

Master Sciences et Techniques CAC Ageq
Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion de la qualité

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Analyse des causes des différentes pertes du P_2O_5 dans le Gypse et la validation par l'approche de l'erreur totale d'une méthode de dosage du P_2O_5 dans l'acide produit.

Présenté par:

EL ORCHE Aimen

Encadré par:

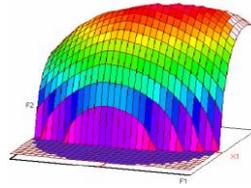
- EL KHALFI Btissame PAKISTAN MAROC PHOSPHORE à L'OCP
- MOUGHAMIR Khadija FST Fès

Soutenu Le 13 Juin 2018 devant le jury composé de:

- Professeure Kh. MOUGHAMIR FST Fès
- Professeur A. LHASSANI FST Fès
- Professeur A. MELLIANI FST Fès

Stage effectué à Pakistan Maroc phosphore OCP Jorf lasfar





Master ST CAC Ageq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: EL ORCHE Aimen

Année Universitaire : 2017/2018

Titre: Analyse des causes des différentes pertes du phosphate dans le gypse et la validation de la méthode d'analyse du P_2O_5 dans l'acide produit par spectrophotomètre.

Résumé

- La production de l'acide phosphorique s'effectue en plusieurs étapes qui consiste à transformer le minerai de phosphate déjà préparé et bien broyé en acide phosphorique à travers le procédé JACOBS avec le minimum de perte afin d'augmenter le rendement de la production.
- Dans le cadre de ce travail, l'objectif consiste à étudier et analyser les causes des différentes pertes du phosphate dans le gypse par l'utilisation des outils de qualité, et aussi la validation de la méthode d'analyses du P_2O_5 dans l'acide par spectrophotomètre.
- Pour ce faire nous avons procédé à étudier les paramètres qui ont également un effet significatif sur le rendement de la production afin de déterminer les causes majeurs qui maximise les pertes en phosphate dans le gypse au niveau de l'unité attaque filtration et continuer ce travail par la validation de la méthode d'analyse du P_2O_5 dans l'acide produit par spectrophotomètre au niveau du laboratoire de l'unité Pakistan Maroc phosphore.

Mots clés: acide phosphorique, pertes chimique, validation analytique.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- **A mes parents, mes frères, et tous les membres de ma famille pour leurs sacrifices..**
- **A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de mon projet.**
- **A tous mes professeurs vous resterez toujours pour moi un bon exemple.**

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame MOUGHAMIR Khadija Professeure à La faculté des sciences et techniques de Fès, qui a dirigé ce travail et a soigneusement veillé à son élaboration.

J'exprime tout particulièrement ma gratitude à mon parrain industriel, Madame EL KHALFI Btissam (OCP) .pour son aide, ses précieux conseils et son soutien permanent durant ce travail.

J'exprime tout particulièrement ma gratitude au technicien du laboratoire HABACH Hicham pour son aide et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier également les membres du jury A. MELIANI et A.LHASSANI d'avoir bien voulu juger mon travail.

Mes remerciements vont également aux enseignants du département Chimométrie Analyse Chimique, pour leurs efforts et soucis de nous assurer une solide formation.

Je tiens à remercier tout le personnel de l'OCP et du LPEE pour leur sincère collaboration et leur sympathie.

Finalement, je tiens à exprimer mes profonds remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de ce projet.



❖ Liste des abréviations

OCP : Office chérifien des phosphates.
PMP : Pakistan Maroc Phosphore.
RC : Rendement chimique
TS : Taux de solide.
SFSTP : Société française des sciences technique et pharmaceutique.
QOOQCP : qui, quoi, ou , quand, comment, pourquoi.
PDCA : Plan (planifier), Do (Réaliser), Check(Vérifier) ,Act(Agir)
5 M : méthode milieu, main d'œuvre, matériels, matière première
LPEE : laboratoire public des essais et d'études
PH

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : description de L'OCP et de l'organisme d'accueil.....	2
I. Présentation de l'OCP.....	3
II. Présentation du pole chimie JORF LASFAR.....	3
III. Présentation du Pakistan Maroc phosphore.....	3
Chapitre 2 : procédé de fabrication de l'acide phosphorique dans l'OCP.....	5
I. Le procédé JACOBS de fabrication d'acide phosphorique.....	6
1. Section manutention et broyage.....	6
1. Section attaque et filtration.....	6
II. Performance de l'unité attaque et filtration.....	9
1. Les pertes en P ₂ O ₅	9
1.1. Perte en inattaquée :.....	9
1.2. Pertes en syncristallisé :.....	9
1.3. Perte en soluble eau.....	10
Chapitre 3 : Analyse des causes de perte du P ₂ O ₅ dans le gypse.....	11
Introduction.....	12
I. Méthodologie de travail.....	12
1. La définition du problème.....	12
1.1. L'analyse de l'existant.....	12
1.2. Comprendre le fonctionnement du système.....	14
1.3. Proposition d'un plan de travail.....	17
2. Analyse des causes.....	17
2.1. Etude de l'évolution de la teneur en sulfate libre.....	19
2.2. Evolution de la teneur de l'acide produit.....	20
2.3. Evolution du taux de solide dans la bouillie.....	21
3. Plans d'action.....	23
3.1. Plan d'action pour les pertes en syncristallisé.....	23
3.2. Plan d'action pour les pertes en soluble eau.....	24
Chapitre 4 : validation analytique par l'approche de l'erreur totale d'une méthode d'analyse du P ₂ O ₅ dans l'acide produit par spectrophotomètre.....	25
I. Analyse spectrophotométrique UV-Visible.....	26
1. Principe et définition.....	26
2. Analyse quantitative.....	26
3. Applications les plus courantes.....	26
II. Validation analytique.....	26
1. Objectif de la validation.....	27
2. Cycle de vie d'une méthode.....	27
3. Critères de validation.....	27
III. Validation par l'approche de l'erreur totale (profil d'exactitude).....	29
1. Avantage de l'approche de l'erreur totale.....	30
2. Le plan d'expériences.....	30
3. Le plan d'étalonnage.....	30
4. Critère de validation et intervalle de tolérance.....	30
IV. Partie expérimentale.....	33
1. Choix du Domaine d'application et des limites d'acceptabilité.....	33
2. Appareillage.....	33
3. Mode opératoire.....	33
4. Préparations de la gamme d'étalonnage.....	33
5. Plan d'étalonnage.....	34
6. Plan de validation.....	34
7. Estimation des coefficients des modèles d'étalonnage.....	35
8. Evaluation de la spécificité par la méthode graphique.....	36
9. Calcul des données de fidélité, justesse et des intervalles de tolérance.....	37
10. Construction du profil d'exactitude et interprétation.....	38
11. Conclusion.....	39
12. Evaluation de la robustesse par les plans d'expériences.....	40
Conclusion.....	43
Bibliographie.....	44
Annexe.....	45

Liste des figures

Figure 1 ; Schéma représentatif de la section de broyage	6
Figure 2 : Schéma représentatif de la section attaque.....	7
Figure 3 : Schéma représentatif de la section de filtration	8
Figure 4 : évolution du rendement chimique durant Novembre et Décembre 2017.....	13
Figure 5 : Evolution des pertes en Inattaqué durant Novembre et Décembre 2017.....	13
Figure 6: Evolution des pertes en Syncristallisé eau durant Novembre et Décembre 2017	13
Figure 7 : Evolution des pertes en Soluble eau durant Novembre et Décembre 2017	14
Figure 8 : Diagramme cause-effet pour les pertes syncristallisé et inattaqué.....	15
Figure 9 : Diagramme cause-effet pour les pertes soluble eau.....	15
Figure 10 : l'arbre des causes pour les pertes en Syncristallisé.....	17
Figure 11 : l'arbre des causes pour les pertes en Soluble eau.....	18
Figure 12 : Evolution de la teneur des sulfates libres durant le mois Novembre de 2017.....	19
Figure 13 : Effet des sulfates libres sur les pertes en syncristallisé.....	20
Figure 14 : Evolution de la teneur en P2O5 de l'acide produit.....	20
Figure 15 : Taux de solide de la bouillie durant le mois Novembre de 2017.....	21
Figure 16 : Effet du taux de solide de la bouillie sur les pertes en Soluble eau.....	21
Figure 17 : Effet de la teneur de l'acide sur les pertes en soluble eau.....	22
Figure 18 : cycle de vie d'une méthode analytique.....	27
Figure 19 : Fonctions de réponse.....	28
Figure 20 : Profil d'exactitude comme outil de décision pour quatre méthodes M1 (fidèle et juste), M2 (fidèle mais non juste), M3 (non fidèle et non juste) et M4 (non fidèle mais juste).....	30
Figure 21 : profil d'exactitude exprimé par le taux de recouvrement.....	32
Figure 22 : la courbe d'étalonnage $A=f(C \text{ mg/l})$	34
Figure 23 : Représentation graphique de la concentration introduite en fonction de la concentration retrouvée	36
Figure 24 : Profil d'exactitude de la méthode du dosage du P2O5 dans l'acide produit par spectrophotomètre (modèle linéaire).....	38
Figure 25 : Profil d'exactitude de la méthode du dosage du P2O5 dans l'acide produit par spectrophotomètre (modèle quadratique).....	39
Figure 26 : Etude graphique des effets.....	41
Figure 27 : Graphique de Pareto standardisé des effets (pour le titre en P2O5 avec un risque de 0,05).....	42

Liste des tableaux

Tableau 1 : plan d'action pour les pertes en syncristallisé.....	Error! Bookmark not defined.
Tableau 2: plan d'action pour les pertes en soluble eau.....	24
Tableau 3 : Tableau qui résume les critères de validation pour chaque type de test caractéristiques.....	27
Tableau 4 : Les Types de fidélité.....	29
Tableau 5 : la gamme d'étalonnage.....	34
Tableau 6 : organisation des mesures du plan d'étalonnage.....	34
Tableau 7 : la gamme de validation.....	34
Tableau 8 : organisation des mesures du plan de validation par la méthode des ajouts dosé.....	35
Tableau 9 : Tableau regroupe les coefficients du modèle linéaire pour chaque série.....	35
Tableau 10 : Tableau regroupe les coefficients du modèle quadratique pour chaque série.....	36
Tableau 11 : Tableau qui regroupe les critères de validation par profil d'exactitude pour le modèle linéaire	37
Tableau 12 : Tableau qui regroupe les critères de validation par profil d'exactitude pour le modèle quadratique.....	38
Tableau 13 : Matrice d'essai codée avec 5 répétition au centre.....	40
Tableau 14 : les niveaux des facteurs étudiée.....	40
Tableau 15 : Effets estimés pour Titre en P2O5 (%).....	41

Liste des annexes

Annexe 1 : les données des pertes et le rendement chimique durant les mois Novembre et Décembre.....	45
Annexe 2 : donnée de certains paramètres durant le moins Décembre.....	46
Annexe 3 : Les concentrations prédites pour chaque modèle.....	46

Introduction générale

Dans l'objectif d'abriter la première plate forme chimique mondiale, d'améliorer la qualité de ces produits, d'augmenter le potentiel de production, de réduire les coûts, de moderniser les installations et de renforcer sa position sur le marché international, le Groupe OCP, en plus de plusieurs projets de développement qui mène dans les différentes zones de production, a implanté une politique de développement continue.

