



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

**Étude de la qualité des huiles lubrifiantes par des méthodes
chimométriques**

Présenté par :

◆ **FEDOUL MOHAMMED**

Encadré par :

◆ **Mr FOUAIDE ABDELLOUAHED (Société)**
◆ **Pr H.WAHBI (FST)**

Soutenu Le 08 Juin 2017 devant le jury composé de:

- **Pr H.WAHBI**
- **Pr A.LHASSANI**
- **Pr F.KHALIL**
- **Mr FOUAIDE ABDELLOUAHED (Société)**

Stage effectué à OCP-KHOURIBGA

Année Universitaire 2016 / 2017

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	10
I. PRESENTATION DU GROUPE OCP.....	11
II. Historique :.....	11
III. PRESENTATION DU LABORATOIRE DE CONTROLE QUALITE	12
DES HUILES LUBRIFIANTS OIL/GL/L.....	12
III.1. Contrôle de qualité :	12
III.2. Généralités sur Lubrification et lubrifiants :.....	12
1. Lubrification :	12
1.1. Définition de la lubrification :	12
1.2. Principe :	12
1.3. Rôle de système de lubrification :	13
2. Lubrifiants :.....	13
2.1. Définition du lubrifiant :.....	13
2.2. Les différents types de lubrifiants :	13
3. les huiles lubrifiantes :.....	13
4. Les additifs :	13
4.1. Additifs améliorant d'indice de viscosité :	13
4.2. Additifs de point d'écoulement :	14
4.3. Additifs détergents et dispersants :	14
4.4. Additifs anti-usure et extrême pression :	14
4.5. Additifs anti-oxydants :	14
4.6. Additifs divers :	14
III. 3. Service Laboratoire Et Contrôle Qualité	15
IV. PROBLEMATIQUE	15
IV.1. La méthodologie adoptée.....	15
1.1 Adéquation du matériel.....	16
1.2 Analyses physico chimiques des huiles lubrifiantes.....	16
1.2.1 Masse volumique : Méthode à l'aréomètre :	16
(NF EN ISO 3675).....	16
a. Définition	16
b. Principe.....	16
c. Appareillage	16
d. Réactifs.....	17
e. Mode opératoire	17
1.2.2 Détermination de la viscosité à 40°C et 100°C (Norme NF ISO 3104) :	17

a.	Définition :	17
b.	Principe :	17
c.	Réactifs et matériel :	17
d.	Appareillages :	18
e.	Mode opératoire	18
1.2.3	Détermination des cendres sulfatées (Norme NF ISO 3987) :	19
a.	Définition :	20
b.	Réactifs :	20
c.	Appareillage :	20
d.	Mode opératoire :	20
1.2.4	Point d'éclair	21
a.	Définition :	21
b.	Principe :	21
c.	Mode opératoire :	21
1.2.5	Indice de base : (Totale base nombre T.B.N) NF ISO 6618.....	22
a.	Définition	22
b.	Principe.....	22
c.	Réactifs.....	22
d.	Appareillage	22
e.	Mode opératoire	23
1.2.6	Teneur en eau (Norme NF T 60-113) :	23
a.	Principe :	23
b.	Les réactifs :	23
c.	Appareillage :	23
d.	Mode opératoire :	23
1.2.7	Détermination de point d'écoulement :	24
a.	Définition :	24
b.	Principe :	24
c.	Produits et réactifs :	24
d.	Appareillages :	24
e.	Mode opératoire :	25
1.3	Analyse descriptive par des outils statistiques	25
1.3.1	PRINCIPE	25
b.	Quartiles : Q1 ; Q3	26
c.	Moyenne – Écart-type	26
1.3.2	Traitement statistique :	27
1.4	Analyse qualitative par méthodes chimiométriques ACP et CHA	28
2.4.1.	L'Analyse en Composantes Principales ACP.....	29
a.	Définition	29
b.	Construction du modèle PCA.....	29
2.4.2.	Méthodes chimiométriques complémentaires (méthodes de Clustering).....	29
a.	Définition	29
V.1.	Analyses physico chimiques des huiles lubrifiants.....	30
II.3.	Analyse descriptive par des outils statistiques.....	33
V.2.	Analyse qualitative par méthodes chimiométriques ACP et CHA	35
2.1	Analyse qualitative par ACP	36
2.1.1	Application PCA sur les données brutes	36

2.1.2	Application PCA sur les données centrées normées	37
2.1.3	Résultats de validation externe : Projection sur PCA avec des données centrées-normées	39

<i>CONCLUSION</i>	40
-------------------------	----

<i>ANNEXES</i>	41
----------------------	----

Dédicace

A mes chers parents,

A mes frères et Sœurs,

A ma famille,

A mes amis,

Remerciement

Avant tout je remercie Dieu tout puissant de nous avoir aidées à porter ce travail à son terme.

Je tiens à exprimer mes plus vifs et sincères remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

J'adresse mes sincères remerciements à mon professeur WAHBI HAMID qui a bien voulu diriger ce modeste travail, et les membres de jury Pr A.LHASSANI et Pr F.KHALIL qui ont accepté de le juger.

Je présente mes profondes gratitude à la direction générale du Groupe OCP pour m'avoir accordée ce stage que j'estime formateur et fructueux.

Mes profondes gratitude sont aussi allouées à :

Mr BOUZIDI ABDERRAHIM chef de service laboratoire et contrôle de qualité ;
et plus particulièrement à Mr FOUAIDE ABDELOUAHED chef de laboratoire des lubrifiants pour ses conseils précieux et ses directives pertinentes et pour les précieuses informations qu'il nous a prodigué avec intérêt et compréhension.

A Mr BETTACHE, Mr ELGHARROUBI, pour leur accueil chaleureux, leur bienveillance, leur perpétuelle collaboration, et aussi qui nous ont procuré les informations nécessaires afin de bien mener ce stage.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de ce présent travail.

Avant-propos

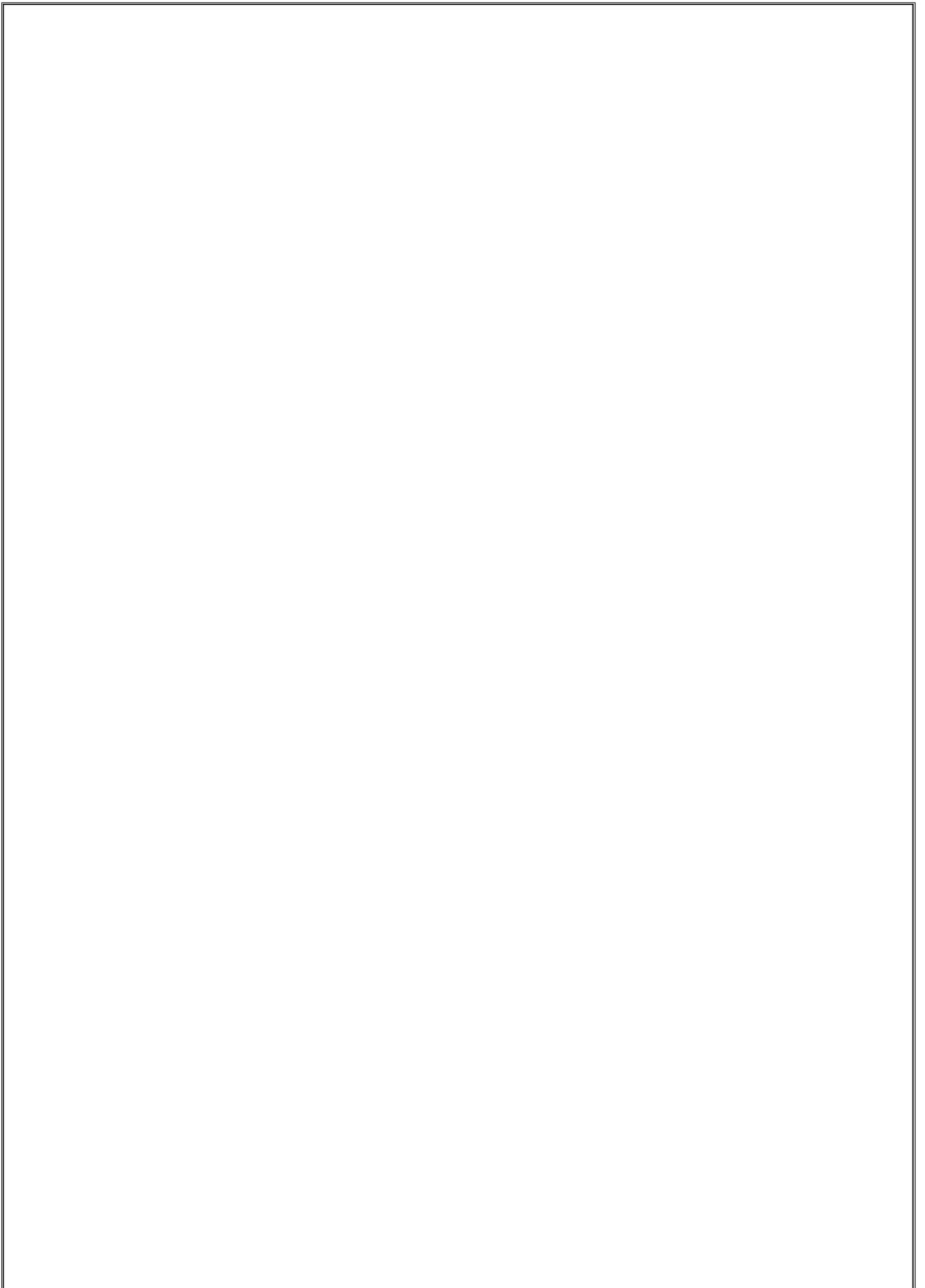
Le stage est une occasion d'étudier de l'intérieur le fonctionnement d'une entreprise économique et sociale avec ses particularités humaines, technique et organisationnelles. Il est aussi le plus solide lien qui peut exister entre les études théoriques et leurs applications dans la pratique.

Par ailleurs, un chimiste ne peut faire évoluer ses connaissances qu'après avoir eu une formation d'une importance capitale pour les stagiaires puisqu'ils leur permettent de s'associer à la vie professionnelle en élevant leurs niveaux de connaissances techniques et de leurs acquérir une meilleure maîtrise des exigences pratiques du métier.

Dans cet esprit vient notre stage au sein de l'OCP au laboratoire contrôle de qualité, qui a duré de 46 jours et c'était une occasion pour mieux se familiariser avec le monde industriel et une bonne opportunité pour appliquer ce qu'on a acquis à la faculté.

Nomenclature et liste d'abréviation

<i>O.C.P</i>	<i>Office Chérifien des Phosphates</i>
<i>AFNOR</i>	<i>Association Française de Normalisation</i>
<i>ISO</i>	<i>International Organization for Standardization</i>
<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing And Materials</i>
<i>PMK/LM/C</i>	<i>Pôle minière de Khouribga/ direction logistique division maintenance centralisés/ service laboratoire contrôle de qualité</i>
<i>M.C.I</i>	<i>Ministère du Commerce et de l'Industrie</i>
<i>ISO /C.E.I</i>	<i>Organisation Internationale de Standardisation/Commission Electronique Internationale</i>
<i>CS</i>	<i>Cendres Sulfatés</i>
<i>T.B.N</i>	<i>Totale Base Nombre</i>
<i>TE</i>	<i>Teneur en eau</i>
<i>Pec</i>	<i>Point d'éclair</i>
<i>MV</i>	<i>Masse Volumique</i>
<i>PE</i>	<i>Point d'écoulement</i>
<i>VIS</i>	<i>Viscosité</i>
<i>ACP</i>	<i>Analyse en composantes principales</i>
<i>CHA</i>	<i>Analyse Hiérarchique en Cluster</i>



INTRODUCTION

Le concept de **TRIBOLOGIE** est apparu en 1966 lorsqu'on a eu besoin d'une expression pertinente pour définir les interactions entre friction, usure et graissage. Le vocable utilisé précédemment (« Technique de graissage ») se révélait trop limité : il bornait le concept à l'application d'un lubrifiant pour la résolution du problème tribologique qui se posait.

L'une des meilleures définitions reste cependant celle de Peter Jost qui date de 1966: La tribologie est la science qui s'occupe des surfaces en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre, de la technologie qui en découle et des phénomènes concrets qui en résultent.

