l'extraction du phosphate à Boujniba dans la zone de Khouribga (1<sup>er</sup> Mars 1921).

**1930:** Ouverture d'un nouveau centre de Youssoufia, connu alors sous le nom de Luis Gentil (1931).

**1950:** Mise en œuvre de la méthode d'extraction en ciel découverte à Khouribga.

**1960:** Démarrage de Maroc Chimie à Safi, pour la fabrication des dérivés phosphate: acide Phosphorique et engrais (1965).

**1970:** Création du groupe OCP, structure organisationnelle intégrant l'OCP et ses entreprises filiales (1975).

**1981:** Partenariat industriel en Belgique: Prayon (1981).

Démarrage d'un nouveau site de valorisation de phosphate : le site de Jorf Lasfar, avec Maroc Phosphore III- IV (1986).

**1990:** Exploration nouveaux projets de partenariats industriels et de renforcement de capacités.

**1996:** Partenariats industriels avec grande paroisse, usine EMAPHOS pour l'acide Phosphate purifié (Maroc/ Belgique/ Allemagne).

**1997 :** Accord d'association entre groupe OCP et le groupe indien birlan pour la réalisation de l'unité de production de l'acide Phosphorique (Maroc/inde) Imacid

**2004 :** création de société «Pakistan Maroc phosphore».

## II. Présentation du pole industriel Jorf Lasfar

### 1. Introduction :

Toujours dans le cadre du développement de son potentiel de valorisation de phosphate, le groupe OCP, en 1985, a mis démarrage sur le site de Jorf Lasfar à El Jadida, plusieurs unités industrielles pour la production des acides et des engrais.

Le site Jorf Lasfar a été retenu pour l'implantation de cet important ensemble industriel, compte tenu des avantages suivants :

- proximité des zones minières permettant son alimentation en phosphate (Khouribga)
- existence d'un port à tirant d'eau important ;
- disponibilité de l'eau de mer et de l'eau douce ;
- disponibilité de terrains pour les extensions futures.

Cet ensemble qui se situe dans une enceinte s'étendant sur 1700 ha environ, a permis le développement d'une infrastructure moderne et diversifiée (route, chemin de fer, eau douce, éclairage, assainissement).

L'organisation de la direction pôle chimie Jorf Lasfar s'inscrit dans un mouvement d'adaptation continue des structures internes. Cette direction comprend le projet Promotion et valorisation du site PCJ/PV, le projet Audit et Procédures PCJ/AP, le service Etude et Analyse PCJ/EA et quatre directions :

- MAROC PHOSPHORE III-IV qui a démarré en 1986 ;
- EMAPHOS, en partenariat avec Prayon (Belgique) et C.F Budenheim (Allemagne), qui a démarré en 1998 pour la production d'acide phosphorique purifiée ;
- IMACID, en partenariat avec le groupe BIRLA (Inde) qui a démarré en 1999 ;
- PAKPHOS, en partenariat avec le groupe pakistanais FAUJI qui a démarré en 2007.
- BUNGE, en partenariat avec le groupe brésilien BUNGE FERTELIZANTES qui a démarré en 2009.

## 2. Maroc phosphore Jorf Lasfer.

Après le complexe industriel MAROC PHOSPHORE I & II à Safi, le groupe OCP a décidé de réaliser le complexe industriel MAROC PHOSPHORE III & IV à Jorf Lasfar pour doubler sa capacité de valorisation des phosphates. Ce complexe qui a démarré en 1986 et permet de produire annuellement :

1,7 millions de tonnes  $P_2O_5$  d'acide phosphorique ;

1,8 millions de tonnes équivalent DAP.

Cette production nécessite la transformation d'environ :

6,3 millions de tonnes de phosphates extraites des gisements de Khouribga ;

1,78 millions de tonnes de soufre ;

0,41 millions de tonnes d'ammoniac.

### 1. Présentation du laboratoire centrale :

Le laboratoire central a pour mission générale de contribuer à la réalisation, au moindre coût des objectifs de la Direction par son contrôle et par les prestations fournies dans le domaine de la qualité des produits.

Il dispose des cellules suivantes :

- une cellule technique composée de quatre sections techniques
- une cellule de gestion qui comprend la section de gestion des équipements, la section de gestion du consommable, la section de gestion des locaux et la section de gestion du personnel.