Cette stratégie de leadership, qui vise d'améliorer les performances de ces unités repose sur le principe de l'amélioration continue. Dans ce contexte, s'inscrit mon projet intitulé « Analyse des causes des différentes pertes des phosphates dans le gypse et la validation de la méthode du dosage du P_2O_5 dans l'acide produits afin d'effectuer le suivie de la performance de la méthode en cours d'utilisation pour améliorer significativement le rapport cout/efficacité des prestations.

Ce rapport présente le travail réalisé tout au long de notre projet de fin d'études, et qui contient :

Le chapitre 1 est consacré à la présentation du groupe OCP, et de l'usine Pakistan Maroc phosphore.

Le chapitre 2 présente la description du procédé de fabrication de l'acide phosphorique dans l'usine de PAKISTAN MAROC PHOSPHORE.

Le chapitre 3 est consacré pour étudier et analyser les causes des pertes en P_2O_5 dans le gypse par la méthode de résolution des problèmes.

Le chapitre 4 est dédié pour valider la méthode d'analyse du P_2O_5 dans l'acide produit par spectrophotomètre au niveau du laboratoire local de l'usine PMP.

Nous terminons ce rapport par une conclusion qui rassemble les points forts de ce travail.

Chapitre 1 : description de L'OCP et de l'organisme d'accueil.



Résumé

Ce chapitre donne une présentation du champ d'application de notre projet de fin d'étude

I. Présentation de l'OCP.

Le Groupe OCP est spécialisé dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation de phosphates et de produits dérivés. Chaque année, plus de 24 millions de tonnes de minerais sont extraites du sous-sol marocain qui recèle les trois-quarts des réserves mondiales [1]. Principalement utilisé dans la fabrication des engrais, le phosphate provient des sites de Khouribga, Benguéir, Youssoufia et Boucraâ-Laâyoune. Selon les cas, le minerai subit une ou plusieurs opérations de traitement (criblage, séchage, calcination, flottation, enrichissement à sec...). Une fois traité, il est exporté tel quel ou bien livré aux industries chimiques du Groupe, à JORF LASFAR ou à Safi, pour être transformé en produits dérivés commercialisables : acide phosphorique de base, acide phosphorique purifié, engrais solides.

Depuis 1975, le Groupe OCP S.A a évolué sur le plan juridique, pour devenir en 2008 une société anonyme dénommée «OCP S.A» dont le siège est à Casablanca

Premier exportateur mondial de phosphate sous toutes ses formes, le groupe OCP écoule 95% de sa production en dehors des frontières nationales. Opérateur international, il rayonne sur les cinq continents de la planète et réalise un chiffre d'affaires annuel de 1,3 milliard de dollars.

II. Présentation du pôle chimie JORF LASFAR

Dans le cadre du développement continu en matière de valorisation des phosphates, le groupe OCP a bâti en 1986 sur le site de JORF LASFAR à El Jadida le complexe industriel Maroc-Phosphore III & IV pour la production des acides phosphorique et sulfurique et des engrais, et par la suite le groupe a fondé d'autres unités de production (EMAPHOS, IMACID et d'autres) en partenariat avec des groupes industriels internationaux.

- ✓ EMAPHOS: Euro Maroc Phosphore (33,33% OCP, 33,33% Prayon, 33,33% CFB Allemagne).
- ✓ IMACID: (33% OCP, 33% Chambal Fertiliser-Inde et 33% Tata Chemicals Limited) .
- ✓ Pakistan Maroc Phosphore.
- ✓ Bunge Maroc Phosphore.

Le site JORF LASFAR s'étend sur une superficie d'environ 1700 ha, à 20 km d'EL Jadida, le choix de cet emplacement a pris en considération la position stratégique de la région.

- 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 d'eau douce.
- Disponibilité de terrains pour les extensions futures.

III. Présentation du Pakistan Maroc phosphore.

PMP est une co-entreprise réalisée dans le cadre d'un partenariat entre le groupe OCP (50%) et les groupes pakistanais FAUJI (12,5%) et FFBL (12,5%).

L'usine PMP, qui a démarré en 2006 au sein du complexe industriel JORF LASFAR, et dont l'effectif est à peu près 180 personnes, profite des avantages suivants.

- La disponibilité des matières premières et des conditions favorables pour la production.
- La proximité du port avec un grand tirant d'eau.
- L'alimentation en eau de mer et eau douce sur de faibles distances.
- La dotation de site de grandes facilités industrielles.

Edifiée sur une surface de 18 HA, et pour assurer une production de 375.000 tonnes/an d'acide phosphorique, l'usine PMP dispose d'un ensemble d'ateliers qui rassemblent leurs biens et services produits et les orientent vers un même objectif : **améliorer la production d'acide phosphorique**, en améliorant les conditions du travail et les performances de l'installation pour aboutir à un produit de qualité. Les ateliers dont dispose l'usine PMP sont :

• **Atelier sulfurique :**

Pour la fabrication d'acide sulfurique nécessaire pour attaquer le minerai de phosphate afin de transformer ce dernier en acide phosphorique, les caractéristiques de l'acide sulfurique sont :

- ✓ 98% en concentration.
- ✓ Capacité : 1.125.000 tonnes/an.
- ✓ Procédé : MONSANTO à double absorption.

• **Atelier phosphorique :**

C'est l'atelier central de la coentreprise, vers lequel convergent tous les produits et les services des autres ateliers pour assurer la production d'acide phosphorique à 28% et 54% en P₂O₅. Les principales caractéristiques de l'atelier phosphorique sont :

- ✓ Capacité nominale : 1325 tonnes de P₂O₅ par jour d'acide.
- ✓ Qualité marchande 54%.
- ✓ Procédé : JACOBS.
- ✓ Système de broyage : broyage humide (avec épaissement).
- ✓ Filtration : filtre à cellules basculantes type PRAYON.
- ✓ Concentration : quatre échelons de 331 tonnes P₂O₅/ jour par échelon.

• **Atelier des utilités :**

Cet atelier est destiné à la production de l'énergie électrique par laquelle il alimente les autres ateliers. Il est composé de :

- ✓ une centrale thermoélectrique de capacité de 32 MW.
- ✓ L'atelier de traitement des eaux (TED) .
- ✓ Des chaînes de désiliciage d'eau (par résines échangeuses d'ions).
- ✓ Une station de reprise d'eau de mer (REM).

• **Les ateliers de maintenance et de régulation :**

Parmi les ateliers support, l'atelier maintenance veille à maintenir et entretenir les équipements des installations des autres ateliers en état de bon fonctionnement. Pour ce faire, l'équipe de maintenance au sein de PMP agit sur plusieurs niveaux : mécanique, électrique, automatique (régulation) et au niveau du génie civil.

En plus des ateliers l'usine PMP dispose un laboratoire locale de la chimie analytique géré par le laboratoire public des études et essais, ce laboratoire à pour objectif le contrôle et le suivis des paramètres de marche de la production et l'analyse des matières premières et des produits finis.

Le laboratoire dispose une plaque chauffante avec une hotte, spectrophotomètre UV-Visible, des balances, des étuves, agitateur et des matériels courants du laboratoire

- Les analyses effectuées au niveau du laboratoire local sont :
- Titre du P₂O₅ et Taux de solide dans l'acide produit et l'acide concentré.
- Taux des sulfates libre dans la bouillie et la pureté de l'acide sulfurique
- Titre du P₂O₅, % de CaO et la granulométrie du phosphate
- Les Pertes en P₂O₅ dans le gypse (syncristallisé et inattaqué et soluble dans eau).
- Densité de la bouillie et de la pulpe

Chapitre 2 : procédé de fabrication de l'acide phosphorique dans l'OCP.



Résumé

Ce chapitre comprend une description du procédé de fabrication d'acide phosphorique, en particulier, à Pakistan Maroc Phosphore Jorf Lasfar, et une définition des principaux indicateurs de performance d'une unité d'attaque filtration.

I. Le procédé JACOBS de fabrication d'acide phosphorique.

1. Section manutention et broyage

- Stockage du phosphate

Le phosphate vient de Khouribga par les trains est stocké dans les hangars de l'infrastructure Jorf Lasfar, puis transporté par deux convoyeurs à bande (une bande en marche l'autre en secours) qui sont muni d'un déferrailleur qui éliminent toutes les matières étrangères de nature ferreux présents dans le phosphates brute, vers le hangar de l'usine PAKPHOS de capacité 30000T qui assure 6 jours de production.

- Préparation de la pulpe.

Le phosphate brute sort du hangar par des ouvertures en bas appelé casques vers une trémie de capacité 200 tonnes, après il est mélangé par l'eau dans un bac agité afin de produire la pulpe.

La quantité du phosphate introduite dans la cuve de préparation de la pulpe est réglée à l'aide d'une bande doseuse (dosomètre) de telle façon que la pulpe a une densité d'environ 1560 et un taux de solide de 55%, le transport de phosphate vers la trémie se fait par deux convoyeurs l'un est en fonctionnement, tandis que l'autre est en secours.

- Criblage.

La pulpe obtenue subit un tamisage afin de sélectionner une granulométrie inférieure ou égale à 500 micromètres (appelé passant), et qui va être stocké par la suite dans la cuve de stockage de la pulpe.

Pour la pulpe qui traverse les cribles elle est transportée à un bac (épaississeur), où elle subit un épaississement, en ajoutant un flocculant, afin augmenter la densité de La pulpe à 1700 et à 60-66% en solide la pulpe pompée vers un bac , où elle est mélangée avec celle issue du broyage.

- Broyage.

Le refus qui constitue les particules n'ayant pas passé par le crible subit un broyage dans un broyeur a boulets d'une capacité de 51 t/h a fin de diminuer sa granulométrie à inférieure ou égale à 500 μm Puis rejoint le passant dans la cuve de stockage de la pulpe.

✓ Le bac à pulpe est un bac agité dont le rôle est de mélanger la pulpe issue du broyage et celle obtenue après épaississement, et d'alimenter la cuve d'attaque.

✓ L'épaississeur contient une boucle de recyclage dont l'objectif est de réguler la densité de la pulpe et son taux de solide, en effectuant des recyclages vers le haut ou vers le bas.

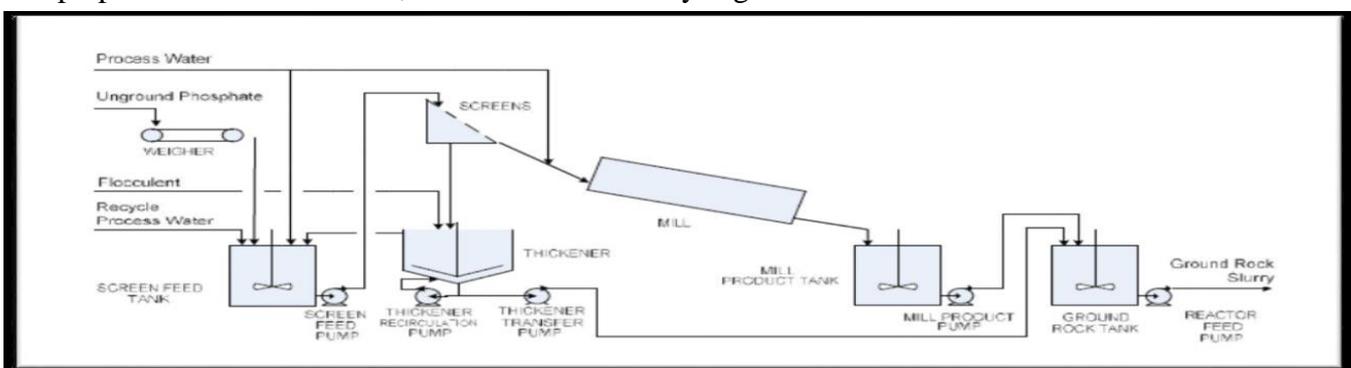


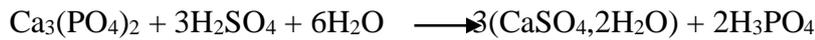
Figure 1 ; Schéma représentatif de la section de broyage .