La lubrification ou le graissage est un ensemble de techniques permettant de réduire le [frottement](#), l'[usure](#) entre deux éléments en contact et en mouvement l'un par rapport à l'autre. Elle permet souvent d'évacuer une partie de l'énergie thermique engendrée par ce frottement, ainsi que d'éviter la corrosion... Dans ces situations, les écoulements fluides sont parallèles aux surfaces, ce qui simplifie leur description et leur calcul, Les différents types de lubrifiants :

- Les huiles végétales : obtenues à partir du raffinement des végétaux.
- Les huiles minérales : obtenues à partir du raffinement du pétrole.
- Les huiles de synthèse : obtenues par réactions chimiques en laboratoires.
- Les graisses consistantes.
- Le graphite.

Les huiles lubrifiantes actuellement utilisées sont généralement constituées d'un fluide de base appelé <<base de lubrifiant>> qui peut être synthétique ou d'origine minérale, auquel sont ajoutés de nombreux additifs dont la nature varie avec la destination du produit.

C'est dans ce cadre, une partie importante du présent travail à portée essentiellement sur l'étude de la qualité d'huile lubrifiante pour moteur SAE 15W40 des engins et machines du parc OCP. Dans un premier temps j'ai mené une étude bibliographique sur les huiles lubrifiantes. la première partie de ce rapport a été consacrée au processus et la technique de lubrification, les huiles lubrifiantes et l'évaluation de la qualité d'huile moteur SAE 15W40. Puis dans la deuxième partie, J'ai réalisé une étude expérimentale qui porte sur l'analyse de soixante échantillons d'huile pour moteur SAE 15W40 d'une part, par analyse physicochimiques des lubrifiants et d'autre part, par méthodes chimométriques (ACP) et (CHA) afin d'évaluer sa qualité.

I. Présentation du groupe OCP

Le Groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP) est un opérateur international dans le domaine de l'industrie du phosphate et des produits dérivés. Le phosphate brut extrait du sous-sol marocain est exporté tel quel ou livré aux industries chimiques du Groupe à Jorf Lasfar ou à Safi pour être transformé en produits dérivés commercialisable : acide phosphorique purifié, engrais solides. Le Groupe OCP livre aux cinq continents de la planète, ses exportations représentent 25 à 30% du commerce international du phosphate et de ses dérivés. Présent dans cinq zones géographiques du pays (trois sites d'exploitations minière : Khouribga, Ben guérir/Youssoufia, Boucraa/Laayoune et deux sites de transformation chimique : Safi et Jorf Lasfar). Il constitue un vecteur de développement régional et national important. Sa contribution dans la PIB (produit individuelle brut) est de 2 à 3% et dans les exportations marocaines en valeur de 18 à 20%.

La direction générale du Groupe OCP est située à Casablanca depuis 1979. En outre, l'OCP dispose de quatre postes d'embarquement, Casablanca (gisement Oulad Abdoun), Safi, Jorf Lasfar et Laayoune.

II. Historique :

Le groupe OCP fût crée par le DAHIR du statut 7 Août 1920, qui réservait à l'état du MAROC les droits de recherche, d'exploitation et de commercialisation des phosphates, pour éviter que les richesses des phosphates tombent en mains d'organismes privés.

L'exploitation effective du phosphate marocain fût entreprise à partir du février 1921, dans la région d'OUED – ZEM sur le gisement d'Ouled Abdoun dans le nord de Khouribga, lors de travaux de terrassements d'une voie de chemin de fer. Le premier Mars de la même année, l'ouverture de la recette I de Boujniba a eu lieu, et le premier train des phosphates a pris son chemin vers Casablanca.

Depuis ce temps, l'O.C.P n'a cessé de grandir, en effet en :

1931 : La mises-en exploitation d'un nouveau gisement, à Youssoufia dans la région de Gantour, ayant une teneur de 70% en BPL, bien inférieure que celle du phosphate de Khouribga, mais elle reste supérieure à celle des gisements exploités dans les autres pays (U.S.A, Algérie, Tunisie....)

1970 : La part des produits dérivés dans le commerce international des phosphates se développe continûment au détriment du celle du minerai brut. Cette évolution structurelle associée à la volonté d'une valorisation locale, plus importante plus diversifiée, ont conduit à la mise en place d'une industrie de transformation chimique de grande envergure.

1975 : Création du Groupe OCP.

1990 : Exploration de nouveaux projets de partenariats industriels et de renforcement de capacité.

2000 : Démarrage d'une unité de flottation de phosphate à Khouribga [1-2]

III. Présentation du laboratoire de contrôle Qualité des huiles Lubrifiants OIK/GI/L

III.1. Contrôle de qualité :

Le contrôle est une opération destinée à déterminer, avec des moyens appropriés, si le produit (y compris, services, documents, code source) contrôlé est conforme ou non à ses spécifications ou exigences préétablies et incluant une décision d'acceptation, de rejet ou de retouche.

Pour effectuer un contrôle sur un produit, il faut au préalable en déterminer les caractéristiques et choisir les limites. Il faut que ces limites soient connues par le « contrôleur » qui effectuera le contrôle [4].

III.2. Généralités sur Lubrification et lubrifiants :

1. Lubrification :

Sans lubrification, deux pièces qui frottent l'une contre l'autre s'échauffent. La température atteinte peut devenir si importante qu'elle risque d'entraîner rapidement un grippage de surface de contact et la destruction des deux pièces. Pour éviter ce phénomène il faut intercaler entre les deux corps une mince couche d'huile.

En automobile, il existe une multitude de pièces qui frottent les unes contre les autres. C'est pourquoi, la lubrification est fondamentale et réclame une attention toute particulière.

1.1. Définition de la lubrification :

La lubrification est un phénomène qui s'intéresse à réduire le plus possible l'usure d'un mécanisme, en interposant entre deux surfaces, une mince couche de corps gras qui s'oppose à la détérioration des surfaces.

La lubrification a également pour effet le contrôle thermique du mécanisme et contribue à refroidir les parties soumises à un intense échauffement.

1.2. Principe :

Le principe de la lubrification consiste à interposer entre deux pièces en contact un corps qui pourra transformer un glissement et/ou frottement en roulement. Le lubrifiant est une matière onctueuse qui a pour but de réduire les frottements entre des pièces en mouvement en vue de faciliter le fonctionnement des machines Il peut être assimilé à un certain nombre de boules de caoutchouc s'aplatissant entre les pièces.

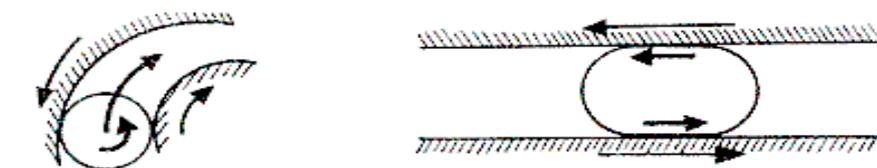


Figure 2 : principe de lubrification avec deux pièces métallique.

1.3. Rôle de système de lubrification :

Le système de lubrification a plusieurs rôles :

- Diminuer les frottements sur les pièces en mouvement.
- Dissiper une partie de la chaleur de combustion.
- Assurer l'étanchéité des cylindres.
- Évacuer, lors des vidanges, les particules dues à l'usure et aux résidus de combustion.
- Protéger contre la corrosion : Dans le cas de présence d'eau et d'oxygène qui conduisent à la corrosion des métaux ferreux ou dans le cas de présence de soufre d'acides.
- Nettoyer : Entraîner les impuretés provenant de l'intérieur (usure) ou de l'extérieur (poussières atmosphériques) ou de la dégradation des lubrifiants.

2. Lubrifiants :

2.1. Définition du lubrifiant :

Tout fluide (p.ex. de l'eau, du pétrole), matériau fluide (p.ex. de la poudre de graphite), matériau semi fluide (p.ex. de l'huile avec un épaississant), matériau semi solide (p.ex. de la graisse), ou tout mélange de ces types de substance, qui est employé dans le but spécifique de la lubrification.

2.2. Les différents types de lubrifiants :

Les différents types des lubrifiants utilisés sont :

- Les huiles végétales : obtenues à partir du raffinement des végétaux.
- Les huiles minérales : obtenues à partir du raffinement du pétrole.
- Les huiles de synthèse : obtenues par réactions chimiques en laboratoires.
- Les graisses consistantes.
- Les lubrifiants solides (Le graphite) [5].

3. les huiles lubrifiantes :

Les huiles lubrifiantes actuellement utilisées sont généralement constituées d'un fluide de base appelé « base de lubrifiant » qui peut être synthétique ou d'origine minérale, auquel sont ajoutés de nombreux additifs dont la nature varie avec la destination du produit. [5].

4. Les additifs :

Les propriétés des bases utilisées sont généralement modifiées par des composés de structure chimique très variés, appelés additifs ou dopes due.

4.1. Additifs améliorant d'indice de viscosité :

Ce sont des polymères qui introduits à faible concentration dans une base lubrifiante entraînent une augmentation relative de la viscosité plus importante à haute qu'à basse température et qui par conséquent augmentent l'indice du lubrifiant sans modifier défavorablement les autres propriétés essentielles.

Les produits généralement utilisés sont des polyméthacrylates, des polyacrylates et des polymères d'oléfine.

Il faut cependant mentionner que ces polymères, utilisés comme additifs, ont des masses moléculaires élevées et sont relativement <<fragiles>>. Ils peuvent se dégrader d'une part sous l'effet de sollicitations mécaniques telles que les contraintes de cisaillement, par rupture de la molécule et d'autre part sous l'effet de la température soit par thermo-oxydation soit par dépolymérisation. [5].

4.2.Additifs de point d'écoulement :

A basse température la cristallisation des paraffines modifie les propriétés rhéologiques du lubrifiant qui tend à se solidifier. Les additifs de point d'écoulement sont donc utilisés pour lutter contre cette solidification. Ils agissent sans doute par absorption en diminuant la taille des cristaux de paraffine, ou en modifiant la forme cristalline qui évolue vers une structure en aiguilles et en réduisant l'adhésion entre les cristaux.

Les produits utilisés appartiennent aux quatre familles suivantes : les alkyles-aromatiques, les polyesters, les polyamides et les polyoléfines. [5].

4.3.Additifs détergents et dispersants :

Ces additifs permettent d'une part de maintenir les parties les plus chaudes d'un moteur en bon état de propreté en évitant les dépôts, c'est l'effet détergent et d'autre part, de maintenir en suspension les impuretés solides formées au cours du fonctionnement du moteur afin d'éviter la formation d'agglomérats, c'est l'effet dispersant. Par ailleurs ces additifs généralement basiques neutralisent les composés acides formés par la combustion

L'action de ces additifs s'effectue essentiellement par absorption sur les surfaces métalliques afin d'éviter l'adhérence des dépôts et par absorption sur les particules en suspension dans l'huile pour maintenir leur dispersion. [5].

4.4.Additifs anti-usure et extrême pression :

Les additifs anti-usures et extrême pression agissent de façon sensiblement identique : un film protecteur se forme sur les surfaces du contact par réaction de l'additif ou de ses produits de décomposition, avec le métal. La distinction entre ces additifs est basée essentiellement sur la température à laquelle ils réagissent, température qui dépend directement des conditions de charge et de vitesse au contact. Les additifs anti-usures agissent dès la température ambiante ou à moyenne température alors que les additifs extrême pression sont actifs à température élevée. [5].

4.5.Additifs anti-oxydants :

Ces produits ont pour rôle de ralentir et si possible de supprimer les phénomènes d'oxydation du lubrifiant.

4.6.Additifs divers :

D'autres produits sont encore utilisés comme additifs ; on peut citer :

- **Les additifs d'onctuosité** qui agissent par absorption sur les surfaces du contact et qui sont destinés à diminuer les frottements dans le cas de contact métal sur métal. Ce sont des esters gras, alcools gras, amines grasses et acides gras.
- **Les additifs antirouilles** qui agissent par absorption sur le métal et formation d'une couche protectrice quasi imperméable à l'air à l'eau et aux composés corrosifs. Ces produits qui sont des sulfonates naphthénates des sels d'amines et des acides gras sont parfois incompatibles avec l'additif anti usure. [5].
- **Les additifs anti-émulsionnants** dont le rôle est d'éviter la formation de mousse. [6].