### 1. Cellule technique :

Elle comprend les sections techniques qui ont pour mission d'effectuer, pour le compte des différents ateliers de Maroc Phosphore Jorf Lasfar, IMACID et EMAPHOS, des analyses chimiques, physiques et granulométriques. Environ 500 000 détermination/an sont ainsi effectuées

#### a. Section phosphorique et Section Engrais :

Ces sections réalisent les analyses physico-chimiques des phosphates, des acides phosphoriques et des engrais, nécessaires pour le bon fonctionnement des ateliers phosphoriques et engrais de Maroc Phosphore Jorf Lasfar et l'atelier phosphorique d'IMACID ainsi que les analyses granulométriques des phosphates et des engrais.

Ces deux sections réalisent également toutes les analyses de l'acide phosphorique et des engrais exportés.

#### b. Section Utilités, Sulfurique et Environnement :

Cette section a la charge de réaliser les analyses nécessaires aux ateliers sulfuriques, centrales et traitement des eaux de Maroc Phosphore Jorf Lasfar et d'IMACID.

Les échantillons analysés peuvent être soit de l'acide sulfurique, du soufre et des eaux des ateliers sulfuriques, de traitement des eaux soit des condensas de la centrale thermique.

En outre, cette section assure le suivi des émissions des produits gazeuses et des rejets liquides et solides de tout l'Ensemble Industriel de Jorf Lasfar.

#### c. Section Emaphos et Prétraitement :

Cette section réalise le contrôle et le suivi de produits de l'unité de prétraitement et de l'usine d'Emaphos. Elle effectue des analyses physico-chimiques et granulométriques de ces ateliers.

Par ailleurs, pour chaque Section Technique, en effectue :

- La réception des échantillons,
- La préparation des échantillons,
- La préparation des réactifs et des étalons,
- La granulométrie pour les phosphates et les engrais.

Les prestations effectuées par le laboratoire central sont réalisées pour des clients internes, qui sont les différents ateliers et services du pôle chimie Jorf Lasfar. Parfois, le laboratoire central effectue des prestations pour des clients externes soit du groupe OCP ou autre Différents équipements sont disponibles ainsi utilisés pour la réalisation de ces analyses à savoir :

- Les spectromètres à plasma (ICP),



- Les analyseurs automatiques du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et du carbone organique,
- Le spectrophotomètre d'absorption atomique,
- Les spectrophotomètres UV-VISIBLE,
- Les pH-mètres, les conductimètres, les ionomètres, les potentiographes, les densimètres automatiques, les turbidimétries, et d'autre,
- Les balances, les étuves, les fours, les turbidimétries, et d'autre
- Les broyeurs, les tamiseuses, et d'autre

### **3. Cellule gestion :**

La cellule gestion comprend :

#### **a. Section de gestion des équipements :**

Elle est responsable de : l'élaboration des budgets d'investissement, la réception de matériel, le suivi et la gestion de matériel reçu.

#### **b. Section de gestion du matériel et des produits et matériel consommable :**

Elle est chargée de l'élaboration d'expressions des besoins pour l'approvisionnement en produits consommables, la réception de produits chimiques et matériel consommable, le suivi et la gestion de matériel consommable reçu.

#### **c. Section de gestion du personnel**

Elle assure la gestion du personnel: l'élaboration et le suivi des besoins en personnel en coordination avec la section gestion de personnel, l'expression des besoins en formation, en coordination avec le responsable technique du laboratoire, le suivi des mouvements du personnel (planning des congés, pointage, absences,...).

# Chapitre II :

---

---

## Etude bibliographique

---

---

### I. Généralités sur le soufre :

#### 1. Définition :

Le **soufre** est un élément chimique de la famille des chalcogènes, de symbole S et de numéro atomique 16.

C'est un non-métal multivalent, inodore, insipide et abondant, ne se dissout pas dans l'eau. Le soufre est surtout connu sous la forme de cristaux jaunes et se trouve dans beaucoup de minéraux (sulfure et sulfate), particulièrement dans les régions volcaniques. L'essentiel du soufre exploité est cependant d'origine sédimentaire. Les états d'oxydation les plus communs du soufre sont (-2), (+2), (+4).