1. Section attaque et filtration.

- Attaque, refroidissement et digestion.

La réaction se fait dans un réacteur ouvert continu parfaitement agité de forme annulaire dont les entrées sont l'acide sulfurique, la pulpe, l'acide phosphorique moyen provenant de la partie

filtration, les boues extraites des décanteurs et les effluents liquides stockés dans le bac à effluents, et l'eau.



Substantielles du phosphate. En tenant compte des opérations de prétraitement, la section d'Attaque-Filtration est composée de :

Une cuve d'attaque ; un système de refroidissement ; une cuve de digestion ; un système de lavage des gaz ; deux filtres de types PRAYON fonctionnant à vide.

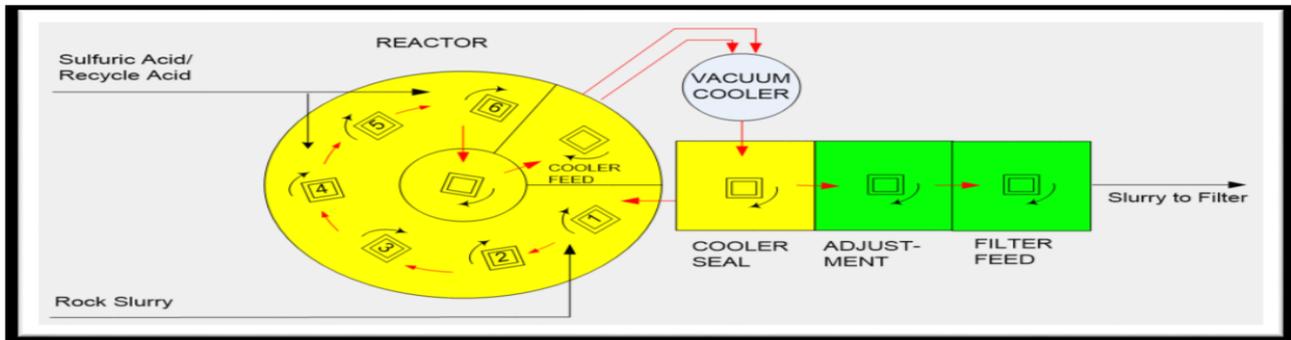


Figure 2 : Schéma représentatif de la section attaque.

La cuve d'attaque est formée par plusieurs compartiments. Chaque compartiment est équipé d'un agitateur à trois rangs de pales, ce qui permet une bonne homogénéisation de la bouillie d'attaque et le cassage des mousses qui se forment lors de la réaction.

Les réactions chimiques se produisant dans la cuve d'attaque ainsi que la dilution de l'acide sulfurique étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir la bouillie à une température de l'ordre de 80°C pour assurer une formation optimale de cristaux de sulfate de calcium dihydraté, Ce refroidissement est réalisé dans un évaporateur à bas niveau – 'LLFC: low level flash cooler' maintenu sous vide grâce à la pompe à vide.

La bouillie sortant de refroidisseur s'écoule vers la section digestion qui comprend trois cuves cylindriques verticales similaires placées en série.

- ✓ Compartiment sortie flash couler (refroidisseur à vide).
- ✓ Compartiment d'ajustement.
- ✓ Compartiment d'alimentation des filtres.

La bouillie est alimentée dans le premier compartiment, la majeure quantité déborde au dessus d'un déversoir de nouveau au réacteur, pour régler la température et pour garder le niveau constant dans la cuve, l'autre quantité déborde dans le compartiment d'ajustement et puis au compartiment d'alimentation de filtre.

La section de digestion permet la finition de la réaction, l'ajout d'un temps de séjour additionnel, qui permet d'augmenter le taux de conversion, et la croissance des cristaux de gypse.

- Lavage des gaz.

Les gaz quittant le flash cooler sont condensés au moyen d'eau de mer dans le condenseur à contact direct. L'eau de mer usée coule vers les deux trémies des filtres à bouillie pour l'évacuation du gypse; la mesure de température indique si le débit d'eau de mer est correct.

Avant d'être condensées, ces gaz passent dans le pré-condenseur où elles réchauffent l'eau destinée au lavage des toiles du filtre; cette eau étant de l'eau de procédés ayant servi au préalable au lavage des gaz de réaction dans le système de lavage des gaz horizontale. La mesure de température de l'eau chaude quittant le pré-condenseur renseigne également la présence d'un entraînement anormale de bouillie par le flash cooler.

- Filtration.

Cette unité comporte deux filtres de type PRAYON (A et B), chacun est constitué d'une table basculante et une boîte à vide pour créer le vide nécessaire qui permet de rendre l'opération de filtration et les lavages plus facile.

Pour ce fait, le filtre est divisé en six secteurs : pré-secteur, secteur fort, secteur moyen, secteur faible, secteur d'extraction du gypse et secteur du lavage des toiles.

- ✓ Pré-secteur :

La bouillie tombe par gravité sur la toile filtrante. A ce stade, le filtrat formé contient un taux important de solide. Il est recyclé vers le réacteur vu qu'il s'écoule par un gâteau qui n'est pas encore entièrement formé sur la toile du filtre.

- ✓ Secteur acide fort :

A ce niveau le filtrat a une teneur de 28% en P_2O_5 , il est appelé acide fort et transporté vers l'unité de stockage et clarification d'acide 28%.

- ✓ Secteur acide moyen :

Le gâteau formé à ce niveau contient des quantités non négligeables de P_2O_5 , donc il est nécessaire de procéder à un lavage du gâteau, ce lavage se fait à contre-courant par l'acide faible, ce qui donne un acide moyen d'une teneur de 18 à 20% en P_2O_5 .

- ✓ Secteur acide faible :

Le gâteau subit un autre lavage mais cette fois par l'eau de lavage provenant du secteur d'acide très faible (eau gypseuse). Le filtrat obtenu a quelques % en P_2O_5 et il est réutilisé au premier lavage.

- ✓ Extraction du gypse :

Le dernier lavage du gâteau de gypse, avant sa décharge, est réalisé à contre-courant au moyen de l'eau utilisé pour laver les toiles du filtre. Après le lavage final, l'air du ventilateur du déchargement du gâteau est soufflé à l'intérieur en dessous du gâteau pour désolidariser les particules solides du gypse, Puis se décharge par rotation de la cellule basculante en sens inverse dans une grande trémie où il est pulvérisé avec l'eau de mer pour produire une boue contenant 40% de gypse solide qui se rejette dans la mer.

- ✓ Lavage de toile :

Malgré l'extraction du gypse, il en reste encore sur la toile, ce reste est lavé par l'eau chaude produite au pré-condenseur. Après décharge du gypse et lavage de la toile, celle-ci est séchée au moyen du ventilateur de séchage pour ne pas influencer les caractéristiques de l'acide produit suivant.

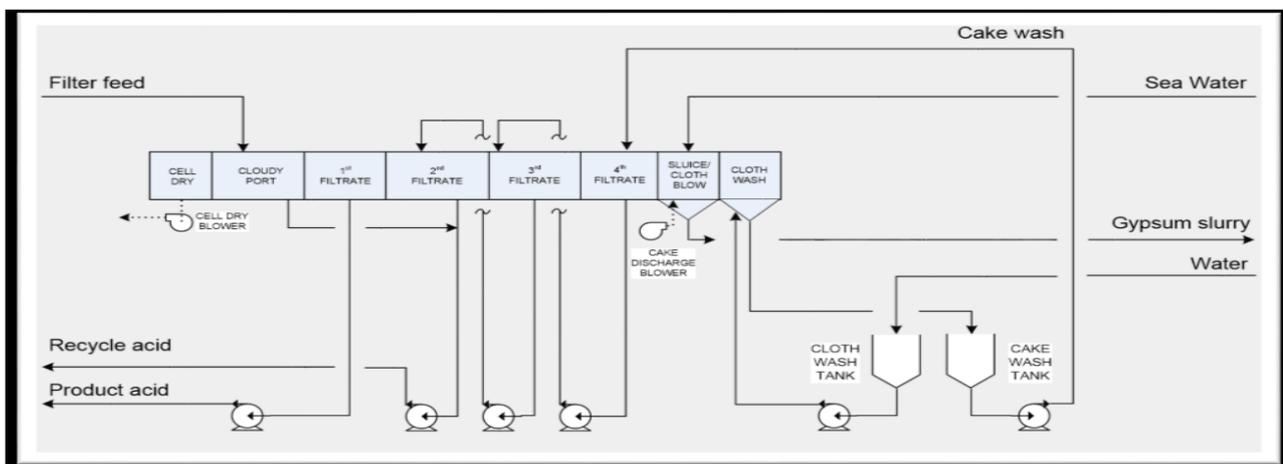


Figure 3 : Schéma représentatif de la section de filtration

II. Performance de l'unité attaque et filtration.

Les performances de l'unité d'attaque filtration et par conséquent celles de l'atelier phosphorique sont traduites par un ensemble de critères, à savoir :

Le rendement chimique, défini à partir des différentes pertes en P_2O_5 dans le gypse.

La qualité d'acide produit : concentration de l'acide produit en P_2O_5 , la densité, le taux de solide.

1. Les pertes en P_2O_5 .

Comme il est déjà cité le rendement chimique est exprimé à partir des pertes en P_2O_5 dans le gypse dont on distingue quatre catégories comme indiquées ci-dessous.

- Pertes en inattaqué.
- Pertes en syncristallisé.
- Pertes soluble eau.

1.1. Perte en inattaquée :

Pertes correspondent au phosphate inattaqué résultant principalement de l'enrobage des grains de phosphate par le sulfate de calcium qui précipite à leur surface s'opposant ainsi au bon contact des produits réactionnels.

Lors de la réaction d'attaque, les sulfates de calcium précipitent à la surface des grains s'opposant ainsi au contact entre les réactifs. La partie interne de ces grains de phosphate ne réagit donc pas avec l'acide sulfurique et se trouve évacuée avec le gypse.

Facteurs associés :

- La granulométrie du phosphate.
- La qualité du phosphate : c'est-à-dire sa composition chimique.
- Le temps de séjour dans la cuve d'attaque.
- La teneur en sulfates au point d'introduction du phosphate.
- Les zones de haute teneur en sulfates : elles sont dues à la viscosité de la bouillie ou à un manque d'agitation.
- le profil de température dans le réacteur.

1.2. Pertes en syncristallisé :

Elles résultent du piégeage du P_2O_5 dans le réseau de sulfate précipité, le P_2O_5 est retenu dans l'édifice cristallin et qu'il s'agit de la formation d'une solution solide de substitution, une certaine quantité d'ions HPO_4^{2-} vient occuper des sites SO_4^{2-} , car leurs charges électriques et leurs encombrements stériques sont équivalents .