III. 3. Service Laboratoire Et Contrôle Qualité

Le laboratoire de contrôle qualité a été mis en service le 1er février 1970, La principale mission de ce laboratoire est le contrôle à la réception des matières les plus consommées et les plus coûteuses au niveau OCP qui sont les huiles et les bandes, en parallèle le laboratoire reçoit des échantillons de produits usés ou en cours d'utilisation. Les méthodes utilisées sont inspirées en majorité des normes ASTM, ISO, AFNOR

Le laboratoire se compose de :

- Une salle d'échantillonnage et lavage de la verrerie.
- Une salle de réunion et documentation.
- Un laboratoire des lubrifiants.
- Un laboratoire des bandes.

Le laboratoire des lubrifiants est équipé pour mener les analyses des produits suivants :

- Les huiles lubrifiantes.
- Les graisses lubrifiantes.
- Les carburants et combustibles.
- Les produits noirs bitumineux. [4].

IV. Problématique

Le contrôle de qualité devient de plus en plus un sujet d'actualité pour un bon nombre d'entreprises tant publiques que privées, pour satisfaire les exigences des normes d'accréditations ou de certifications et celles des clients.

Dans le cadre des contrôles en service et suite à l'épuisement de l'échantillon de contrôle ils m'ont demandé de développer une méthode simple et performante pour le contrôle de la qualité des huiles lubrifiantes en utilisant des nouveaux échantillons nouvellement acquis.

Dans ce contexte que s'inscrit mon projet de fin d'études qui a pour objectif de: « Etude de la qualité des huiles lubrifiantes par l'utilisation des méthodes chimométriques (ACP, CHA)».

IV.1. La méthodologie adoptée

Pour mener à bien notre projet « Etude de la qualité des huiles lubrifiantes par l'utilisation des méthodes chimométriques (ACP, CHA)» dans le service laboratoire et contrôle qualité, nous avons adopté la démarche suivante :

- ✚ Adéquation du matériel.
- ✚ Analyse physico chimique des huiles lubrifiantes.
- ✚ Analyse descriptive par des outils statistiques.
- ✚ Analyse qualitative par méthodes chimiométriques ACP et CHA

1.1 Adéquation du matériel

Le laboratoire doit être équipé de tous matériels nécessaires pour une exécution correcte des essais. Ce matériel doit être conforme aux spécifications pertinentes pour les essais en question.

L'ensemble de ces équipements doit faire l'objet d'une gestion efficace permettant de :

- Recenser tous les équipements qui peuvent être des instruments de mesures, des machines d'essais, des équipements divers.
- A définir les exigences liées à l'emploi de chaque matériel qui régissent leurs conditions d'acquisition, d'entretien, de vérification, d'étalonnage, et de sécurité....
- A prévoir des outils de suivi des matériels (registre de suivi, fiches individuelle d'entretien,...).

En effet c'est la comparaison entre le matériel exigé par la norme et celui existant au laboratoire.

1.2 Analyses physico chimiques des huiles lubrifiantes

1.2.1 Masse volumique : Méthode à l'aréomètre : (NF EN ISO 3675)

a. Définition

Masse par unité de volume, exprimée soit en kilogrammes par mètre cube, soit en grammes par millilitre à 15 °C



Avec :

- MV lue** : la masse volumique lue sur l'aréomètre à une température T.
- T** : la température du liquide lue sur le thermomètre
- C** : facteur de correction dépend de la valeur de la masse volumique lue.

b. Principe

Une prise d'essai est introduite dans une éprouvette amenée à approximativement la même température. L'aréomètre approprié, dont la température a aussi été régulée, est introduit dans la prise d'essai et laissé au repos. Lorsque l'équilibre de température est atteint, on relève la valeur sur l'échelle de l'aréomètre, la température de la prise d'essai est notée, et la lecture de l'aréomètre est convertie à 15 °C en utilisant le coefficient correctif normatif si nécessaire.

c. Appareillage

- Éprouvette, en verre transparent, avec un diamètre intérieur supérieur de 25 mm au diamètre extérieur de l'aréomètre, et une hauteur telle que l'aréomètre puisse flotter dans l'échantillon et

qu'il reste un espace d'au moins 25 mm entre l'extrémité de l'aréomètre et le fond de l'éprouvette.

- Aréomètres, en verre, gradués en unités de masse volumique. Vérifié codé 89515
- Thermomètre : Nous avons utilisé le thermomètre vérifié de la série ASTM 191

d. Réactifs

- Echantillonnage : Une huile moteur ayant comme code à l'OCP :10001.00465

e. Mode opératoire

- Introduire une prise d'essai suffisante à la température d'essai dans une éprouvette propre de 500 ml placer en position verticale dans un endroit à l'abri des courants d'air
- Plonger l'aréomètre et laisser le remonter jusqu'à la disparition d'air et la stabilisation de l'aréomètre en prenant soin de ne pas mouiller la tige.
- Lorsque l'aréomètre est au repos et flotte librement, loin des parois de l'éprouvette, lire alors la valeur sur l'échelle de l'aréomètre.
- Noter la valeur obtenue sur l'aréomètre au point de l'échelle où la surface du liquide coupe l'échelle.
- Immédiatement après avoir relevé la lecture sur l'aréomètre, retirer l'aréomètre du bain avec précaution, et mélanger l'échantillon verticalement à l'aide du thermomètre. Noter la température de la prise d'essai. [6].

1.2.2 Détermination de la viscosité à 40°C et 100°C (Norme NF ISO 3104) :

a. Définition :

La viscosité cinématique est le produit de la constante du viscosimètre et le temps d'écoulement d'une charge de liquide à travers un capillaire.

b. Principe :

Mesurage du temps d'écoulement par gravité d'un volume de liquide donné dans un viscosimètre à capillaire calibré sous une charge de liquide reproductible et à une température contrôlée avec précision . La viscosité cinématique est le produit du temps d'écoulement mesuré par la constante d'étalonnage du viscosimètre.

c. Réactifs et matériel :

- Solvant d'essai : totalement miscible avec l'échantillon, filtré avant utilisation.
- Solution de nettoyage : soit d'acide chromique, soit d'un acide sans chrome mais fortement oxydant.

- Solvant de séchage : doit être volatil, miscible avec le solvant d'essai et avec l'eau, filtré avant utilisation.
- Eau distillée : conforme à la qualité 3 de l'ISO 3696, filtré avant utilisation
- Huile d'étalonnage certifié : Utilisées pour contrôler le mode opératoire dans un laboratoire.

d. Appareillages :

- Bain thermostatique : contenant le solvant de séchage avec une profondeur suffisante pour que lors de la mesure, aucune partie de l'échantillon ne se trouve à moins de 20mm au-dessus du fond du bain.
- Viscosimètre : composé d'un tube en U à rayon variable. Dans une des branches verticales du U, se trouve en hauteur une partie plus large en forme de bulbe qui est directement suivi par un capillaire. Le tube reprend sa largeur standard puis effectue la partie courbée du tube. Dans l'autre branche verticale, on trouve un second bulbe, plus large encore, mais, cette fois, situé dans la partie inférieure.
- Deux points situés l'un au-dessus du bulbe supérieur (A).
- l'autre en dessous de ce même bulbe (B) détermine un volume connu.
- Support de viscosimètre.
- Chronomètres : gradués au 1/10 de seconde.
- Thermomètre : gradué au 0.05%.

e. Mode opératoire

- ✓ régler le bain à la température de mesure et la maintenir constante.
- ✓ prendre un viscosimètre permettant d'avoir un temps d'écoulement de l'échantillon entre 200 et 600 secondes, pour que les erreurs soient minimales.
- ✓ remplir le viscosimètre jusqu'au repère indiqué (entre les deux traits de repère).
- ✓ le plonger dans le bain thermostatique et le laisser s'adapter à la température. Déclencher le chronomètre et l'arrêter une fois qu'il arrive au trait de jauge inférieur.
- ✓ noter le temps d'écoulement.



Calcul et expression des résultats :

➤ La viscosité cinématique s'exprime par la relation suivante :

$$\nu = C \times t$$

Où ν : viscosité cinématique en (mm²/s).

C : la cte d'étalonnage du viscosimètre en (mm²/s²).

t : le temps d'écoulement en s.

➤ L'indice de viscosité :

C'est le nombre empirique chiffrant de viscosité d'une huile lors de son changement de température. Un faible indice de viscosité implique une variation importante de la viscosité avec la température.

Après avoir déterminé la viscosité cinématique **VI**, on calcule l'indice de viscosité.

$$\mathbf{VI = \frac{L-U}{L-H} \times 100}$$

✓

Si **VI** < 100 :

Où **L** et **H** : des constante déterminer d'après un tableau en considérant la viscosité à 100°C.

U : est la viscosité à 40°C.

✓

Si **VI** > 100 :

$$\mathbf{VI = \frac{10^n - 1}{0,00715} + 100}$$

Tant que : $\mathbf{n = \frac{\log_{10} H - \log_{10} U}{\log_{10} Y}}$

U : viscosité à 40°C.

- mm²/s,
- à 70mm²/s

Premier cas : La viscosité entre 2 et 70

Deuxième cas : La viscosité est supérieur

$$\mathbf{H = 0,1684 \times Y^2 + 11,85 \times Y - 97}$$

Y : La viscosité à 100°C en mm²/s. [7].

1.2.3

Détermination des

cendres sulfatées (Norme NF ISO 3987) :

a. Définition :

La teneur en cendres d'un produit pétrolier est la masse du résidu minéral qui résulterait de la calcination de ce produit.

Cendres sulfatées est le résidu restant après que l'échantillon ait été carbonisée puis traité par l'acide sulfurique et incinéré jusqu'à masse constante.

b. Réactifs :

L'acide sulfurique de pureté 98%.

c. Appareillage :

- Les capsules d'évaporation où creuset de forme de basse, en silice d'une capacité comprise entre 50 à 100 ml.
- Un four à calcination peut être maintenu à 775°C.
- Un bec benzène.
- Balance de précision.

d. Mode opératoire :

- On pèse les capsules.
- On pèse la prise d'essai d'un échantillon m_1 . D'après la norme la masse de la prise d'essai est déterminée par la relation suivante :

$$m_1 = \frac{10}{m_0}$$

Où :

m_0 est déterminé d'après la fiche technique réalisée entre l'OCP et le fournisseur.

- On chauffe la capsule sur un brûleur à gaz jusqu'à ce que le contenu prenne feu. Puis on continue à chauffer doucement jusqu'à cessation du dégagement des fumés.
- On laisse la capsule se refroidir à la température ambiante, puis on ajoute des gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 ensuite on chauffe la capsule à basse température jusqu'à la cessation et dégagement des fumés, après on la met dans le four déjà réglé à une température de (775 ± 25) °C, on laisse la capsule jusqu'à l'oxydation complète du carbone.
- Après refroidissement des capsules, on les pèse contenant les cendres.

Calcul et expression des résultats :

La teneur en cendre est exprimée en % par la relation suivante :

$$\% = \frac{m}{m_{pe}} \times 100$$

Tel que m : la masse des cendres.

m_{pe} : la masse de la prise d'essai. [8].