C'est un élément essentiel pour tous les êtres vivants et est nécessaire pour plusieurs acides aminés et par conséquent dans de nombreuses protéines. Le soufre est principalement

employé comme engrais (sulfates) et phytosanitaire fongicide (contre l'oïdium de la vigne) mais est également largement utilisé dans les allumettes et les insecticides

## 2. Source du soufre :

Le soufre se trouve naturellement en grande quantité, composé à d'autres éléments sous forme de :

### a. Sulfure :

Généralement sous forme de :

- **Pyrite** : espèce minérale composée de sulfure de fer, de formule  $\text{FeS}_2$  pouvant contenir des traces de Ni, Co, As, Cu, Zn, Ag, Au, Tl, Se, V. Elle forme une série avec la cattiérite  $\text{CoS}_2$ .
- **Cinable** : espèce minérale composée de sulfure de mercure de formule  $\text{HgS}$ .
- **Galène** : espèce minérale composée de sulfure de plomb de formule  $\text{PbS}$  avec des traces : Ag, Bi, Se, Te, Cu, Zn, Cd, Fe, As, Sb, Mo, Au.
- **Sphalérite** : Le sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ) cristallise en plusieurs polytypes, les deux principaux étant la sphalérite et la wurtzite.

### b. Sulfate :

sous forme de :

- **Gypse** : espèce minérale composée de sulfate hydraté de calcium de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- **Barite (ou baryte)** : espèce minérale composée de sulfate de baryum de formule  $\text{BaSO}_4$  avec des traces de Sr, Ca et Pb.
- **Vitriols** : L'acide sulfurique (anciennement appelé huile de vitriol ou vitriol) est un composé chimique corrosif de formule  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Cet élément se trouve aussi en petites quantités dans le charbon et le pétrole, qui produisent de l'anhydride sulfureux lorsqu'ils brûlent.

#### 4. Propriétés :

##### ✓ Chimiques :

Numéro atomique	16
Masse atomique	32,06 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	2,5
Masse volumique	2,07 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,184 (-2) nm 0,029 (+6)
Isotopes naturels	4
Configuration électronique	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
Energie de première ionisation	999,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	- 0,51 V

Tableau 1 : propriétés chimique du soufre

##### ✓ Physiques :

Etat physique	Solide
Couleur	jaune brillant
Odeur	aucun (si parfaitement pur)
Point de fusion	110-120 °C
Point d'ébullition	445 °C
Densité à 20°C	environ 2,1 kg/dm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Point éclair	160 °C
Point d'Inflammabilité	190°C (nuage de poudre) – 220°C (couche)
Limite d'explosivité (vol % en air)	3.3 - 46.0 (référé au sulfure)

	d'hydrogène)
Limite d'explosivité de la poudre	35 - 1400 g/m <sup>3</sup>
Température d'auto inflammation	232 °C

Tableau 2 : propriétés physique du soufre

#### 4. Impact du soufre sur la santé :

Les substances sulfuriques peuvent avoir sur la santé les effets suivants :

- Effets neurologiques et modification du comportement ;
- Perturbation de la circulation sanguine ;
- Problèmes aux yeux, problèmes de vision ;
- Problème de reproduction ;
- Dommages sur le système immunitaire ;
- Désordre gastro-intestinal ;
- Problème de fonctionnement du foie et des reins ;
- Perturbation du métabolisme hormonale.

## II. Critères de validation d'une méthode d'analyse :

### 1. Définition :

L'objectif de la validation des méthodes d'essai est de prouver de façon traçable qu'une méthode d'essai donnée livre des résultats permettant ainsi de vérifier le respect de spécifications préétablies. Dans le cadre de la validation des méthodes d'essai physicochimiques, l'identification, l'élimination des erreurs systématiques (justesse) et la réduction de la dispersion des résultats des mesures (fidélité) sont au premier plan.

Avant que le laboratoire intègre une méthode validé, il procède des analyses pour confirmer sa validation. Cela suppose toutefois que le personnel du laboratoire ait suffisamment d'expérience en la matière. Même lorsque des méthodes d'essai normalisées sont considérées comme validées, tout laboratoire doit pouvoir apporter la preuve que la méthode est maîtrisée en interne (vérification de la fidélité, justesse, limite de décision).

#### **a. Le domaine d'application**

Pour une analyse quantitative le domaine d'application d'une méthode est déterminé en examinant des échantillons avec des concentrations de substances différentes et en déterminant l'intervalle de concentration pour lequel la fidélité et la justesse peuvent être atteintes.

#### **b. Limite de détection d'une méthode (LDM)**

La limite de détection est la plus petite quantité du composé à doser pouvant être détectée mais non nécessairement quantifiée comme exacte. La limite de détection est un paramètre des essais limites.

#### **c. Limite de quantification d'une méthode (LOM)**

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

#### **d. Limite de linéarité (LL)**

La limite de linéarité est le plus haut niveau fiable de mesure qu'on puisse utiliser en tenant compte de tous les facteurs à considérer dans une méthode.