Les principaux facteurs affectant ce phénomène sont :

- L'origine du phosphate : la présence des impuretés perturbe le réseau cristallin, favorisant ainsi l'entrée d'autres ions dont HPO_4^{2-} .
- L'aspect de l'acide (teneur en P_2O_5 , SO_4^{2-} ...) : plus la teneur en P_2O_5 est élevée, plus la probabilité de remplacer un ion SO_4^{2-} par un ion HPO_4^{2-} est grande.
- Les zones de bas sulfate dues à un manque d'agitation.
- Le temps de séjour.
- Le profil de la température de la cuve d'attaque

1.3. Perte en soluble eau

Ces pertes se produisent lors de la filtration de la bouillie, il s'agit de P_2O_5 restant en solution dans le jus d'imprégnation du gâteau de sulfate de calcium lavé à la décharge du filtre. Les pertes soluble eau sont liées à :

- **La qualité de la cristallisation :**

Pour avoir un meilleur épuisement du gypse de la solution d'acide phosphorique avec la plus petite quantité d'eau, il est indispensable de former des cristaux larges.

Les facteurs qui influencent la taille des cristaux sont :

- La température au sein de la cuve d'attaque
- La teneur en SO_4^{2-} libre dans l'acide filtré ; la taille des cristaux augmente avec la concentration en H_2SO_4 .
- La teneur en P_2O_5 dans l'acide, plus ce titre est élevé, plus la viscosité augmente.
- Le taux de solide de la bouillie ; si la teneur en solide de la bouillie est basse, le temps de séjour des cristaux est réduit d'où une mauvaise maturation induisant à la formation des cristaux fins.
- La présence d'impuretés dans le phosphate.

- **Concentration en P_2O_5 :**

La teneur en P_2O_5 est d'une extrême importance, elle conditionne la qualité de la filtration par son effet sur la viscosité de l'acide. Pour une teneur supérieure à 30%, l'acide devient plus concentré, sa viscosité augmente et il filtre mal. Par contre, une faible concentration en P_2O_5 se traduit par un acide produit de faible titre.

- **La qualité de l'eau de lavage :**

Un bon lavage est assuré par le maintien d'une certaine hauteur de liquide dans les secteurs de lavage. Ceci peut être assuré en positionnant couramment les barrages se trouvant à l'aval des nacelles de distribution des liquides de lavage. La température des liquides de lavage affecte l'efficacité de cette opération car, elle active la diffusion de l'acide phosphorique mouillant les cristaux de gypse, vers le liquide de lavage.

- **La technique de filtration :**

Dans ce cadre, s'inscrivent les paramètres réglables de la filtration à savoir, la vitesse du filtre, l'épaisseur du gâteau, la pression absolue à travers le gâteau.

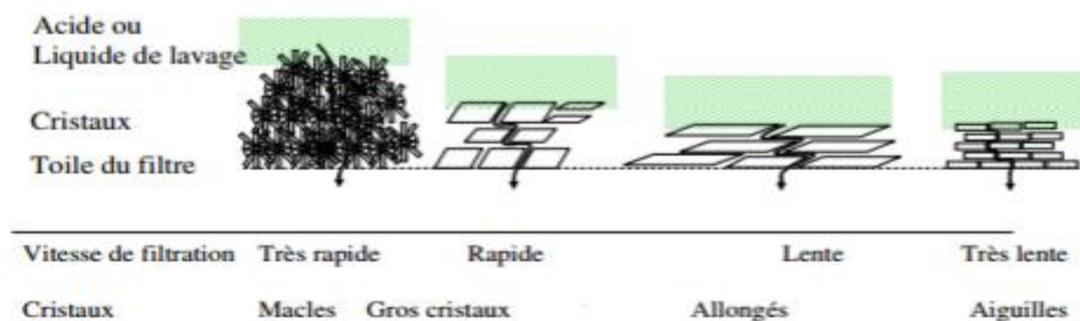


Figure 4 : Représentation de la relation entre la filtration et la forme des cristaux

Chapitre 3 : Analyse des causes de perte du P_2O_5 dans le gypse



Résumé

L'objectif de ce chapitre est d'analyser les causes qui engendrent des pertes de phosphate dans le gypse par l'utilisation de la méthodologie de résolution des problèmes.

Introduction.

La gestion d'un projet, quelle que soit sa nature, est toujours organisé sur les bases de multiples prévisions, observations et expériences et pour arriver à des résultats satisfaisantes par une manière logique il est nécessaire de mettre en œuvre des démarches d'organisation, d'amélioration ou de résolution des problèmes.

I. Méthodologie de travail.

Pour traiter un problème, il faut être méthodique, faire appel à une démarche fondée sur quelques principes simples et clairement définis.

Dans ce cadre, nous vous proposons une méthodologie fondée sur un découpage en quatre phases.

- Phase 1 : La définition du problème POSER
- Phase 2 : L'analyse des causes ANALYSER
- Phase 3 : Recherche, Proposition et choix des solutions RESOUDRE
- Phase 4 : Mise en application et bilans AGIR

1. La définition du problème.

1.1. L'analyse de l'existant.

- Définir la situation.

Cette étape consiste à définir et à quantifier la situation de départ. Pour ce faire, nous disposons d'un outil, le QQQQC. Avant de se lancer dans le projet, il faut absolument poser clairement le problème, identifier les informations importantes, les acteurs concernés, etc....

Qui	Le personnel de l'atelier phosphorique est concerné par la maîtrise des performances.
Quoi	Augmentation des pertes en P_2O_5 dans le gypse
Où	Le problème se situe au niveau de l'unité attaque filtration de l'atelier phosphorique du PAKISTAN MAROC PHOSPHORE.
Quand	Le taux des pertes augmente quand on a un changement de matière première, défaillance des équipements.
Comment	Lors de la production d'acide phosphorique les paramètres de marche modifient spontanément à cause d'une mal adaptation de ces derniers avec la qualité du phosphate qui vari aléatoirement ce qui engendre effectivement des pertes en P_2O_5 .
Pourquoi	Parce que les pertes en P_2O_5 influencent sur le rendement global de l'entreprise ainsi que sur les performances de la production de l'unité.

- Quantifier la situation

Pour bien poser le problème, nous disposons des graphiques qui permettent de visualiser les différentes pertes en P_2O_5 dans le gypse afin de quantifier la situation.

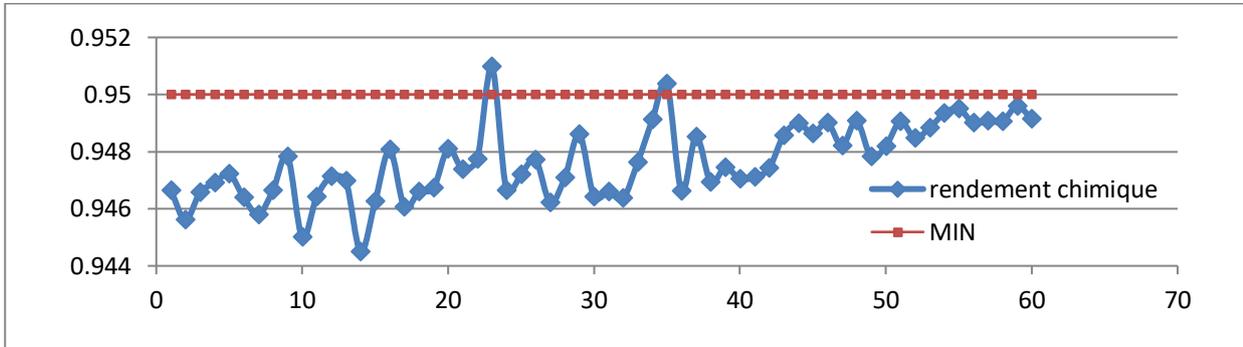


Figure 5 : évolution du rendement chimique durant Novembre et Décembre 2017.

D'après le graphe ci-dessus on remarque que durant les deux mois le rendement chimique atteint rarement la valeur cible pour cela on à besoin d'analyser les variations des pertes qui influence ce rendement.

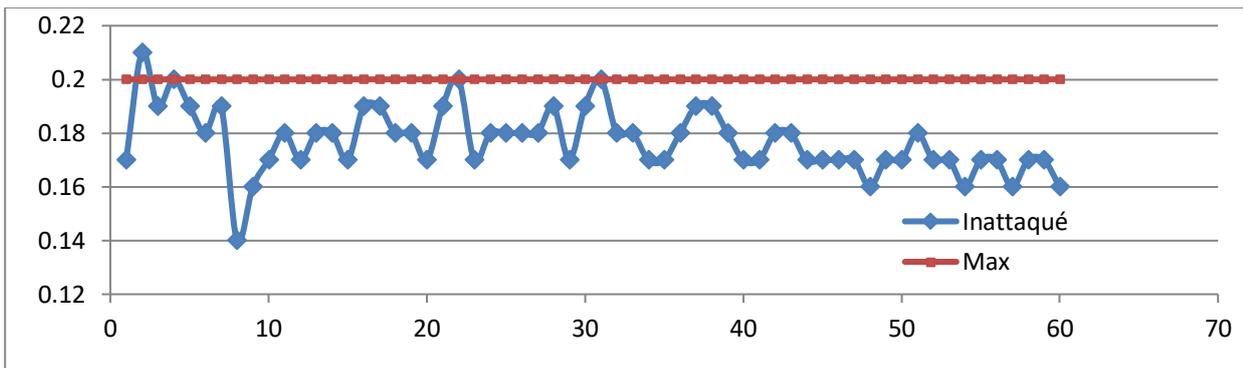


Figure 6 : Evolution des pertes en Inattaqué durant Novembre et Décembre 2017

Les pertes en P_2O_5 inattaqués varient approximativement dans les normes ($< 0,2\%$), avec un faible étendu entre le minimum et le maximum, ce qui montre que ce genre des pertes est bien maitrisé au sein de la cuve d'attaque par les opérateurs, cependant les pertes connaissent une instabilité sensible aux variations fortes de certains paramètres qui seront présentés sur l'arbre des causes.

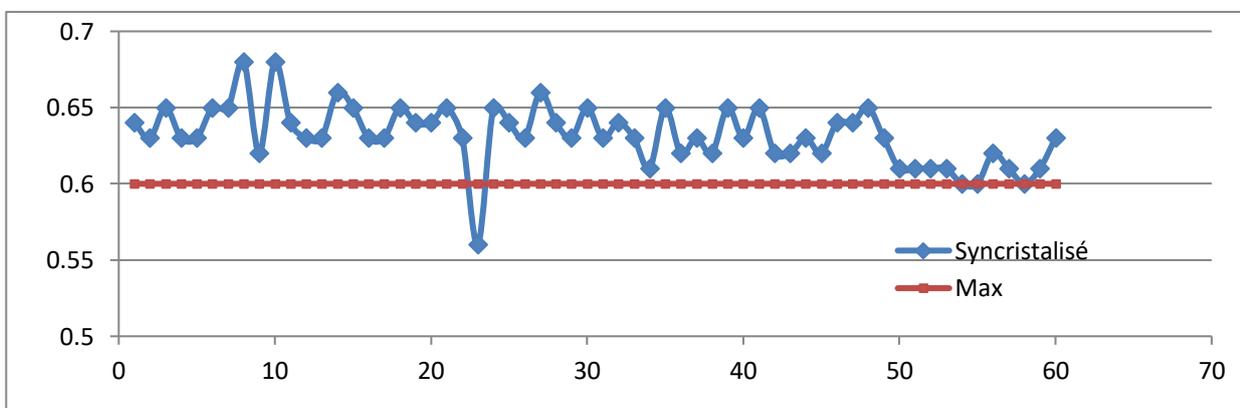


Figure 7: Evolution des pertes en Syncristallisé eau durant Novembre et Décembre 2017

D'après la figure, on remarque que les pertes en syncristallisées sont hors normes, avec une moyenne de 0,632 qui dépasse la valeur maximale permise qui est de 0,6, on remarque également une fluctuation considérable, ce qui montre la non maîtrise de ce type de pertes au niveau de l'unité attaque, ce qui nécessite premièrement la recherche des causes principaux, et par la suite, la mise en place d'un plan d'action afin de minimiser ces pertes de P_2O_5 au niveau de l'attaque.