1.2.4 Point d'éclair

a. Définition :

Le point d'éclair est la température la plus basse de la prise d'essai, corrigée à une pression atmosphérique de 101,3 KPa, à laquelle l'application d'une flamme d'essai provoque l'inflammation des vapeurs émises puis la propagation de la flamme d'un côté à l'autre de la surface du liquide, dans les conditions d'essais spécifiées.

b. Principe :

On remplit la vase pour la prise d'essai jusqu'à le repère spécifique et on le met sur l'appareil de Cleveland, la température augmente au début rapidement puis d'une manière lente. Les vapeurs dégagées visent la proche du point éclair à des intervalles de température spécifique on fait passer la flamme au-dessus du vase. Le point d'éclair à la pression atmosphérique ambiante et la température la plus basse à laquelle le passage de la flamme provoque l'inflammation des vapeurs au-dessus du liquide.

c. Mode opératoire :

- On prélève une prise d'essai à une température d'au moins 56°C au-dessus du point d'éclair attendu. On s'assure que le récipient est rempli à plus de 50% de sa capacité.
- Au début, on chauffe de manière à ce que la vitesse d'élévation de la température de la prise d'essai soit comprise entre 14 et 17°C/min. lorsque la température de la prise d'essai atteint une valeur d'environ 56°C au-dessous du point d'éclair attendu, on réduit le chauffage pour que la vitesse d'élévation de la température soit comprise entre 5 et 6°C/min pour les (23±5) ° C précèdent le point d'éclair attendu.
- On allume la flamme d'essai et on la règle de façon qu'elle ait le même diamètre de la bille de comparaison fixé sur l'appareil.
- On note comme point d'éclair observé la température de la prise d'essai indiquée sur le thermomètre au moment où la présence de la flamme d'essai provoque l'inflammation des vapeurs dégagée par la prise d'essai.
- Pour déterminer le point de feu, on continue le chauffage de manière à ce que la température de la prise d'essai augmente à une vitesse de 5 à 6°C/min. on poursuit l'application de la flamme d'essai à des intervalles de 2°C jusqu'à ce que les vapeurs de la prise d'essai s'enflamment et continuent à brûler d'au moins 5 second, à ce moment on note comme point de feu la température indiquée par le thermomètre.

Calcul et expressions des résultats :

La correction des points d'éclair ou feu est donnée par la relation suivante :

$$T=t-0.25 \times (101.3-P)$$

Où :

T : est le point d'éclair à la pression atmosphérique ambiante, à la température 15°C.

t : est le point d'éclair à la pression atmosphérique ambiante, en degré Celsius.

P : pression atmosphérique ambiante en Kilo pascal. [10].

1.2.5 Indice de base : (Totale base nombre T.B.N) NF ISO 6618

a. Définition

Indice de base : quantité d'acide, exprimée par le nombre équivalent de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) par gramme d'échantillon, nécessaire pour titrer les constituants à caractère basique présents dans un gramme d'échantillon.

$$TBN = (V * N * 56.1) / PE$$

Avec :

V : le volume de l'acide H₂SO₄ tombé, en millilitre.

N : la normalité de l'acide H₂SO₄, en équivalent mole par litre.

56.1 : la masse molaire de KOH en g/mol.

PE : la prise d'essai d'huile, en gramme.

b. Principe

Pour déterminer l'indice de base, la prise d'essai est dissoute dans un mélange de toluène et de propane-2-ol contenant une petite quantité d'eau. La solution monophasique obtenue est titrée à la température ambiante, avec un acide alcoolique étalon, et ce jusqu'au point de virage indiqué par le changement de la couleur de l'indicateur coloré ajouté.

c. Réactifs

- Solution acide sulfurique 0,1N.
- Solvant de titrage : (500ml de toluène+5ml d'eau +495 ml de propane-2-ol)
- Indicateurs colorés : Bleu de bromophénol.
- Echantillonnage : Une huile moteur ayant comme code à l'OCP :10001.00465

d. Appareillage

- Burette de 10 ml graduée en 0.05ml.
- fiole conique de 250 ml.
- Balance de précision mono-plateau.
- Bêcher
- Agitateur magnétique

e. Mode opératoire

- Dans une fiole conique de 250 ml, introduire la masse appropriée de prise d'essai.
- Ajouté 100ml de solvant de titrage et 0.5 ml de la solution d'indicateur coloré , puis ,sans mettre de bouchon, brasser jusqu'à ce que la prise d'essai soit entièrement dissoute dans le solvant . Si le mélange prend une coloration verte – brun.
- Titré immédiatement : Ajouter la solution d'acide sulfurique par quantité successives tout en agitant jusqu' à ce que la solution devienne orange pendant 15s.
- Noter le volume coulé de : $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$. [10].

1.2.6 Teneur en eau (Norme NF T 60-113) :

a. Principe :

Dans un ballon rodé, on chauffe la prise d'essai mélangé avec un solvant non miscible dans l'eau qui co-distille avec l'eau contenu dans la prise d'essai. Le solvant condensé et l'eau sont séparés en continu dans le tube de recette, l'eau restant dans la partie gradué du tube de recette, et le solvant retournant dans le ballon.

b. Les réactifs :

On peut utiliser n'importe quel solvant à base d'hydrocarbure (liquide solvant-extracteur), exemple l'eau, distillant dans l'intervalle 100-200°C.

Au sein de laboratoire on utilise le Toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$.

c. Appareillage :

- Un ballon rodé de 500 ml.
- Éprouvette de 100 ml de précision $\pm 1\%$.
- Un réfrigérateur à boules.
- Un tube de recette graduée de 0 à 10 ml.
- Chauffe ballon électrique.

d. Mode opératoire :

- Dans le ballon on met une prise d'essai de 100 ml.
- On mesure 100 ml de Toluène par la même éprouvette et on le transfert dans le ballon.
- On assemble les composantes du montage de chauffage à reflux. Le tube de réfrigérant et le tube de recette doivent être chimiquement propre afin d'assurer un libre écoulement de l'eau dans le fond du tube à recette.
- On introduit un tampon de coton à l'extrémité supérieure réfrigérant sans l'obstruer afin d'éviter que l'humidité atmosphérique ne se condense pas à l'intérieur.
- On chauffe le récipient de distillation, et on règle l'appareille au rythme de 2 à 5 gouttes par seconde.
- Après trois heures on arrête l'appareille et on note le volume d'eau rassemblé au fond du tube.

Calcul et expression des résultats :

La teneur en eau est exprimée selon la relation suivante :

$$T_e = \frac{V}{V_{pe}} \times 100$$

Tel que V : volume d'eau recueillie dans le tube de recette.

V_{pe} : volume de la prise d'essai. [12].

1.2.7 Détermination de point d'écoulement :

a. Définition :

Le point d'écoulement est la température la plus basse à la quelle produit pétrolier peut encore couler lorsqu'il est refroidi dans des conditions normalisées.

b. Principe :

La prise d'essai est refroidie à une vitesse déterminée et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3°C. La température la plus basse à laquelle il coule encore est notée, elle correspond au point d'écoulement, lequel est exprimé sous forme d'un nombre entier, positif et négatif ou nul, multiple de trois.

c. Produits et réactifs :

- Chlorure de sodium cristallisé
- Chlorure de calcium cristallisé
- Dioxyde de carbone solide encore appelé glace carbonique
- Liquide réfrigérant, acétone, méthanol ou éther de pétrole de qualité technique
- Solvant de rinçage acétone ; méthanol ou éthanol de qualité technique

d. Appareillages :

Un appareil qui détermine le point d'écoulement comporte :

- Tube à essai : cylindrique et transparent à fond plat.
- Thermomètre : de type immersion partielle.
- Bouchon : s'adaptant au tube d'essai et perce d'un trou central.
- Jaquette, étanche, cylindrique, en métal, à fond plat.
- Disque, en liège ou en feutre.
- Joint annulaire.
- Enceinte réfrigérante

e. Mode opératoire :

- On verse une prise d'essai dans le tube à essai jusqu'au trait de jauge.
- On chauffe l'échantillon pour permettre son écoulement dans le tube.
- On ferme le tube à essai avec son bouchon équipé du thermomètre.
- Introduire le tout dans l'enceinte réfrigérante puis régler le degré de température indiqué sur l'appareil. [12].

1.3 Analyse descriptive par des outils statistiques

1.3.1 PRINCIPE

L'analyse statistique ou descriptives est une branches des mathématiques basée sur les observations d'évènement a partir desquelles on cherche à établir des hypothèses plausibles en vue de prévisions concernant des circonstances analogues études d'un problème statistiques peut se décomposer en quatre étapes : recueil de données ; classement et réduction de ces données ; analyse de ces données à la déduction de prévisions.

Les objectifs de l'analyse statistique sont donc :

- D'évaluer un paramètre,
- Déterminer si une différence entre deux échantillons est due au hasard ou à une cause systématique,
- D'évaluer une relation entre deux variables, de formuler une prévision sur la base de la relation mesurée et
- Déterminer sa marge d'incertitude.

Le choix d'une méthode d'analyse statistique est fonction de la nature des données, du nombre d'échantillons, et du nombre de variables. [13].

2.3.2. Calcul statistique

a. Médiane :

On considère une série statistique dont les valeurs du caractère étudié ont été rangées dans l'ordre croissant :

$$a_1 \leq a_2 \leq a_3 \leq \dots \leq a_n$$

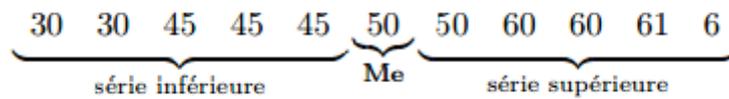
On appelle médiane la valeur centrale de cette série, c'est-à-dire celle qui la sépare en deux parties de même effectif. On la note : Me.

- **Exemple :**

On considère la série statistique suivante :

valeur du caractère	50	45	30	60	61
effectif	2	3	2	2	2

On range les valeurs par ordre croissant, chacune figurant en nombre de fois égal à son effectif :



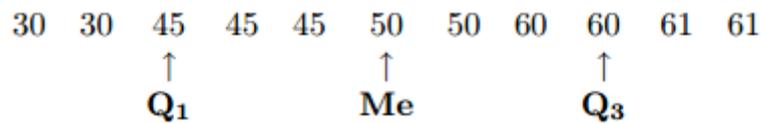
Ici, la médiane est $Me = 50$.

b. Quartiles : Q1 ; Q3

On appelle premier quartile (noté Q1) la médiane de la série inférieure et troisième quartile (noté Q3) la médiane de la série supérieure.

- **Exemple :**

On reprend l'exemple 1



On a donc : $Q1 = 45$, $Me = 50$ et $Q3 = 60$.

c. Moyenne – Écart-type

On considère la série statistique suivante :

valeur du caractère	x_1	x_2	x_3	\dots	x_p
effectif	n_1	n_2	n_3	\dots	n_p

- ✓ **L'effectif total est :**

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_p = \sum_{i=1}^p n_i$$

- ✓ **La moyenne de la série est :**

$$\bar{x} = \frac{n_1x_1 + n_2x_2 + \dots + n_px_p}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^p n_i x_i$$

✓ La variance V est donné par :

$$V = \frac{n_1 (x_1 - \bar{x})^2 + n_2 (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + n_p (x_p - \bar{x})^2}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^p n_i (x_i - \bar{x})^2$$

✓ L'écart-type σ est

$$\sigma = \sqrt{V}$$

L'écart-type est une mesure de dispersion autour de la moyenne.