#### **e. Fidélité**

La fidélité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises dans des conditions déterminées. Selon les conditions d'exécution de l'essai, cette caractéristique s'exprime sous forme de répétabilité ou de reproductibilité pour une méthode

##### **i. Répétabilité**

La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais indépendants entre eux, obtenus avec la même méthode sur un échantillon identique soumis à l'essai effectué dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même équipement dans un court intervalle de temps.

##### **ii. Reproductibilité**

La reproductibilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais, indépendants entre eux, obtenus avec la même méthode sur un échantillon

identique soumis à l'essai dans différents laboratoires par différents opérateurs utilisant un équipement différent.

#### f. Justesse

La justesse à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant  $n$  fois le procédé expérimental.

On peut la déterminer à l'aide :

- d'un matériau de référence ;
- des ajouts dosés ;
- d'une seconde méthode (une méthode de référence).

En utilisant, une seconde méthode dont le principe doit être différent de celui de la méthode à valider, la justesse relative sera le degré de concordance entre la méthode à valider et la méthode de référence. Ainsi elle s'exprimera par l'erreur relative définie par l'équation suivante :

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{|\bar{X}_N - \bar{X}_I|}{\bar{X}_N} * 100$$

Avec :

$\bar{X}_N$  : la moyenne de la reproductibilité de la méthode normalisée.

$\bar{X}_I$  : la moyenne de la reproductibilité de la méthode interne.

#### 2. Facteurs influencent sur la variabilité de mesure :

La variabilité des résultats inhérente à une méthode d'essai peut être due à plusieurs facteurs :

- L'instrument de mesure utilisé ;
- L'opérateur ;

- Le mode opératoire de mesurage ;
- Les conditions d'ambiance (grandeurs d'influence : température, humidité, éclairage, ...etc.) ;
- Le temps entre deux mesures.

### III. Généralité sur les cendres dans le soufre

Le procédé de fabrication de l'acide sulfurique est exploité au niveau de l'atelier sulfurique du Maroc phosphore Jorf Lasfar selon le mécanisme réactionnel suivant :

- ✓ La combustion:  $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- ✓ La conversion:  $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$
- ✓ L'absorption:  $SO_3 + (H_2SO_4, H_2O) \rightleftharpoons 2 H_2SO_4$

La combustion du soufre liquide se fait dans un four à une température entre 900 et 1100°C, ce dernier fait fonction d'un réacteur chimique où le soufre se mélange intimement à l'air pour être brûlé.

Les matières minérales contenus dans le soufre et ayant une température supérieur ou égale à 900°C (généralement les cendres composées d'oxyde de silice (SiO<sub>2</sub>) et de fer (FeO) qui ne sont pas retirés lors de la filtration du soufre après sa fusion) sont ainsi déchargées de leur matrices organiques restent solides et passent à travers la chaudière sous forme de cendres volatils, ces derniers engendrent des problèmes lors de la conversion de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) en trioxyde de soufre (SO<sub>3</sub>) car elles amènent à la désactivation et l'empoisonnement du catalyseur de pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) qui se présente sous la forme d'anneaux extrudés de 2 cm de longueur et 1 cm de diamètre et qui catalyse l'oxydation du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) en trioxyde (SO<sub>3</sub>), qui par réaction avec de l'eau produit l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Cette baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité des catalyseurs intervient par le blocage progressif des centres actifs et provoque par conséquences des pertes plus au moins importantes vis-à-vis du rendement de l'acide sulfurique, dans ce cas il faut déclarer l'arrêt de l'atelier et lancer son entretien par le vidange des réacteurs de conversion suivie d'une opération de criblage permettant d'isoler « les anneaux de catalyseur » restés entiers, des cendres qui réduisent leur activité en les faisant retourner par la suite dans les réacteurs de conversion.



#### IV. Notions statistiques

Pour estimer les erreurs (systématiques ou aléatoires) affectant des analyses effectuées par des expérimentateurs ou pour définir les critères permettant de valider une méthode d'analyses, il est nécessaire d'effectuer plusieurs analyses afin d'apprécier notamment les effets aléatoires ou imprévisibles.

Chaque effet aléatoire est estimé par un paramètre de dispersion qui est la variance ou son écart-type associé (racine carrée de la variance).

##### 1. La moyenne :

La moyenne ou moyenne arithmétique  $\bar{X}$  est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

##### 2. La variance des séries :

La dispersion des valeurs  $X_i$  autour de leur moyenne est obtenue en calculant la variance.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

##### 3. Ecart type :

Ecart type de l'échantillon, qui est une mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance.