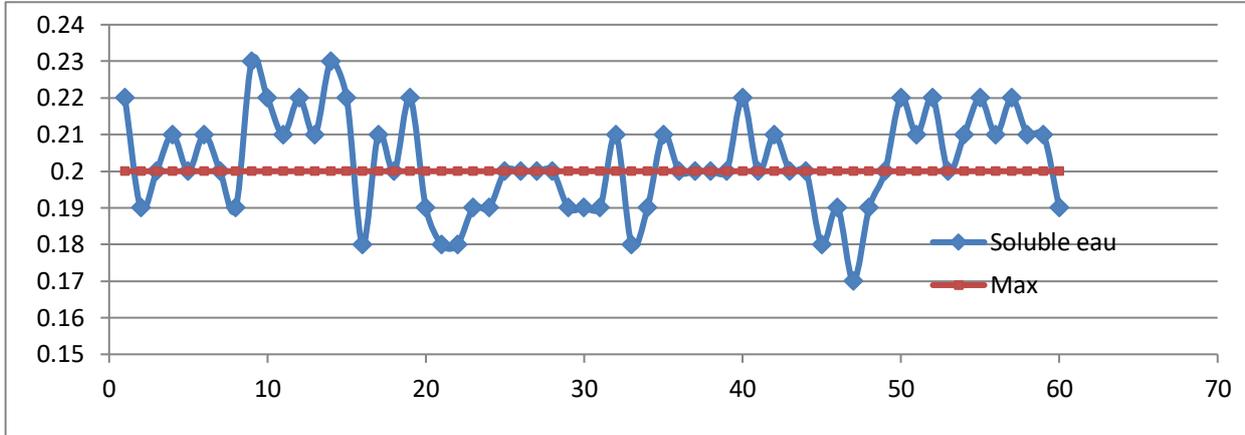
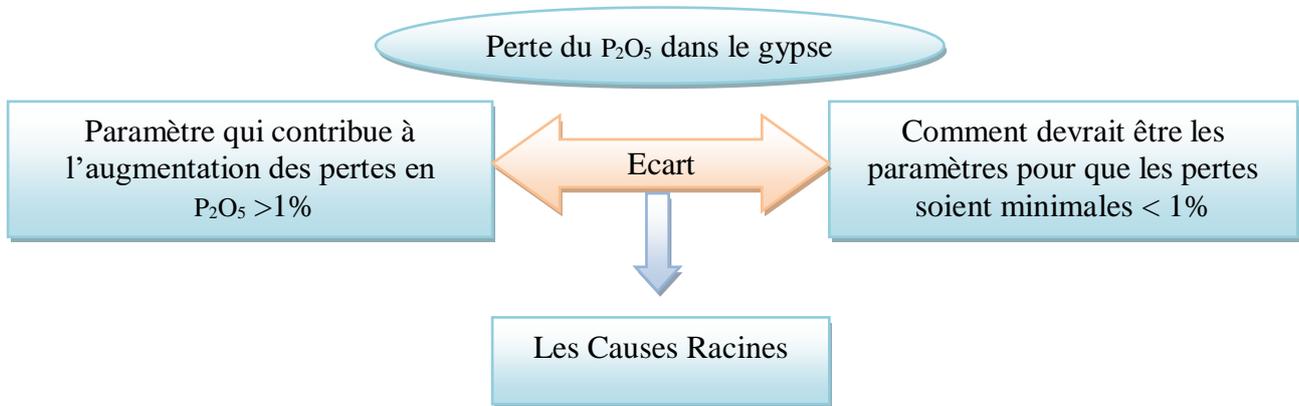


Figure 8 : Evolution des pertes en Soluble eau durant Novembre et Décembre 2017

D'après le graphe ci-dessus on constate que les pertes en solubles eau sont en dehors de la fourchette de normes spécifiées par le constructeur [0,2%], Nous allons voir par la suite quels sont les facteurs qui peuvent influencer ce genre de perte.

1.2. Comprendre le fonctionnement du système.

Cette étape est déjà présentée au chapitre précédent de description du procédé de fabrication de l'acide phosphorique.



Pour évaluer la situation et trouver les écarts on fait appel à la méthode des 5 M ou bien le diagramme d'ICHIKAWA pour ne rien oublier les paramètres qui contribuent à l'augmentation des pertes dans le gypse.

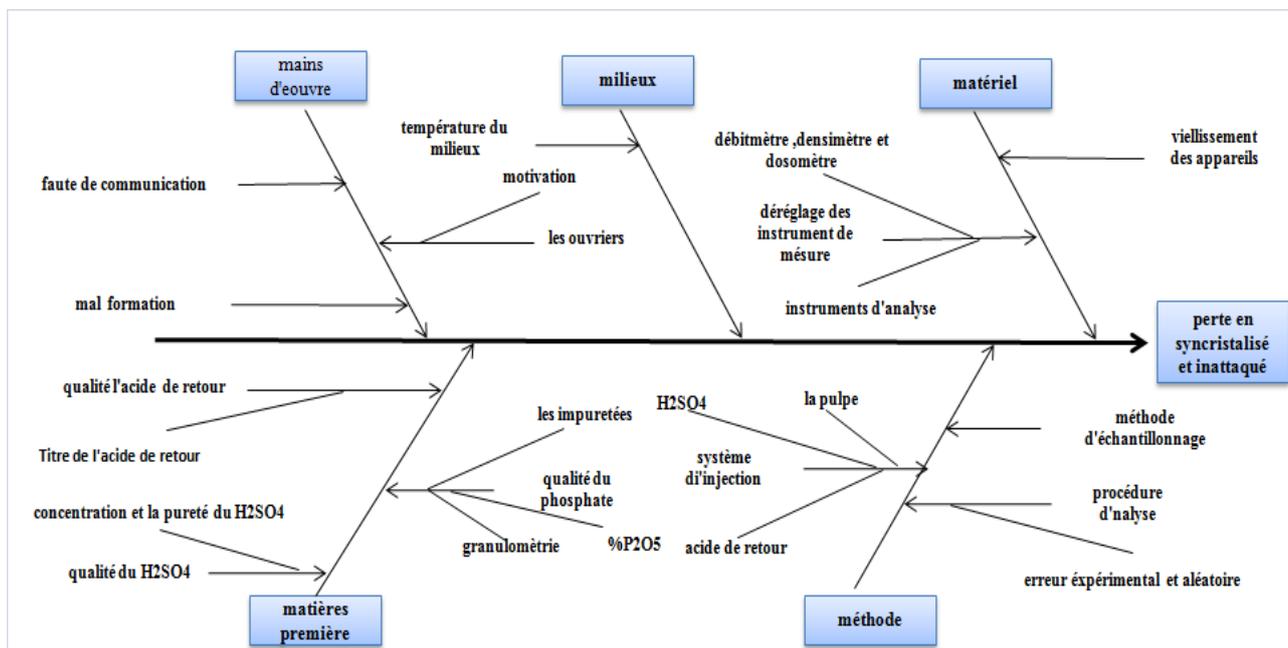


Figure 9 : Diagramme cause-effet pour les pertes syncristallisé et inattaqué.

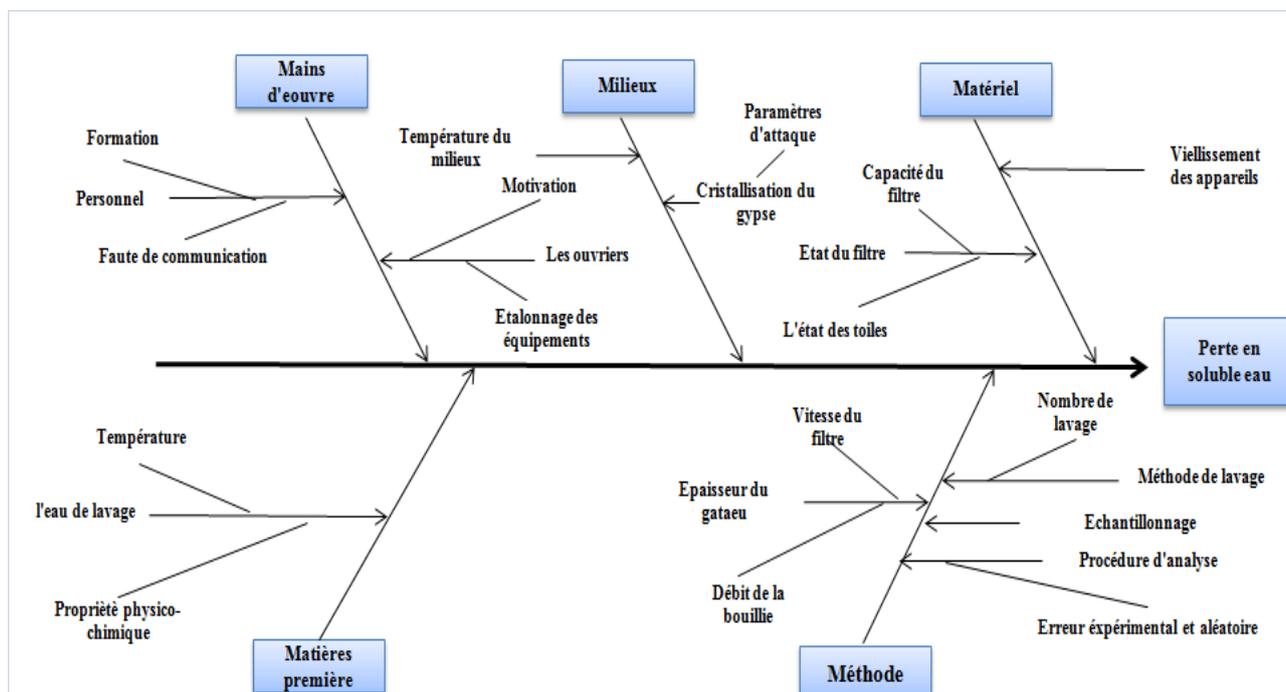


Figure 10 : Diagramme cause-effet pour les pertes soluble eau.