• Exemple :

➤ La moyenne :

$$\bar{x} = \frac{2 \times 50 + 3 \times 45 + 2 \times 30 + 2 \times 60 + 2 \times 61}{11} \simeq 48,8$$

➤ La variance :

$$V = \frac{2 \times (50 - 48,8)^2 + 3 \times (45 - 48,8)^2 + 2 \times (30 - 48,8)^2 + 2 \times (60 - 48,8)^2 + 2 \times (61 - 48,8)^2}{11} \simeq 118,13$$

➤ L'écart-type :

$$\sigma = \sqrt{V} \simeq 10,9. \quad [14].$$

1.3.2 Traitement statistique :

Le logiciel statistique utilisé est «The Unscrambler X» classifie les résultats d'analyses d'huile lubrifiantes pour moteur afin de regrouper les échantillons qui sont semblables de point de vue caractéristiques physicochimiques

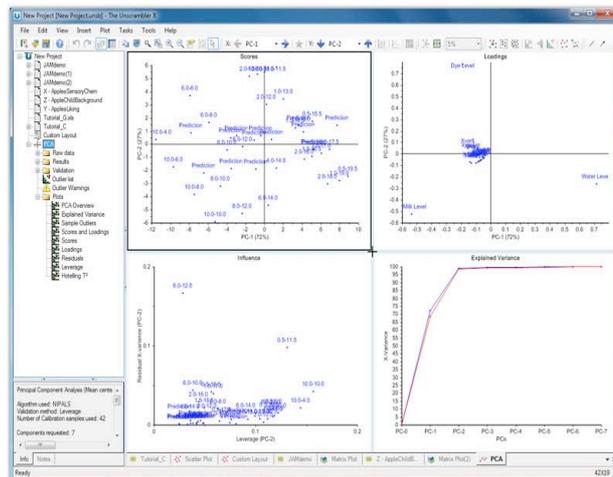
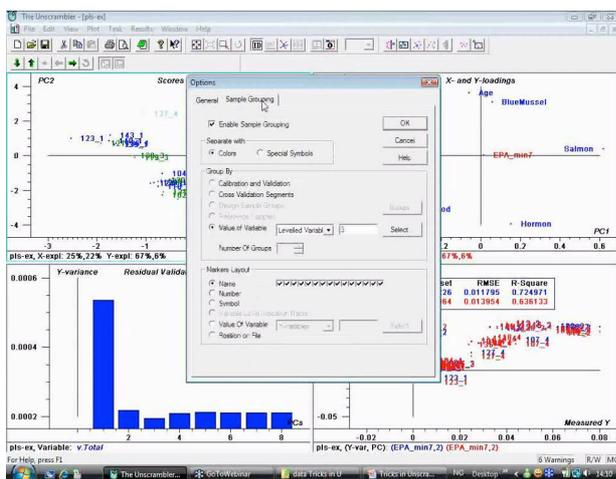


Figure 3 : Exemple d'un traitement par le logiciel «The Unscrambler X»

1.4 Analyse qualitative par méthodes chimiométriques ACP et CHA

Le terme « chimiométrie » peut être défini comme « la discipline utilisant les mathématiques, les statistiques, ainsi que d'autres méthodes de logique formelle pour définir ou sélectionner des expériences et procédés de mesures optimaux, et pour fournir un maximum d'informations pertinentes par l'analyse des données chimiques »

C'est un outil utilisé afin d'extraire de l'information pertinente et utile à partir de données physico-chimiques mesurées ou connues brutes. Il est basé sur la construction, puis l'exploitation d'un modèle de comportement à l'aide d'outils statistiques. Il peut traiter des systèmes complexes et donc généralement multivariés. La chimiométrie recouvre aujourd'hui l'ensemble des applications de la chimie, de la physique, de la biologie, de l'économie, de la sociologie, des méthodes statistiques et de l'informatique

Si les méthodes de traitement de données sont nombreuses, on peut cependant les regrouper en trois catégories principales : Les méthodes descriptives, classification et prédictives.

Pour une exploitation des résultats, et parce que l'interprétation visuelle des données d'analyse est difficile, une multitude d'algorithmes d'analyse uni variée et multivariée sont actuellement disponibles pour être appliquées aux résultats d'analyses obtenus. [15].

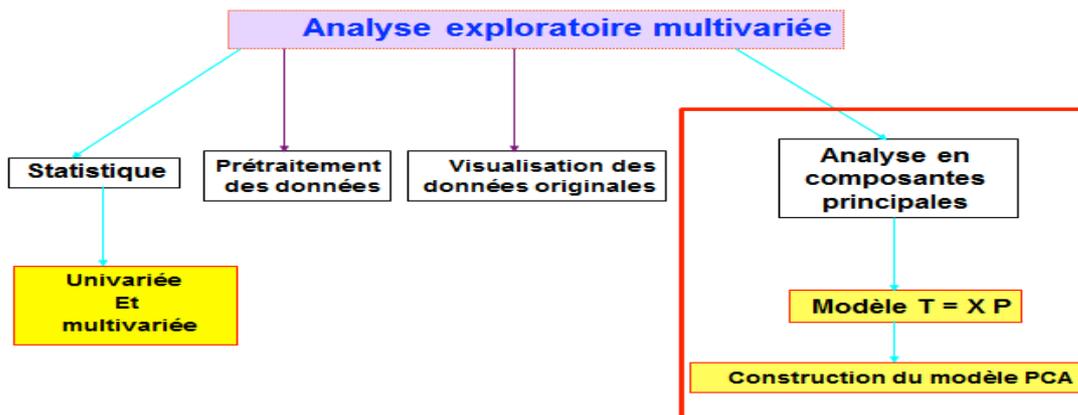
Ces méthodes de classification peuvent être classées en deux groupes :

1. Classification non supervisée : appelée aussi partitionnement de données ou clustering, consiste à regrouper les données au sein d'ensembles homogènes nommés classes. Ces classes sont créées automatiquement par le logiciel. Pas de connaissance a priori. Parmi ces méthodes on trouve : l'analyse en composante principale (ACP) et la classification hiérarchique ascendante (CHA).
2. Classification supervisée : appelée aussi méthode d'affectation ou classifieur, est caractérisée par une phase d'apprentissage qui consiste à établir des règles de classification à partir des connaissances a priori disponibles sur un jeu d'échantillon. [15].

2.4.1. L'Analyse en Composantes Principales ACP

a. Définition

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode de la famille de l'analyse des données et plus généralement de la statistique multivariée, qui consiste à transformer des variables liées entre elles dites « corrélées » en nouvelles variables décorrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées « composantes principales » ou axes principaux.



b. Construction du modèle PCA

- Prétraiter les données, si nécessaire.
- Détermination du nombre de composantes principales du modèle.
- Détection et élimination d'échantillons atypiques (outliers).
- Répéter les étapes antérieures sans échantillons atypiques.
- Évaluer la qualité du modèle.

2.4.2. Méthodes chimiométriques complémentaires (méthodes de Clustering)

a. Définition

L'analyse hiérarchique en cluster (CHA) appelée aussi « clustering » est un ensemble de classification non supervisée qui regroupe les données en clusters sans prédéfinir de classe. Chaque objet est comparé avec les objets restants et les deux clusters qui vont fusionner sont ceux dont la distance est la plus faible. La distance spectrale indique le degré de similitude spectrale. Cette distance est définie comme étant leur distance Euclidienne. Plus cette dernière est grande, plus les groupes sont hétérogènes. Graphiquement les distances entre les groupes sont décrites comme un arbre hiérarchique, le dendrogramme. [15].

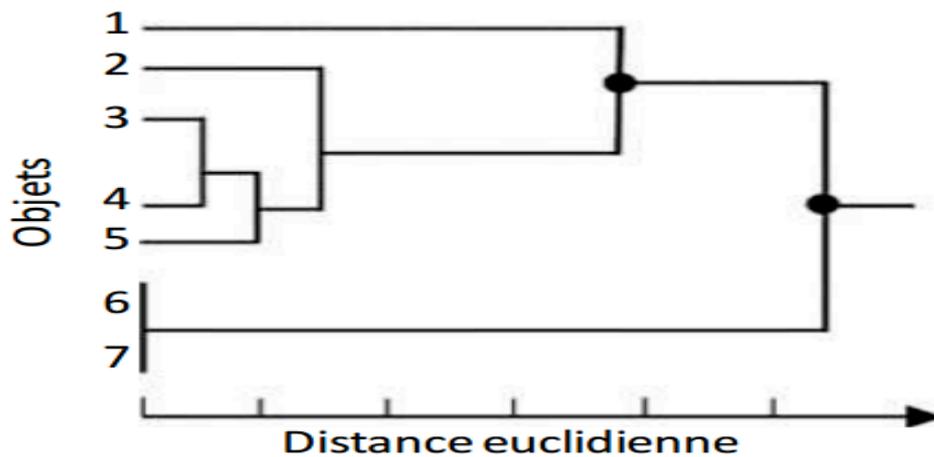


Figure 5 : Dendrogramme représentant les distances euclidiennes entre les objets. [15].

V. RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Analyses physico chimiques des huiles lubrifiants

Un ensemble de 60 échantillons est prélevé après prospection sur la qualité des huiles lubrifiantes pour moteurs des engins machines du parc OCP.

Les résultats d'analyses sont représentés sur les tableaux ci-dessous :

Echant.	Masse volumique à 15 °C	Viscosité cinématique a 100°C (mm ² /S)	Viscosité cinématique à 40° C(mm ² /S)	Point d'éclair	Teneur en eau	Point d'écoulement	TBN	CS (%)
4	891,9623	14,15	112,31	234	0	-31	11,26	1,29
5	894,0256	14,14	112,4	236	0	-30	12,51	0,98
6	894,5953	14,01	110,59	238	0	-31	12,71	1,03
7	897,798	14,24	112,93	230	0	-31	12,47	1,16
8	897,9118	14,35	113,6	224	0	-31	12,8	0,98
3	891,9623	14,23	111,31	240	0	-31	11,09	1,02
17	891,9623	14,23	111,4	236	0	-31	11,04	1,01
18	894,2788	14,02	110,7	236	0	-30	12,6	0,99
19	894,2788	14,05	110,15	234	0	-30	12,39	1,02
20	894,2788	14,1	111,51	238	0	-30	12,65	1,01

21	893,0256	14,14	112,45	240	0	-30	11,21	1,01
27	896,9118	14,31	112,93	230	0	-31	12,73	0,98
28	895,9118	14,31	113,43	228	0	-30	12,64	0,98
29	896,3172	14,27	113,46	226	0	-30	14,2	1,07
30	898,1273	14,33	113,3	230	0	-30	13,87	1,13
31	899,5704	14,35	113,31	226	0	-30	14,57	1,11
32	895,431	14,31	112,91	234	0	-30	12,83	1,11
33	897,1522	15,3	111,41	234	0	-30	12,25	1,71
34	897,4687	14,1	114,58	236	0	-30	12,75	1,1
35	897,1522	14,13	112,23	230	0	-30	11,26	0,99
36	897,064	14,21	112,59	230	0	-30	14,78	1,13
37	893,1522	14,14	113,95	232	0	-30	12,68	1,08
38	892,8869	16,72	148,65	238	0	-30	6,99	0,42
39	899,064	14,26	112,8	232	0	-31	14,5	1,14
40	896,165	14,29	112,86	232	0	-30	13,29	1,08
41	898,9118	14,41	114,51	224	0	-31	12,67	1,01
46	900,064	14,25	112,59	228	0	-30	14,88	1,14
47	899,3172	14,25	112,59	234	0	-30	14,48	1,26
48	899,5704	14,29	113,29	224	0	-30	12,67	1,07
49	898,3172	14,23	112,19	230	0	-30	14,27	1,05
50	895,2283	14,23	112,6	232	0	-30	12,25	1,09
51	892,697	12,12	107,45	238	0	-31	11,01	1,13
52	891,697	14,21	111,13	241	0	-31	13,31	1,31
53	891,899	14,25	112,59	245	0	-35	14,88	1,43
54	891,899	14,25	112,59	229	0	-31	14,48	1,17
58	896,165	14,29	113,29	227	0	-31	12,67	1,11
59	891,899	14,23	112,19	233	0	-31	14,27	1,09

60	891,9623	14,23	112,6	241	0	-31	12,25	1,36
16	891,899	14,16	111,73	236	0	-31	11,11	1,2
22	897,532	14,08	111,11	244	0	-31	12,47	1,01
23	894,5953	14,02	110,7	240	0	-31	12,66	0,99
24	897,8485	14,1	114,23	234	0	-31	12,79	1,01
42	898,6714	14,2	112,78	228	0	-30	12,69	1,11
43	899,0007	14,24	112,14	232	0	-31	13,49	1,16
44	898,6586	12,12	107,45	234	0	-31	11,01	1,27
45	898,532	14,21	111,13	236	0	-35	13,31	1,14
1	887,165	11,1	49,71	236	0	-37	7,93	0,54
2	884,798	12,6	51,62	234	0	-35	6,64	0,66
9	883,798	13,54	63,25	240	0	-35	8,11	0,76
10	889,8236	17,51	176,83	238	0	-31	5,38	0,26
11	885,431	12,23	59,09	240	0	-35	6,24	0,68
12	885,431	13,75	68,44	224	0	-35	8,71	0,92
13	891,697	16,7	149,79	238	0	-31	6,38	0,43
14	892,697	16,3	141,89	230	0	-31	9,42	0,49
15	891,697	15,8	145,43	236	0	-31	8,33	0,47
25	884,431	13,15	66,43	222	0	-35	10,96	0,76
26	884,165	13,02	60,1	224	0	-31	10,86	0,74
55	891,9623	17,02	170,41	236	0	-35	8,2	1,28
56	894,2788	8,9	90,86	231	0	-35	7,9	1,46
57	899,064	9,13	91,92	243	0	-31	7,6	1,21

- En rouge : les échantillons non-conformes
- En noir : les échantillons conformes

Tableau 1 : Les résultats d'analyses physico chimiques des huiles lubrifiants

J'ai analysé soixante échantillons d'huile moteur SAE15W40, les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ Moyenne des masses volumiques est de 894,18 kg/m³
- ✓ Moyennes des viscosités cinématiques à 40 et à 100°C sont respectivement de 109,95 et 13,80 mm²/s
- ✓ Moyenne des teneurs en cendre sulfatés est de 0,96%
- ✓ Moyenne des indices de base (TBN) est de 15,9 mg(KOH)/g
- ✓ Moyennes des points d'éclair et d'écoulement sont respectivement de 233°C et -27°C, teneur en eau de 0%.