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

##### 4. L'écart type relatif ( $\sigma_r$ ), et le coefficient de variation

L'écart type relatif se calcule en divisant l'écart type par la moyenne de la série des données, elle est souvent exprimée en partie pour mille (‰), ou en pour-cent (%), en multipliant ce rapport par 1000, ou par 100.

$$\sigma_r = \frac{S}{\bar{X}} \times 1000$$

Ainsi :

Lorsque l'écart type relatif est multiplié par 100%, on l'appelle le coefficient de variation :

$$C.V = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

## Chapitre 3 :

---

---

Étude expérimentale

---

---

## I. Méthode d'analyse des cendres dans le soufre

### 1. Objet et domaine d'application :

Cette partie a pour objet de présenter les résultats de la validation de la méthode de détermination des cendres à une température de 850 à 900 °C, dans le soufre selon la norme international ISO 3425.

Cette validation consiste à effectuer des essais sur des échantillons du soufre importé à usage industriel (soufre solide naturel non traité ou artificiel), afin de déterminer les paramètres de répétabilité intermédiaire.

### 2. Principe :

Combustion lente dans l'air, d'une prise d'essai de soufre séché à 80°C durant 2h, puis calcination dans un four à une température de 850 à 900°C durant 3h, et enfin pesée.

### 3. Appareillage :

Matériel courant de laboratoire et :

- ✚ Capsule en silice
- ✚ Plaque chauffante
- ✚ Four électrique réglé une température de 850 à 900°C

### 4. Échantillonnage et préparation de l'échantillon pour l'essai :

Appliqué les modalités spécifiées dans l'ISO :

On prépare à partir de l'échantillon arrivant de l'atelier sulfurique, destiné au laboratoire pour l'analyse, des échantillons pour l'essai. On réduit la granulométrie de l'échantillon principale et la rendre inférieure ou égale à 2 mm. Après on le sèche à l'étuve durant 2h à 80°C, afin d'éliminer l'humidité et d'avoir le soufre sec, cela nous permet de s'assurer que notre prise d'essai en soufre sec est correcte.

La réduction de la granulométrie nous permet d'avoir un soufre homogène.

#### ▪ mode opératoire :

On pèse 50 gramme de l'échantillon pour l'essai dans une capsule calciner à une température de 850 à 900°C, on la place sur la plaque chauffante, on fait fondre doucement le soufre, dès qu'il est fondu, on l'enflamme avec une petite flamme de gaz en réglant la plaque de façon que le soufre brule lentement et complètement durant 3 heures.

On met les capsules dans le four à une température allant de 850 à 900°C durant 3 h, après refroidissement dans un dessiccateur on les pèse.

## 5. Expression des résultats :

Le taux des cendres exprimé en pourcentage en masse du produit sec est donné par la formule suivante

$$\text{Cendres en ppm} : (m_1 - m_0) * 10^6 / \text{PE}$$

$m_1$  : est la masse finale en grammes de la capsule après calcination.

$m_0$  : est la masse initiale en grammes de la capsule.

PE : prise d'essai de soufre

## II. Résultats et discussion :

### 1. Préparation :

On a préparé onze échantillons de soufre dont les teneurs allant de 10 à 1000 ppm en cendre. Chaque échantillon a été analysé trois fois dans des conditions de répétabilité (dont le but la détermination des paramètres de répétabilité). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Série	Taux de cendres		
	n°1	n°2	n°3
J1	23,000	18,000	21,000
J2	96,000	89,000	91,000
J3	157,000	160,000	160,000
J4	281,000	276,000	277,000
J5	357,000	345,000	353,000
J6	458,000	466,000	461,000
J7	561,000	573,000	563,000
J8	683,000	688,000	676,000
J9	785,000	784,000	783,000
J10	838,000	831,000	832,000
J11	948,000	939,000	947,000

Tableau 3 : détermination des cendres dans le soufre à usage industriel

### 2. Calcul statistique :

Nous retrouvons dans le tableau ci-dessous le calcul de la moyenne et de la variance de chaque série d'analyse :

	Nombre de répétitions	Moyenne	Variance des séries
	$r_i$	$\bar{z}_i$	$S_i^2$
J1	3	20,66667	6,33333
J2	3	92,00000	13,00000
J3	3	159,00000	3,00000
J4	3	278,00000	7,00000
J5	3	351,66667	37,33333
J6	3	461,66667	16,33333
J7	3	565,66667	41,33333
J8	3	682,33333	36,33333
J9	3	784,00000	1,00000
J10	3	833,66667	14,33333
J11	3	944,66667	24,33333