Tableau 1 : Tableau qui résume les paramètres de marche

Paramètres	Valeur standard	Valeur mesure	Evaluation
Qualité du phosphate	40µm<Granulométrie<500µm	% des fins est un facteur exigé pour l'écoulement de la pulpe dans le pipeline	
Concentration du H ₂ SO ₄	98.5%	98.5%	
Densité de la pulpe	1600<Densité<1700	Instable	×
Agitation	Bon agitation	Bon agitation	
Température du milieu réactionnel	78°C<T<80°C	78°C<T<80°C	
Ratio = H ₂ SO ₄ /Phosphate	0.45	0.4<Ratio<0.5	×
Refroidissement par flash-Coller	<2°C	<2°C	
Méthode d'échantillonnage	Représentatif	Représentatif	×
Instrument de mesure	Etalonnés	Etalonnés	
Teneur en sulfate libre	28g/l<SO ₄ ²⁻ <30g/l	Instable	×
Teneur de l'acide produit	28<%P ₂ O ₅ <30	Instable	×
Forme des cristaux	Grand cristaux et plus poreux	Variables	×
Temps de séjour	Entre 5h et 4 h	Instable	×
etat du filtre	Bon qualité	Faible qualité	×
Nombre de lavage	3 lavage	2 lavage	×
Epaisseur du gâteaux	<50mm	Instable	×
Température de l'eau de lavage	65 °C	Selon l'énergie crée au niveau de la cuve d'attaque	×
Vitesse du filtre	6 min/tour	Selon la cadence	×
Taux de solide de la bouillie	30%<TS<32%	instable	×

1.3. Proposition d'un plan de travail.

La définition des objectifs consiste à définir les conditions de réussite d'un projet de résolution de problème. Plus simplement, dans l'étape 1 nous avons défini «OU NOUS SOMMES » et dans cette étape, nous définissons « OU NOUS VOULONS ALLER ».

Mission	Analyse des causes qui conduisent à l'augmentation des pertes du P_2O_5 dans le gypse.
Finalité	Proposition des actions correctives et préventives pour minimiser les pertes.
Contrainte	Période du stage. Difficulté de faire des essais au niveau du procédé pour optimiser les paramètres de marche.

2. Analyse des causes.

L'objectif de ce paragraphe est de définir l'origine des trois formes de base des pertes en P_2O_5 . Une fois cette notion est bien comprise, l'analyse et l'optimisation des paramètres du procédé deviennent beaucoup plus facile.

Dans le procédé de l'atelier phosphorique, les pertes chimiques en P_2O_5 peuvent être de trois types

- Pertes inattaquées (unité d'attaque) ;
- Pertes syncristallisées (unité d'attaque) ;
- Pertes solubles dans l'eau (unité filtration) ;

Pour cela on utilise l'arbre des causes comme outil de qualité pour cité les paramètres qui maximise les pertes dans le gypse.

Dans notre cas on va traiter seulement les pertes en syncristallisé et les pertes en solubles eau car leurs variations dépassent les limites acceptable.

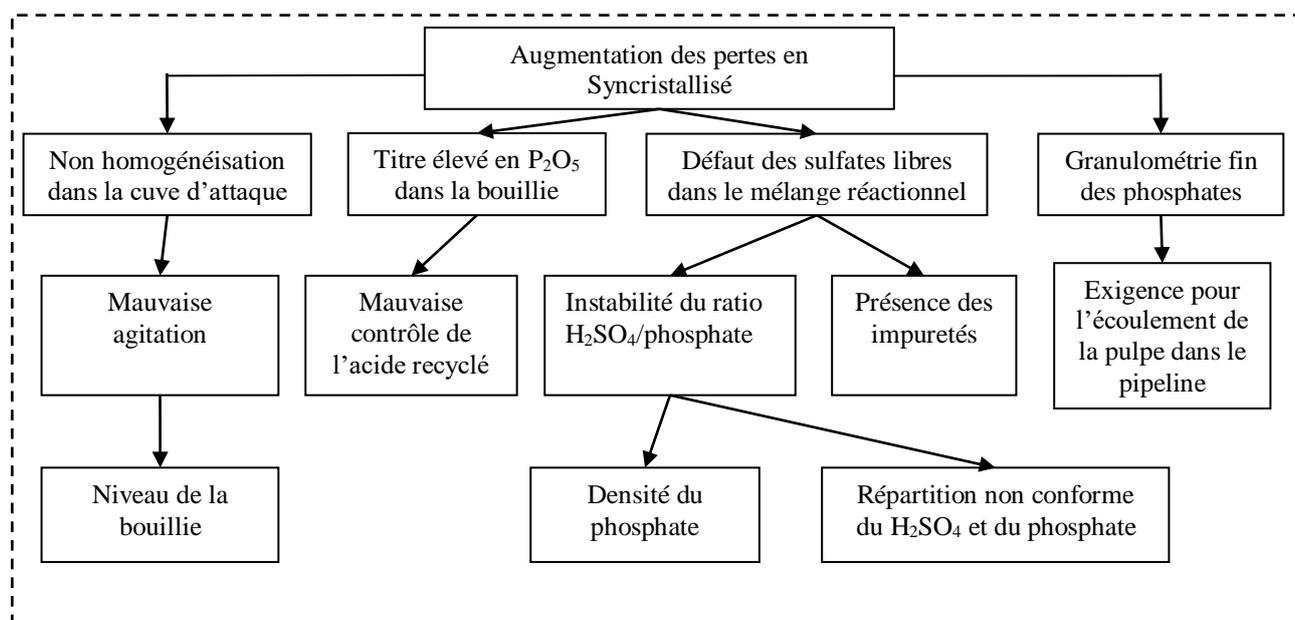


Figure 11 :l'arbre des causes pour les pertes en Syncristallisé.

D'après l'arbre des causes on constate que les pertes en P_2O_5 syncristallisé sont influencé par :
Le titre en P_2O_5 de l'acide dans la bouillie et La teneur en sulfate libre.

Ces deux points peuvent être représenté par le ratio SO_4^{2-}/HPO_4^{2-} . Plus ce ratio est élevé au moment de la cristallisation moins les pertes en syncristallisé sont élevées. Les pertes en syncristallisé, elles sont aussi influencées par la température de la cuve d'attaque, dont une valeur optimale doit permettre d'activer la réaction de transformation du phosphate mono-calcique en acide phosphorique et de favoriser le grossissement des cristaux de gypse.

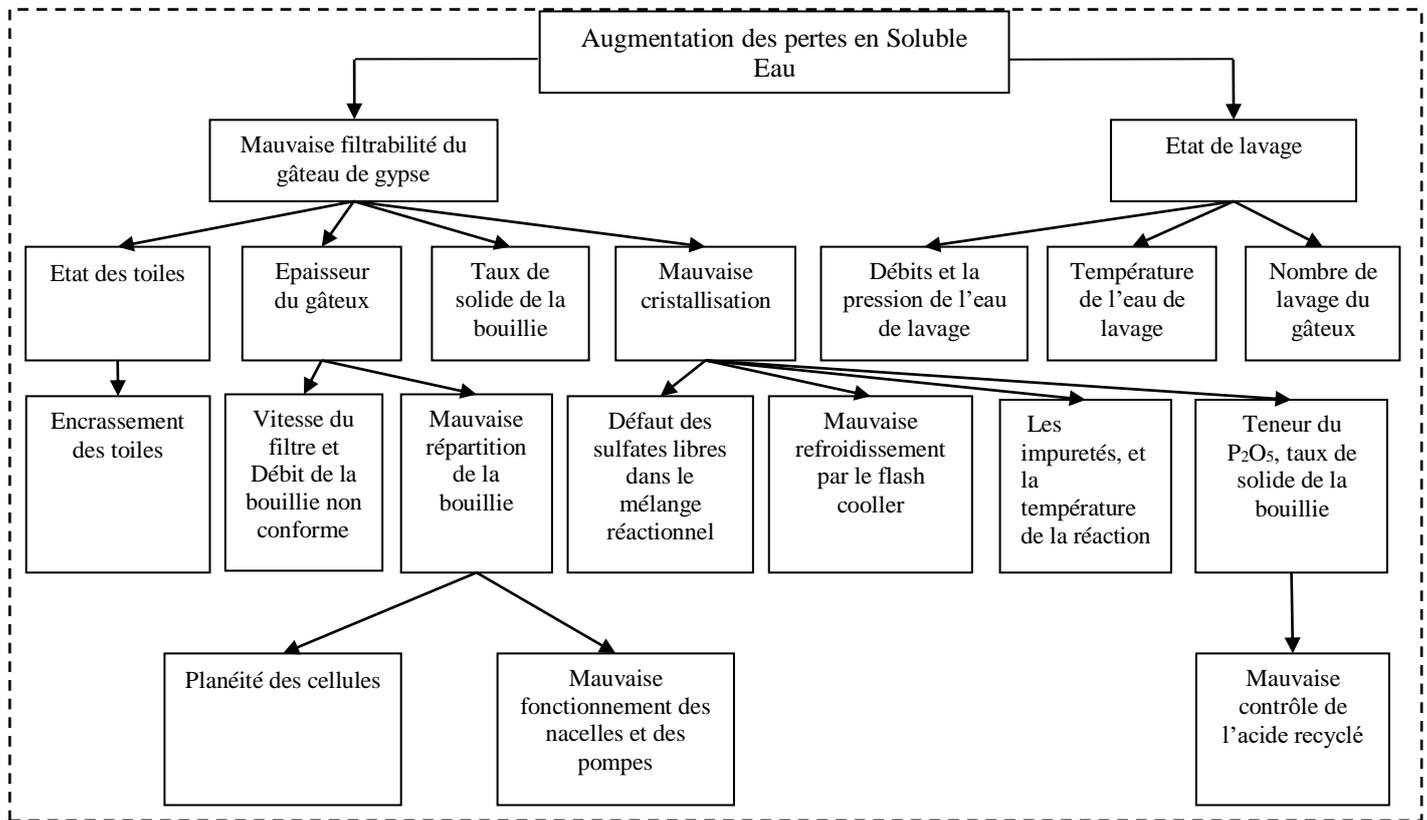


Figure 12 : l'arbre des causes pour les pertes en Soluble eau.

D'après l'arbre des causes on remarque que les pertes en soluble eau dépendent, d'une part de la taille et de la forme des cristaux de gypse et d'autre part du taux de lavage ainsi que du nombre de lavage sur le filtre et le type de filtre utilisé.

Ces pertes dépendent donc des conditions de la réaction et de celles de la filtration.

Lors de l'étape de filtration, il est nécessaire d'optimiser les paramètres opératoires suivants :

- ✓ L'épaisseur du gâteau sur le filtre.
- ✓ Les liquides de lavage (positionnement des barrages et des nacelles...)
- ✓ L'état des toiles filtrantes
 - a. L'épaisseur du gâteau sur le filtre.

Il est étroitement lié à la vitesse du filtre. Ensemble ces deux facteurs déterminent le temps de filtration, de lavage et d'essorage.

La façon d'opérer un filtre affecte fortement ses performances. Plus sa vitesse est lente, plus le cycle de filtration est important plus le gâteau est épais et moins les pertes sont importantes. Les filtres à cellules basculantes permettent de travailler avec des épaisseurs de gâteau importantes réduisant de la sorte les pertes en P_2O_5 soluble eau.

b. Les liquides de lavage.

Afin de réaliser un bon lavage du gypse, les eaux de lavage doivent être préalablement chauffées car la température affecte beaucoup l'efficacité du lavage en permettant d'activer la diffusion de l'acide phosphorique du gypse vers le liquide de lavage. Le seuil inférieur assurant une bonne filtrabilité se situe vers 60°C. Aussi la mesure à chaque heure de la densité de l'acide faible permet de se faire une opinion sur les pertes en P₂O₅.

c. L'état des toiles filtrantes

La qualité des cristaux affecte énormément l'état d'encrassement des toiles. En effet, les cristaux de taille faible ainsi que les cristaux de forme plate colmatent les toiles. La meilleure condition est d'avoir une pré-couche de cristaux de taille moyenne et une couche de cristaux de plus grandes tailles pour la filtration. Une viscosité élevée défavorise également la bonne filtration et par conséquent, à l'état des toiles.