En se basant sur ces résultats, on peut considérer que la majorité de huiles étudiés sont conformes aux spécifications de l'OCP sauf les échantillons 1,2,9,10,11,12,13,14,15,25,26,55,56et57 qui présentent des valeurs en indice de base et de viscosité cinématique qui ne respectent pas les intervalles de conformité présents dans la fiche technique d'huile SAE 15W40.

Après l'analyse de soixante échantillons d'huile pour moteur SAE 15W40, les résultats obtenus sont regroupés dans une matrice mathématique cette dernière est traitée par une analyse descriptive puis par une analyse des composantes principales et aussi par des méthodes complémentaires (méthodes de Ward et de Clustering) à l'aide du logiciel «The Unscrambler X» .

II.3. Analyse descriptive par des outils statistiques.

Une étude statistique descriptive s'effectue sur soixante échantillons, elle consiste à observer et étudier un même aspect sur chaque individu nommé caractère. Les graphes ci-dessous montrent les résultats obtenus sur cette gamme d'échantillons.

a. Echantillons conformes :

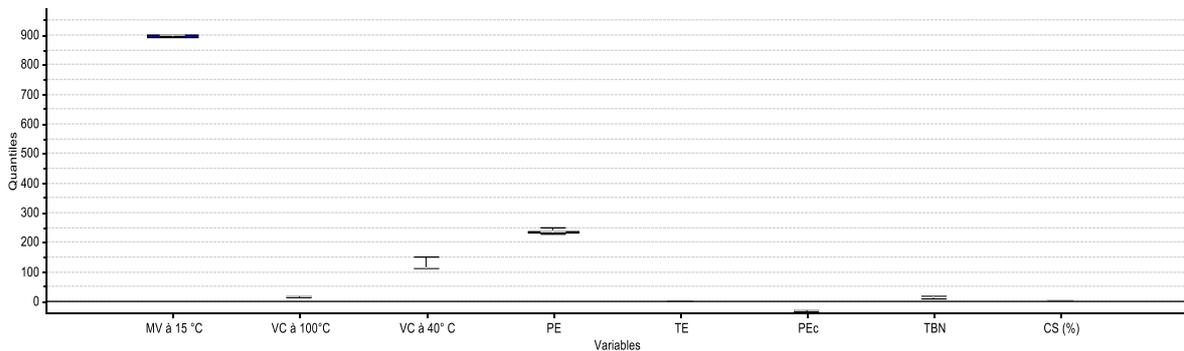


Figure 6 : graphe de moyennes et l'écart-types

	MV à 15° C	VC à 100°C	VC à 40°C	PE	TE	PEc	TBN	CS%
Max	900,064	16,72	148,65	245	0	-30	14,88	1,71
Min	891,697	12,12	107,45	224	0	-35	6,99	0,42
Median	896,165	14,23	112,59	234	0	-30,5	12,675	1,09
Q1	893,0573	14,14	111,435	230	0	-31	12,285	1,01
Q3	898,0734	14,285	113,2	236	0	-30	13,445	1,14

Tableau 2 : Tableau représente le calcul statistique des échantillons conformes

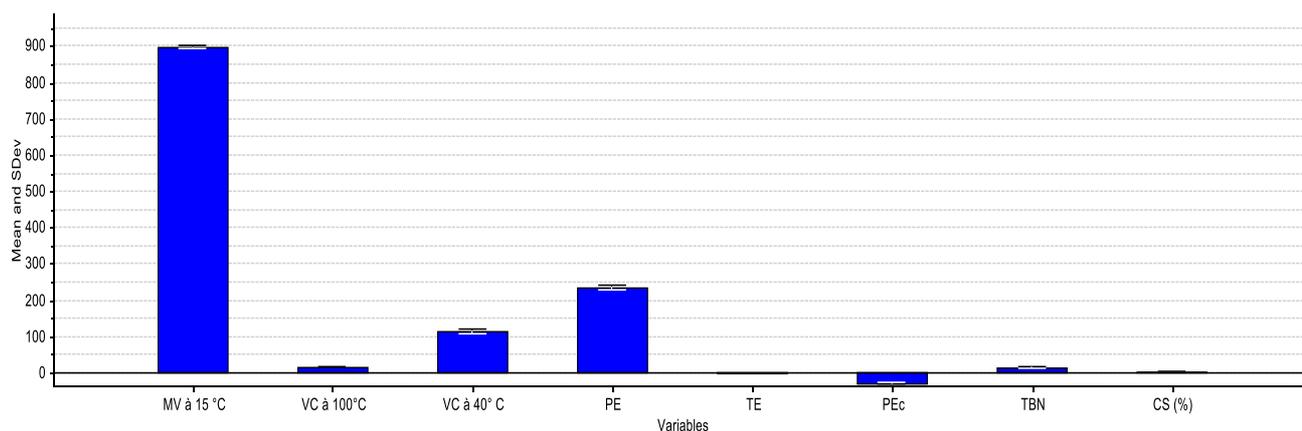


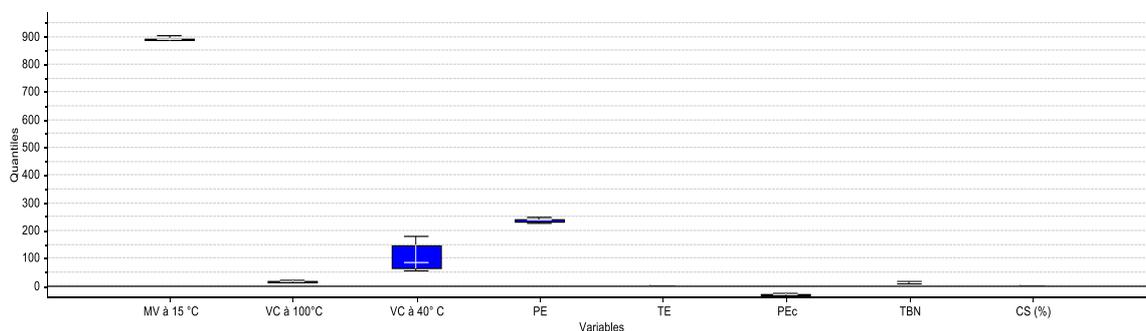
Figure 7 : graphe de quartiles (médiane et écart-interquartile).

	Moyenne	écart type
MV à 15° C	895,757	2,722256
VC à 100°C	14,19696	0,6072593
VC à 40°C	113,0139	5,563261
Point d'éclair (PE)	233,3478	5,212026
Teneur en eau (TE)	0	0
Point d'écoulement (PEc)	-30,67391	1,055238
TBN	12,73239	1,4188
CS%	1,10087	0,1726374

Tableau 3 : Tableau représente le calcul statistique des échantillons conformes

- Le premier graphe de la figure 6 représente le graphe de moyennes et l'écart-types par contre le deuxième graphe de la figure 7 représente le graphe de quartiles (médiane et écart-interquartile) des échantillons conforme les deux graphes montrent une différence entre la magnitude et l'amplitude d'échelle.

b. Echantillons non-



conformes :

Figure 8 : graphe de moyennes et l'écart-types.

	MV à 15° C	VC à 100°C	VC à 40°C	PE	TE	PEc	TBN	CS%
Max	899,064	17,51	176,83	243	0	-31	10,96	1,46
Min	883,798	8,9	49,71	222	0	-37	5,38	0,26
Median	888,4943	13,345	79,65	236	0	-35	8,02	0,71
Q1	884,9562	12,3225	60,8875	230,25	0	-35	6,88	0,5025
Q3	891,896	16,175	144,545	238	0	-31	8,615	0,88

Tableau 4 : Tableau représente le calcul statistique des échantillons

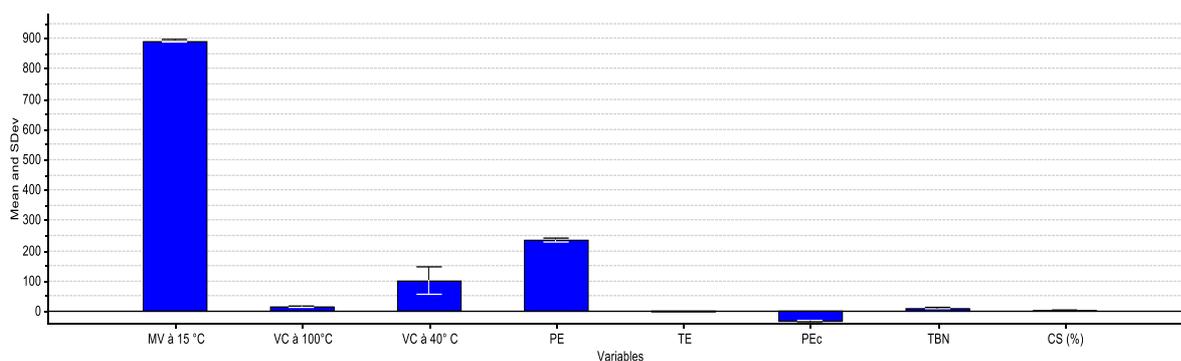


Figure 9 : graphe de quartiles (médiane et écart-interquartile).

	Moyenne	écart type
MV à 15° C	889,0314	4,679081
VC à 100°C	13,625	2,780129
VC à 40°C	98,98357	47,15063
Point d'éclair (PE)	233,7143	6,591703
Teneur en eau (TE)	0	0
Point d'écoulement (PEc)	-33,42857	2,243428
TBN	8,047143	1,622024
CS%	0,7614286	0,3474712

Tableau 5 : Tableau représente le calcul statistique des échantillons non-conformes

- Le premier graphe de la figure 8 représente le graphe de moyennes et l'écart-types par contre le deuxième graphe de la figure 9 représente le graphe de quartiles (médiane et écart-interquartile) des échantillons non-conforme les deux graphes montrent une différence entre la magnitude et l'amplitude d'échelle.

c. Conclusion :

- Cette étude descriptive uni-variée des variables à l'état brute, a permis de soupçonner la présence des valeurs aberrantes. Également, elle a permis de justifier l'application de l'ACP sur des données centrées-réduites. C'est-à-dire faire une analyse descriptive multi-variée, indépendante des échelles de mesure des paramètres étudiés.