Tableau 4 : calcul de la moyenne et de la variance des séries

**a. Représentation graphique des résultats :**

Les résultats obtenus sont représentés dans le graphe suivant :

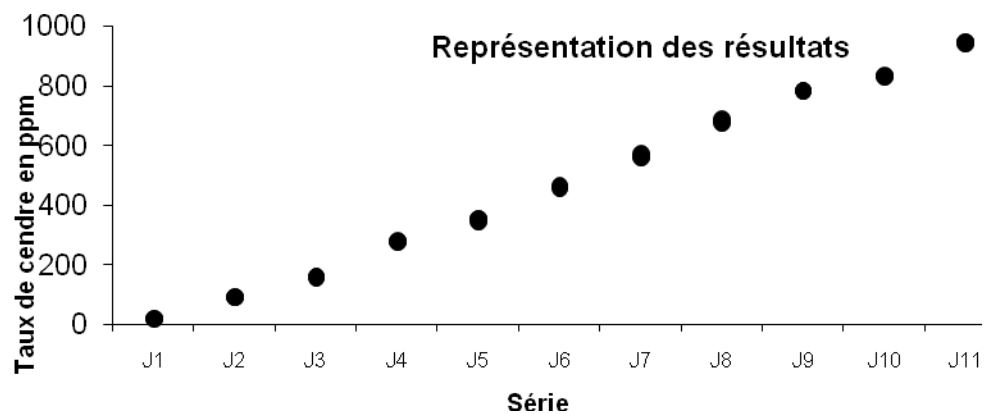


Figure 1: Graphe représentant les résultats obtenu

D'après le graphique, nous constatons qu'il y a une forte corrélation (corrélation linéaire) entre les séries d'analyses et le taux de cendre ce qui prouve que le domaine d'application de la méthode est vérifié (entre 10 et 1000ppm).

**b. Calcul des paramètres statistiques intermédiaires :**

Dans le tableau (5) nous présentons les calculs de la moyenne générale, l'écart type de fidélité intermédiaire et le coefficient de variation de fidélité intermédiaire des résultats obtenus à partir des analyses effectuées.

	Moyenne générale $\bar{z}$	470,303
des	Ecart-type de fidélité intermédiaire : $s_{FI}$	4,268
	CV de fidélité intermédiaire $CV_{FI}$ en %	0,9%

Tableau 5 :  
Résultats  
paramètres

intermédiaires

**c. Calcul des paramètres de performance de la méthode :**

D'après les résultats d'analyse on a calculé la variance, l'écart type et le coefficient de variation de répétabilité ainsi que la variance de fidélité intermédiaire.

	Nombre de séries n	11
	Nombre de répétitions par série r	3
	Variance de répétabilité : $s_{répét}^2$	18,21212
Tableau 6 : de	Variance de fidélité intermédiaire $s_{FI}^2$	18,21212
	Ecart-type de répétabilité : $s_{répét}$	4,26757
	CV de répétabilité $CV_{répét}$ en %	0,9%

Paramètres  
performance

# Conclusion et prespectif

Mon travail au laboratoire central du Groupe Office Chérifien des phosphates a été pour objet de la détermination des critères de repétabilité de la méthode d'analyses des cendres dans le soufre à usage industrielle qui est destiné à la fabrication de l'acide sulfurique.

Suite à une série d'analyse effectuée sur un tas d'échantillons de soufre dont la concentration des cendres allant de 10 à 1000 ppm on a obtenu les résultats suivant :

Ecart type de répétabilité intermédiaires égale à : 4,26757

Coefficient de variation égale à : 0,9%

A cause de la courte durée de stage, je n'ai pas pu déterminer tous les paramètres de la validation de méthodes, j'ai déterminé que les deux paramètres de performance nécessaires pour la validation de méthodes, dont le laboratoire avait besoin pour évaluer la méthode de travail.

Enfin, Ce stage m'a été très utile dans la mesure où il m'a permis de prendre contact avec le monde du travail, en effet il a été une expérience très bénéfique et opportune car il m'a permis de confronter mes connaissances théoriques à la vie pratique et professionnelle ainsi que développer mes compétences organisationnelles d'écoute.

J'ai appris que l'organisation passe avant tout dans l'élaboration d'une tâche quel que soit le degré de sa simplicité. Il faut être précis, vigilant et bienveillant dans son travail.