Dans l'unité attaque filtration les trois derniers paramètres sont réglés et ajustés selon la cadence c-à-d le débit de la bouillie et la qualité de la bouillie, se sont donc des facteurs directs qui dépendent notamment à la cristallisation du gypse.

Un bon déroulement de la réaction favorise une bonne filtration.

D'après les arbres des causes on peut constater que les causes majeures qui influencent sur les performances de l'unité attaque filtration et qui favorisent les pertes sont :

- ✓ Teneur en sulfate libre.
- ✓ Taux de solide de la bouillie.
- ✓ Titre du P₂O₅ de l'acide.
- ✓ La qualité du phosphate (granulométrie et les impuretés).

2.1. Etude de l'évolution de la teneur en sulfate libre.

Le taux de sulfate libre est un paramètre de marche comme on a vu précédemment qui doit être contrôlé à une valeur entre 28 et 30 g/litre qui correspondent au minimum des pertes chimiques.

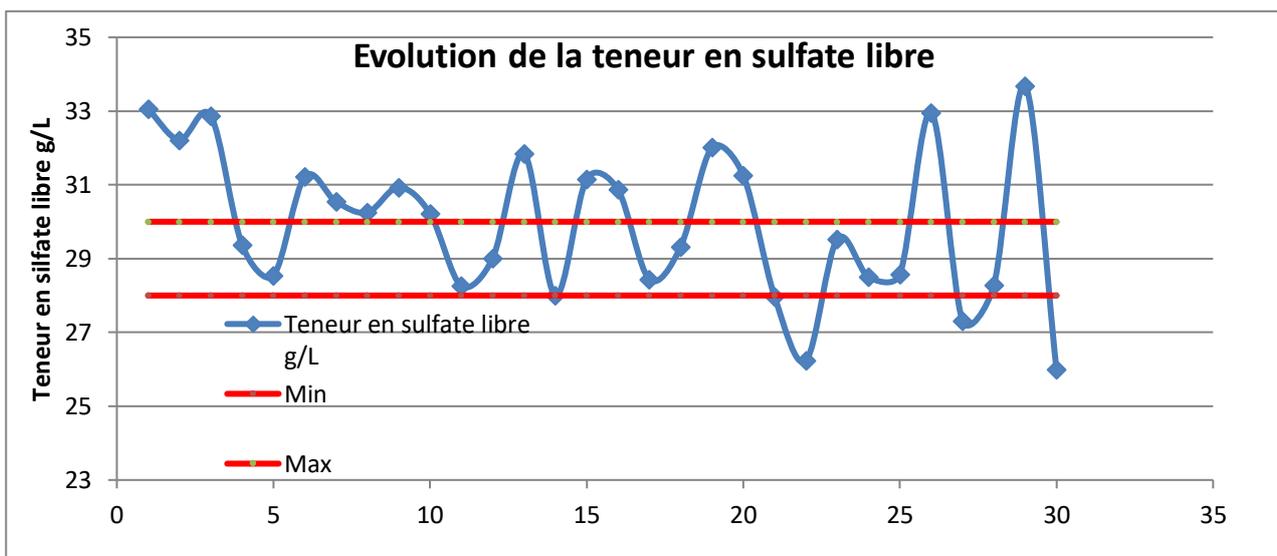


Figure 13 : Evolution de la teneur des sulfates libres durant le mois Novembre de 2017.

D'après la figure on constate que le taux de sulfate fluctue autour de la valeur optimale (28-30 g/l), Mais lorsqu'on analyse l'évolution journalière on constate qu'il y a une fluctuation importante.

En effet, le taux de sulfate est corrigé en chaque heure de production par le phosphate ou l'acide sulfurique, Généralement la fluctuation de la concentration des sulfates libre indique la non maîtrise de ce paramètre au niveau de l'attaque.

- **Effet des sulfates libre sur les pertes en syncristallisé.**

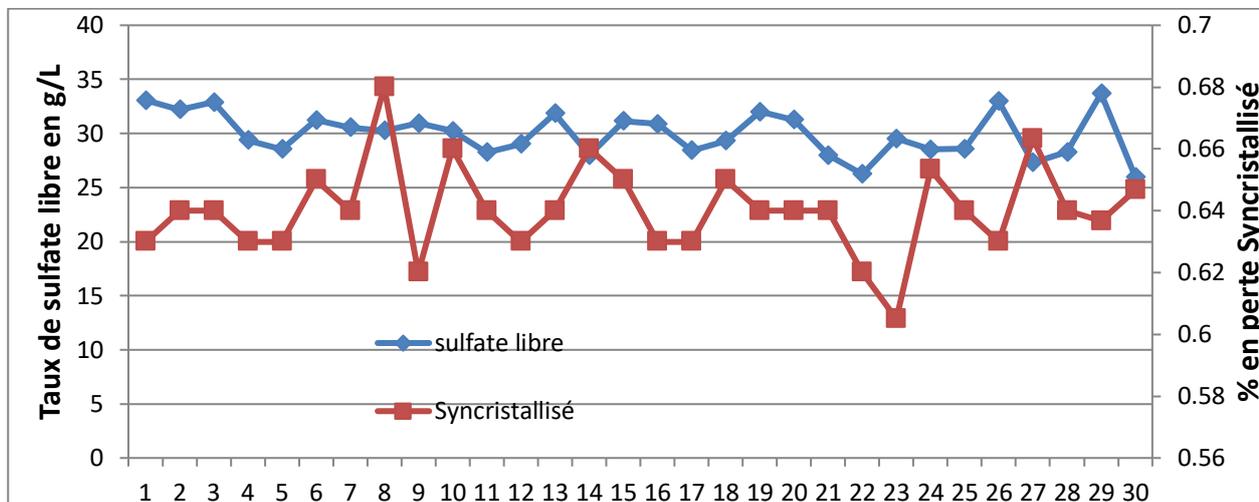


Figure 14 : Effet des sulfates libres sur les pertes en syncristallisé.

On constate que les pertes en P_2O_5 syncristallisé diminuent lorsque la teneur des sulfates libre augmente. Ceci est bien expliqué par le principe de la cristallisation de sulfate de calcium ; les ions HPO_4^{2-} entre dans la structure cristalline du sulfate de calcium lorsque la concentration en SO_4^{2-} diminue. Ceci engendre l'augmentation des pertes en P_2O_5 syncristallisé. On a donc intérêt à élever davantage la concentration en sulfate dans le mélange réactionnel. Mais il faut mettre en considération les pertes en P_2O_5 inattaqué.

Les pertes en P_2O_5 inattaqué suivent l'augmentation du taux de sulfate. Ceci est dit à l'entourage des grains de phosphate par les cristaux de sulfate de calcium stable qui limite leurs attaques par l'acide sulfurique. Donc il faut garder le taux de sulfate alentour de sa valeur optimale entre 26 g/l et 30 g/l qui présentent le rendement maximal et des pertes minimales,

2.2. Evolution de la teneur de l'acide produit.

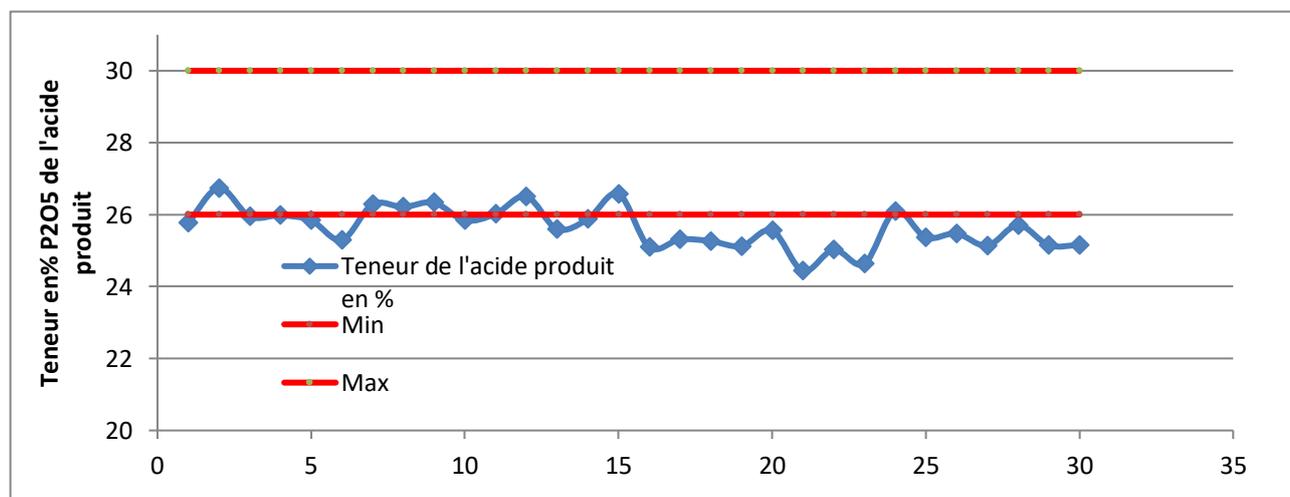


Figure 15 : Evolution de la teneur en P_2O_5 de l'acide produit.

D'après le graphique ci dessus, on remarque que le titre de l'acide produit est hors norme, ce dernier doit être compris entre 26 et 30, ce qui n'est pas le cas durant notre période de suivi, c.-à-d que l'acide produit est dilué, ce qui aura pour effet, une consommation énergétique supplémentaire au niveau de l'atelier concentration,

2.3.Evolution du taux de solide dans la bouillie.

Le taux de solide de la bouillie est un paramètre de marche très importante qui nécessite un contrôle adéquat sa valeur en général ne doit pas être dépassé l'intervalle suivant 30% _ 32%

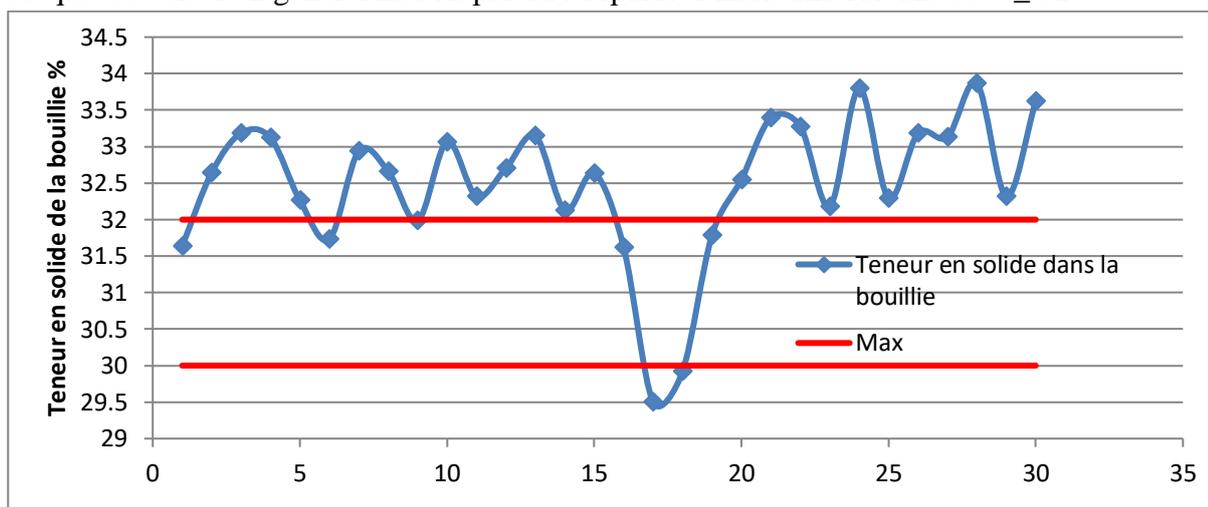


Figure 16 : Taux de solide de la bouillie durant le mois Novembre de 2017.