V.2. Analyse qualitative par méthodes chimiométriques ACP et CHA

2.1 Analyse qualitative par ACP

2.1.1 Application PCA sur les données brutes

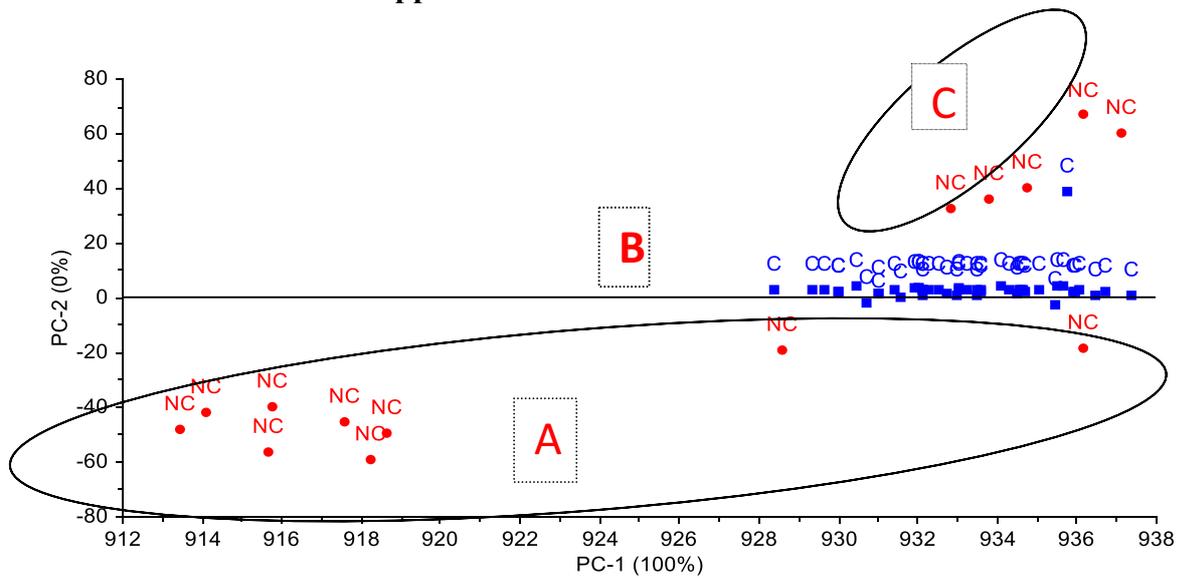


Figure 10 : Graphique des scores sur les données brutes

- Le graphe du score (graphe des échantillons) montre la répartition des échantillons selon les composantes PC1 et PC2, avec un taux d'information de 100% sur PC1.
- Les échantillons sont repartis en 3 groupes selon la conformité :
 - Groupe A représente le groupe non conforme avec un taux de viscosités faible.
 - Groupe C représente le groupe non conforme avec un taux de viscosités élevés.
 - Groupe B représente le groupe conforme.
- L'échantillon conforme en bleu est repartie près du groupes non conformes et d'après les résultats d'analyses de cet échantillon il a des caractéristiques d'un échantillon non conformes ce qui montre la sensibilité de cette méthode chimométriques par rapport aux autres méthodes utiliser dans le laboratoire d'analyse.

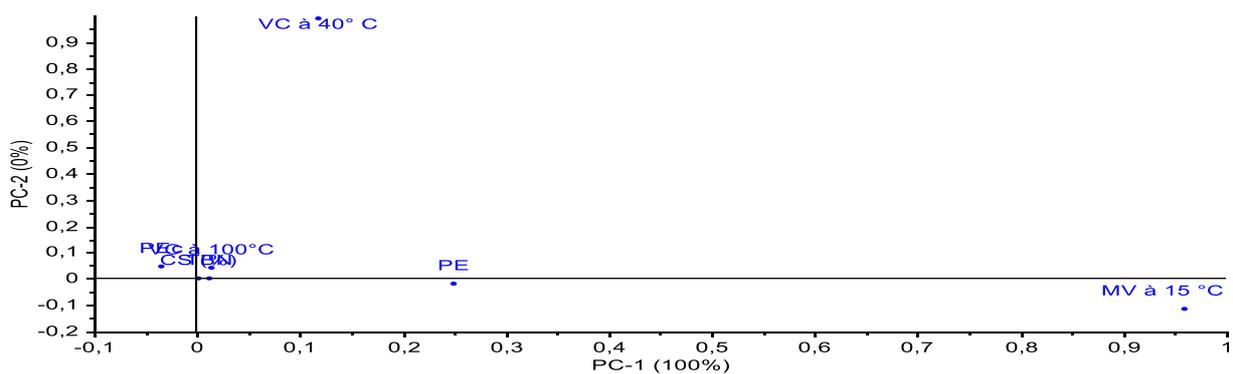


Figure 11 : Graphique de loadings sur les données brutes

- Le graphe de loading (graphe des paramètres) représente la dispersion des variables par rapport à PC1 (100% d'information) les paramètres vis à 40°C, PE, MV à 15°C et vis à 100°C comporte la totalité d'information.

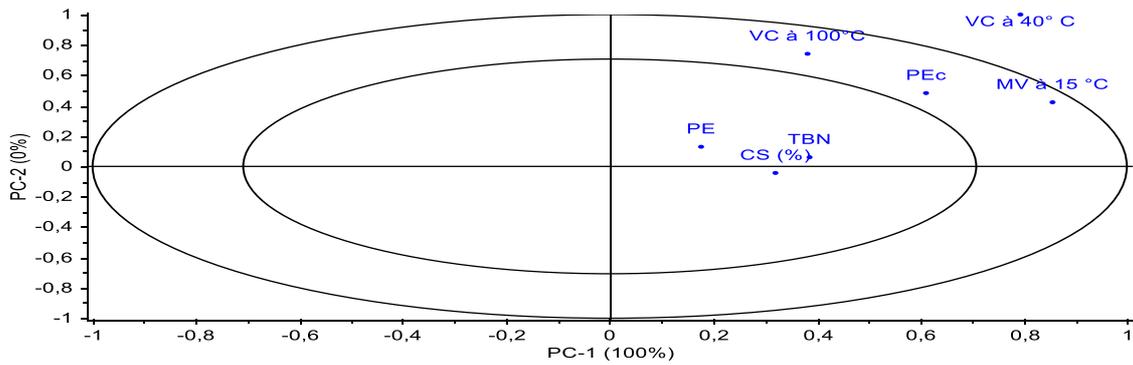


Figure 12 : Graphique corrélation loadings sur les données brutes

- La figure ci-dessus représente un cercle de corrélation défini par deux composantes principales. C'est la représentation graphique des variables en fonction de leurs coefficients de corrélation avec les composantes principales. On constate que les paramètres vis à 100°C, PEc et MV à 15°C sont situés dans le rayon entre les deux ellipses, expliquant ainsi plus de 50% et moins de 100% et que les paramètres TBN, CS% et PE expliquant moins de 50% et la vis à 40°C explique plus de 100% de la variance dans les données. Alors, les paramètres étudiés vis à 100°C, PEc et MV à 15°C, contiennent une variation assez structurée pour être discriminantes pour les échantillons des huiles lubrifiantes.

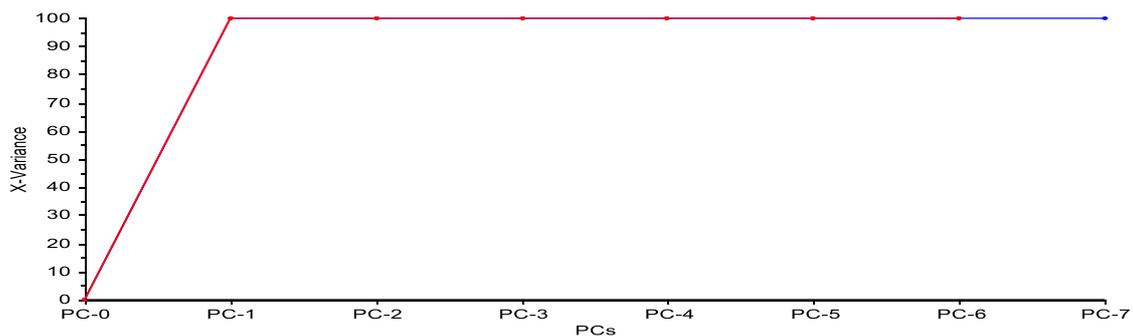
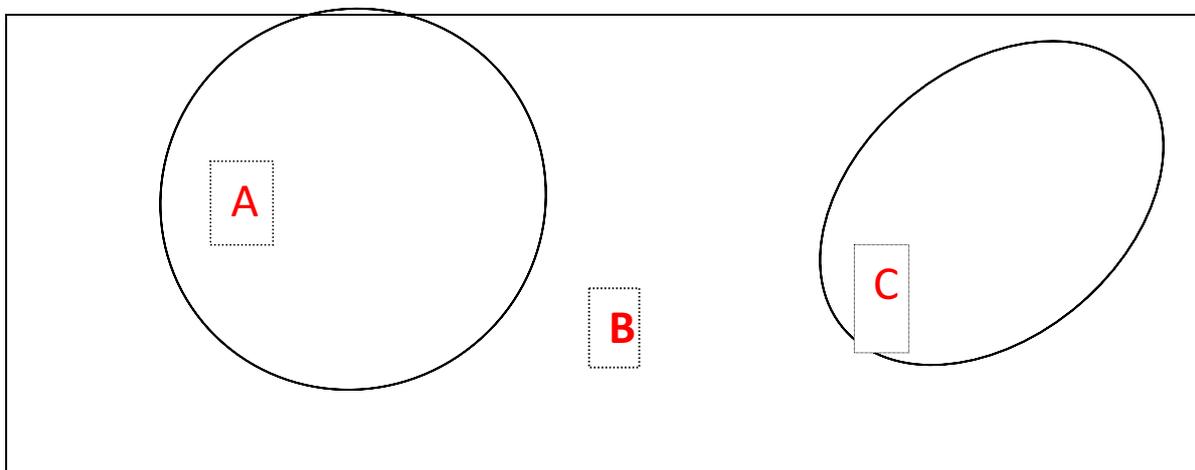


Figure 13 : Courbe de la variance résiduelle

- La courbe de la variance résiduelle montre que le maximum de l'information est donné à la composante principale PC1 puisque l'erreur sur la prédiction devient constante.

2.1.2 Application PCA sur les données centrées normées



Figures 14 : graphiques de scores des données centres et normés

- Après application de l'ACP sur des données centrées normées, nous avons obtenu une structure claire avec un taux de répartition allant jusqu'à 91%. On constate aussi que l'échantillon 38 conforme est bien inclus dans le domaine de la non-conformité de viscosités élevés.

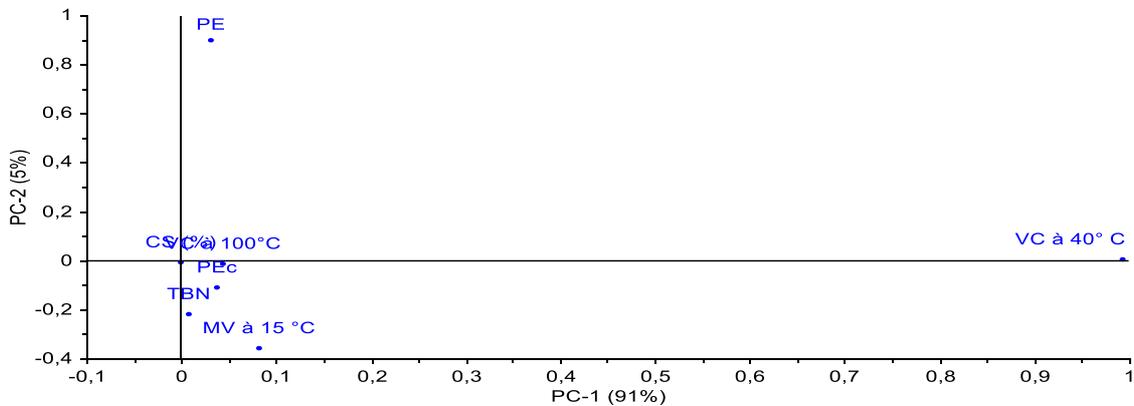


Figure 15 : graphique de loadings des données centres et normés

- Le graphe de loading (graphe des paramètres) représente la dispersion des variables par rapport à PC1 (91%) PC2 (5%). Les paramètres vis à 40°C, PE et vis à 100°C comportent la totalité d'information.

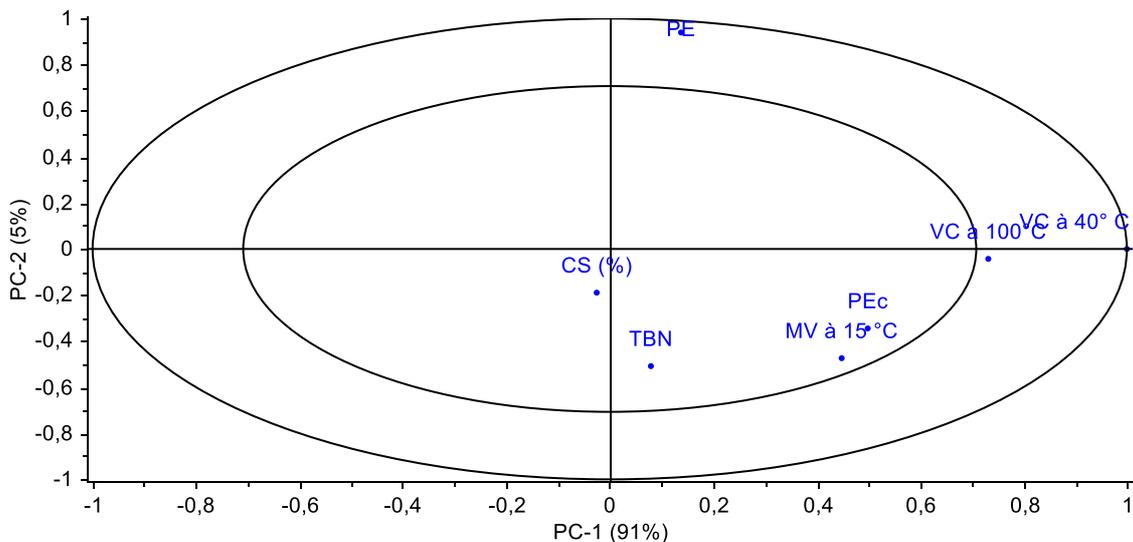


Figure 16 : Graphique corrélation loadings sur des données centres et normés

- D'après le cercle de corrélation ci-dessus on constate que les points VC à 100°C, VC à 40°C et PE situés dans la surface entre les deux ellipses, expliquant ainsi plus de 50% et moins de 100% et que les paramètres TBN, CS%, PE et PEc expliquant moins de 50% de la variance dans les données. Alors, les paramètres étudiés vis à 100°C, vis à 40°C et PE, contiennent une variation assez structurée pour être discriminantes pour les échantillons des huiles lubrifiants.

2.2. Méthodes chimiométriques complémentaires (méthode de Clustering)

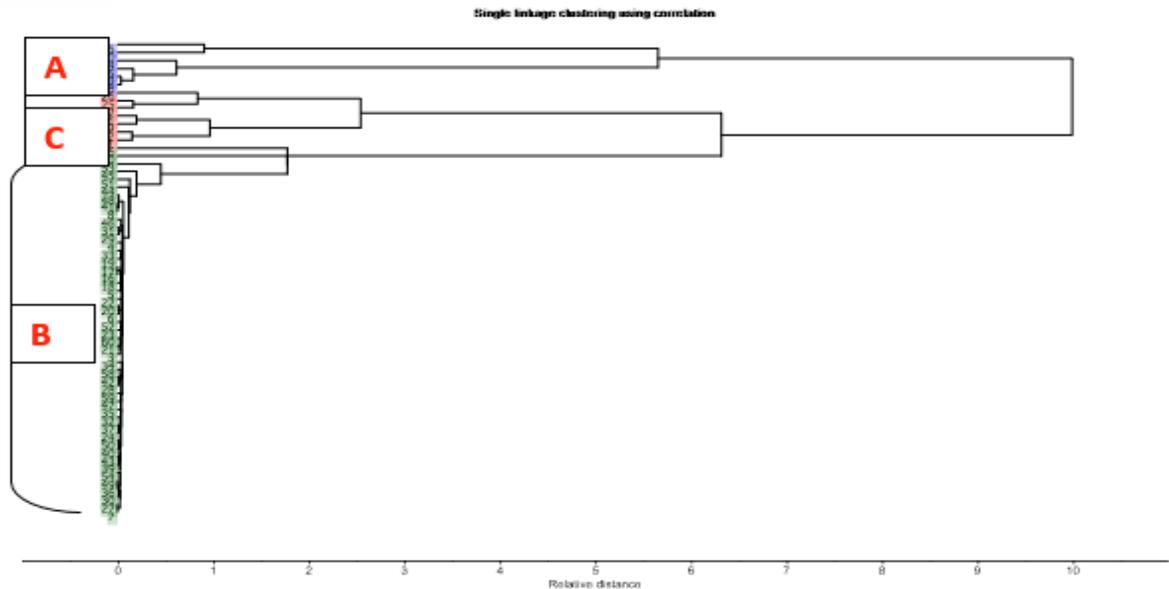


Figure 19 : Le graphe de la méthode de Clustering

- La figure 21 représente le graphe de la méthode de Clustering on remarque que les échantillons sont séparés en trois groupes selon la conformité :
 - Groupe A représente le groupe non conforme avec une viscosité faible.
 - Groupe C représente le groupe non conforme avec une viscosité élevée.
 - Groupe B représente le groupe conforme.
- Donc les résultats de cette méthode sont compatibles avec ceux de l'ACP. Alors on utilise ces méthodes complémentaires pour évaluer la robustesse du modèle réalisé par ACP.

Conclusion

Ce stage a pour objectif de chercher à développer une nouvelle méthode de contrôle de qualité des huiles par l'analyse des données.

Le contrôle de la qualité des huiles lubrifiantes pour moteur SAE15W40 avait été effectué d'une part par analyse physico-chimique et d'autre part par méthodes chimiométriques (ACP et CHA).

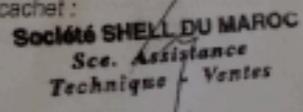
Le premier travail a regroupé les caractéristiques physico-chimiques obtenus par les différentes techniques de base connues (la viscosité, TBN, point d'écoulement, point d'éclair, masse volumique, cendres sulfatés et la teneur en eau) dans une matrice mathématique, cette dernière est

traitée par l'analyse des composantes principales à l'aide du logiciel << the Unscrambler X >>, les échantillons ont été classés en trois groupes : groupe conforme, groupe non conforme avec des valeurs en viscosité élevée et en groupe non conforme avec des bases valeurs de viscosité. Cette méthode a mis en évidence les paramètres les plus déterminants dans la confirmé des échantillons. On peut conclure que seuls trois paramètres (Vis, PE et TBN) sont suffisants pour prendre la décision et réduire ainsi le coût et le temps

D'autre part, l'utilisation des méthodes chimiométriques complémentaires comme méthode de clustering, a montré qu'il est possible de regrouper et classifier les échantillons selon la conformité. Le modèle ainsi élaboré a été appliqué sur de nouveaux échantillons et les a classés correctement. L'application de ces méthodes ayant tous ces avantages mène à l'excellence.

Annexes

Fiche technique huile hydraulique grade : SAE 15W40

 <p>مجموعة المكتب الشريف للفوسفات GROUPE OFFICE (SHELL) DES PHOSPHATES ROLE APPROVISIONNEMENTS SUPPORT LOGISTIQUE DIRECTION DES ACHATS ET MARCHES DEPARTEMENT ETUDES ET CONTROLES SERVICE TECHNIQUE ET NORMALISATION</p>		<h2>FICHE TECHNIQUE HUILE</h2>		PLM/EC/N Tirage du : 17/05/07 CODE OCP : 10001.00328 (FG1) 10001.00428 (Vrac)
CARACTERISTIQUES	NORMES	DATE	UNITES	VAL. DE REF. OCP
Caractère (tendance).....	-	-	-	Paraffinique
Masse volumique.....	NF EN ISO 3675	Sept 1998	kg/m ³	880 - 900
Couleur.....	NF EN ISO 2049	Mars 1998	-	0,5 - 8,0
Viscosité cinématique : - à 40°C.....	NF EN ISO 3104	Août 1996	mm ² /s	107 - 120
- à 100°C.....	NF EN ISO 3104	Août 1996	mm ² /s	14 - 15,5
- à 100°C à 300 Heures de marche (*)	NF EN ISO 3104	Août 1996	mm ² /s	>12
Viscosité dynamique : - à - 20 °C.....	ASTM D6293	-	MP a.s	6200 - 6600
Indice de viscosité.....	ISO 2909 OU ASTM D567	Jul 1979	-	139 - 145
Point d'éclair en vase ouvert.....	NF EN ISO 2592	Mars 1994	°C	≥ 224
Point d'écoulement.....	NFT60-105	Déc 1996	°C	≤ - 30
Indice de base (TBN).....	ISO 3371 OU ASTM D2896	-	mgKOH/g	≥ 11
Rétention du (TBN) à 300 heures (*).....	ISO 3371 OU ASTM D2896	-	mgKOH/g	>8
Corrosion du cuivre.....	NF EN ISO 2160	Nov 1998	cotation	≤ 1b
Cendres sulfatées (Taux).....	NF EN ISO 3967	Mai 1999	%	≤ 1,5
Eau (teneur).....	NFT60-113	-	%	0
Sédiments (teneur).....	NF EN ISO 3735	Juin 1999	%	0
Moussage : - à 24°C.....	NF EN ISO 6247	Oct 1998	ml/ml	50 / 0
- à 93 °C.....	-	-	ml/ml	-
- à 24°C (après essai à 93°C).....	-	-	ml/ml	-
Propriétés particulières :				
> antioxydation.....			-	oui
> antilusure.....			-	oui
> anticorrosion.....			-	oui
> détergent dispersant.....			-	oui
> antimousse.....			-	oui
(*) : 300 heures de marches sur moteur thermique de puissance ≥ 770 HP				
<p>• DESIGNATION : Huile multigrade pour moteurs diesel Grade : SAE 15W40</p> <p>• UTILISATION : Moteurs thermiques suralimentés ou non</p> <p>• NORME DE SPECIFICATION : API CH4</p> <p>• REMARQUE IMPORTANTE : La réception est prononcée conformément à notre cahier des charges des lubrifiants Edition et aux caractéristiques techniques figurant sur cette fiche technique</p>		<p style="text-align: center;">RESERVE AU FOURNISSEUR</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fabricant : ..SHELL..MAROC..... • Fournisseur : ..SHELL..MAROC..... • Appellation commerciale du produit proposé :SHELL..RIMULA..X15W40..CH-4..... <p>★ CONFIRMATION :</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Conforme à cette fiche technique</p> <p><input type="checkbox"/> Variante, proposée à part</p> <p>• Date : ..21/06/2007.....</p> <p>• Nom & fonction du signataire : QUADGHIRI YOUSSEF ASSISTANCE TECHNIQUE (PLTS)</p> <p>• Visa et cachet : </p>		
AO n° 1675..... du/...../.....		★ : Cocher la case correspondant à votre offre		
<p>La forme : suite avis technique PMK/PM/SS N° 1408 du 24/9/07</p> <p>01</p>				

REFERENCES

- 1 : [Www.ocpgroupe.ma](http://www.ocpgroupe.ma)
- 2 : [Www.ocpgroupe.ma/fr/print pdf/groupe/groupe-ouver-view/history](http://www.ocpgroupe.ma/fr/print_pdf/groupe/groupe-ouver-view/history)
- 3 : Les documents de laboratoire de contrôle de qualités (INK /CP/P-467)
- 4 : Les documents de *laboratoire de Contrôle qualité des huiles Lubrifiants OIK/GL/L*
- 5 : Aziz HIRRI – contrôle de la qualité des huiles pour moteur-Rapport de stage de projet fin d'étude pour master science et technique de Beni Mellal (2016)
- 6 : NF ISO 3675 Septembre 1998 : Pétrole brut et produits pétroliers liquides Détermination en laboratoire de la masse volumique — Méthode à l'aréomètre
- 7 : Norme NF ISO 3104, 1996 : produits pétroliers –liquides opaques ou transparents- Détermination de la viscosité cinématique et calcul de la viscosité dynamique.
- 8 :NF ISO 3987 ;1999 : Produit pétroliers et– Détermination des cendres sulfatées
- 9 :NF ISO 2592 ;2001 : Produit pétroliers et lubrifiants – Détermination du point d'éclair- Méthode Cleveland a vase ouvert
- 10 :NF ISO 6618 ;1997 : Produit pétroliers et lubrifiants – Détermination de l'indice d'acide ou de l'indice de base –méthode par titrage en présence d'un indicateur coloré
- 11 :NF T 60-113 ;1986 : Produit pétroliers–Détermination de la teneur en eau- méthode par distillation
- 12 :NF T 60-105 ;1996 : Produit pétroliers– Détermination du point d'écoulement
- 13 : http://academie-des-sciences-commerciales.org/dictionnaire_new/definition.php?id=439
- 14 : https://www.ac-grenoble.fr/lycee/vincent.indy/IMG/pdf_statistiques.pdf
- 15 : Imane TALEB- Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose. - Rapport de thèse UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE ECOLE DOCTORALE SCIENCES TECHNOLOGIE SANTE (18 déc 2013)