➤ Effet du taux de solide dans la bouillie sur les pertes en soluble eau.

En fait, une teneur trop élevée en solides dans la bouillie entraine effectivement une augmentation de la viscosité, et en conséquence la formation des petits cristaux, ce qui influence notamment sur la filtrabilité.

Si elle est basse, le temps de séjour dans le réacteur est faible. Cela provoque une diminution de la maturation des cristaux qui restent de petite taille. Au fur et à mesure que la concentration en solide augmente, le temps de séjour s'allonge et la taille des cristaux augmente. Passé un certain seuil, l'agitation crée des collisions entre les cristaux qui se brisent et la taille moyenne des cristaux diminue.

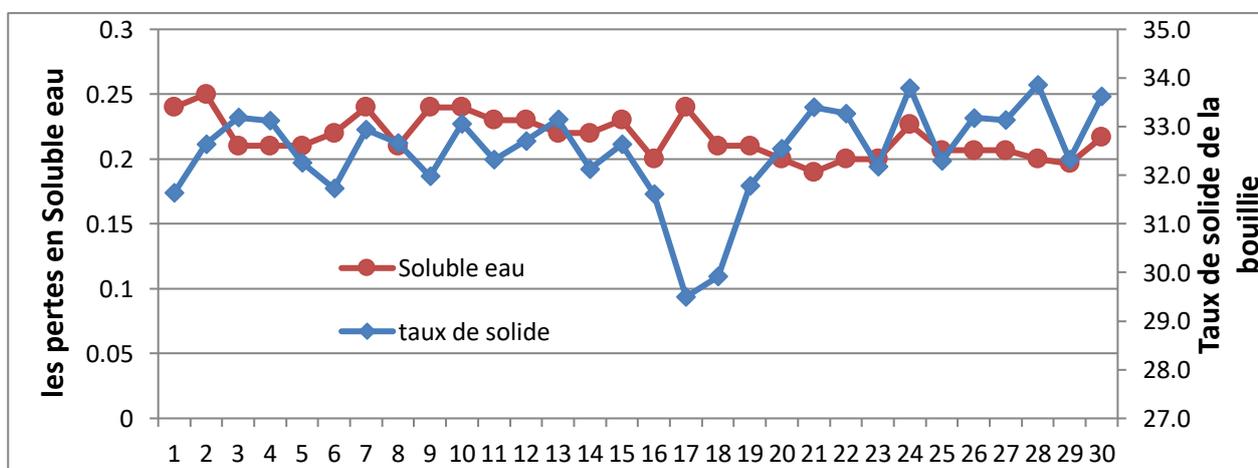


Figure 17 : Effet du taux de solide de la bouillie sur les pertes en Soluble eau.

On remarque bien d'après le graphe ci-dessus, que le taux de solide a un effet très important sur les pertes en Soluble eau car il influence la filtrabilité de la bouillie. On voit clairement que plus le taux de solide augmente plus les pertes en soluble eau deviennent très faibles, alors qu'au fur et à mesure que le taux de solide diminue les pertes deviennent plus importantes.

- **Effet du teneur de P_2O_5 de l'acide sur les pertes en soluble eau.**

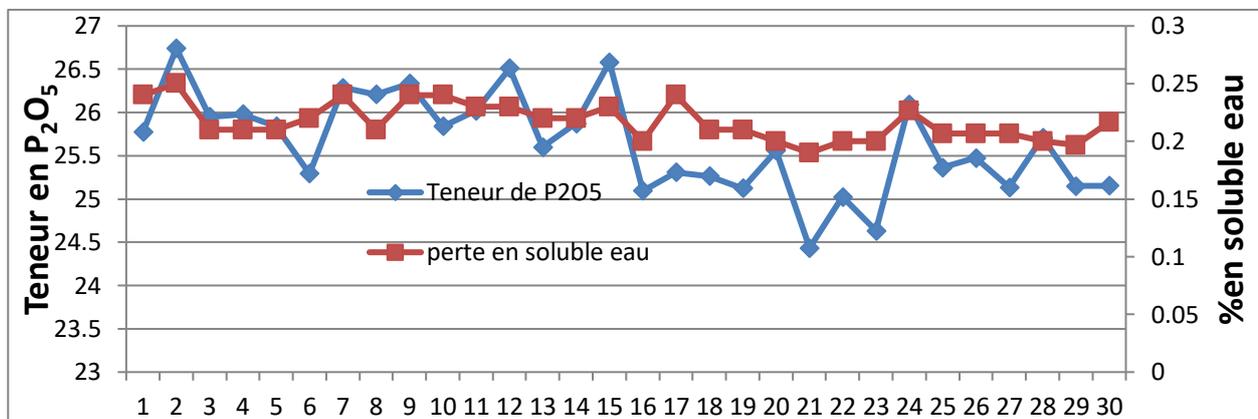


Figure 18 : Effet de la teneur de l'acide sur les pertes en soluble eau.

D'après le graphique, On voit clairement que les pertes en soluble eau et la teneur de l'acide évoluent dans le même sens, car une teneur élevée en P_2O_5 influence la viscosité de la bouillie et en conséquence sur la filtrabilité de l'acide.

- **Conclusion.**

Dans les étapes précédentes de la méthodologie de résolution des problèmes nous avons bien posé notre problème, étudié et analysé les causes qui contribuent à l'augmentation des pertes en syncristallisé et en soluble eau.

Pour les pertes en syncristallisé et en soluble eau nous avons vu également que l'ensemble des causes possibles qui influencent sur la stabilité de ces deux pertes qui sont majoritaires est qui dépassent les limites acceptables, donc la mise en place d'un plan d'action sera nécessaire pour minimiser les pertes et maximiser le rendement chimique.

3. Plans d'action.

Le plan d'actions est l'interface entre l'étape d'analyse et de mise en œuvre des décisions, il permet de dresser une liste exhaustive des tâches et ressources pour maîtriser les risques.

Les tâches de plan d'actions sont de nature corrective et préventive et permettent de diminuer, supprimer et anticiper les risques encourus par l'entreprise.

3.1. Plan d'action pour les pertes en syncristallisé.

Tableau 2 : plan d'action pour les pertes en syncristallisé

Anomalie	Remèdes
Qualité de l'acide recyclé.	Mesurer la densité de l'acide recyclé. Et la densité du filtrat de la bouillie. Réguler le débit de l'eau de lavage pour maintenir la densité de l'acide recyclé à une valeur optimale.
Efficacité de l'agitation	Contrôler le niveau de la bouillie par l'ajustement du débit de l'acide recyclé et le débit de la bouillie vers le filtre.
Teneur du P_2O_5 de l'acide dans la bouillie $25 < \%P_2O_5 < 30$	Si le pourcentage en P_2O_5 décroît, on réduit le débit d'eau de lavage du gâteau de gypse au niveau du filtre. Si le pourcentage P_2O_5 s'accroît, on augmente le débit d'eau de lavage du gâteau à la filtration.
Teneur en sulfate libre hors contrôle dans le mélange réactionnel	Ajuster la teneur des sulfates par effectuation des corrections rapide. Etalonnage des équipements d'analyse des sulfates. Améliorer la méthode d'échantillonnage à fin d'obtenir un échantillon représentatif.
Mauvaise répartition de l'acide sulfurique et l'acide de retour	Contrôler l'état des dilueurs améliorer et optimiser les points d'injection de H_2SO_4 et l'acide recyclé.
Influence des impuretés	Dopage de la matrice du phosphate par certains composés chimiques pour inhiber l'effet des éléments indésirables et favoriser la réactivité.

3.2. Plan d'action pour les pertes en soluble eau.

Tableau 3: plan d'action pour les pertes en soluble eau.

Anomalie	Remèdes
Mauvaise cristallisation	Contrôle de la forme des cristaux et des conditions d'attaque Effectuation des essais pour l'adaptation des paramètres de marche à la qualité du phosphate sec ou la pulpe le réglage de l'introduction d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel. Le réglage de la teneur en solide dans la bouillie. Dopage de la matrice du phosphate par certains composés chimique pour inhiber l'effet des éléments indésirables.
Epaisseur du gâteau de gypse	optimiser la vitesse du filtre, le temps de filtration, le nombre de lavage et le débit de la bouillie.
répartition de la bouillie	Améliorer l'état des nacelles de distribution de la bouillie sur le filtre
Mauvaise lavage des toiles	Contrôler la température d'eau de lavage qui doit être entre 60 et 70 C°. Contrôler les buses de pulvérisation d'eau (Bouchage des buses). Contrôle de la position des auges et des cloisons du distributeur central
Dérèglage du vide du filtre	Contrôler les pompes à vide.(débit de l'eau de mère) Vérifier l'état des toiles des cellules. Contrôle de la pression absolue à une valeur situé entre 400 – 480 torrs

Chapitre 4 : validation analytique par l'approche de l'erreur totale d'une méthode d'analyse du P_2O_5 dans l'acide produit par spectrophotomètre.



Résumé

L'objectif de ce chapitre est de valider la méthode d'analyse du P_2O_5 dans l'acide produit afin de vérifier la performance de la méthode utilisée dans le laboratoire.

I. Analyse spectrophotométrique UV-Visible.

1. Principe et définition.

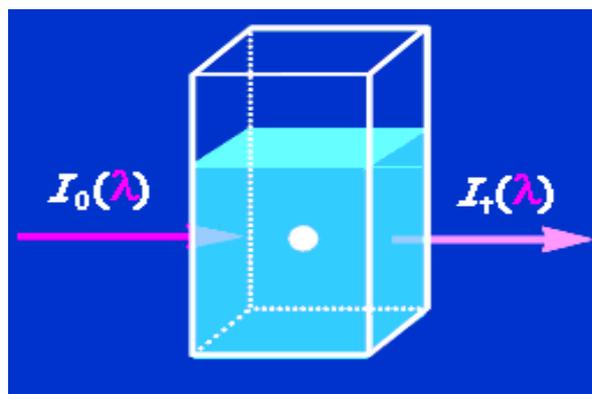
La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme : $Abs = \text{Log}(I_0/I)$

On parle aussi de transmittances définies par la relation $T = I/I_0$ et donc $Abs = -\text{Log}(T)$.

Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert

- Lumière monochromatique
- Faibles concentrations
- La solution ne doit être ni fluorescente, ni hétérogène (bulles, précipité...)
- La solution n'est pas le siège d'une réaction photochimique.



2. Analyse quantitative.

L'analyse quantitative consiste à doser, c'est-à-dire déterminer la concentration d'un composé. Les substances peuvent être dosées directement ou par dosage indirect.

• Dosage direct

Le dosage direct consiste à mesurer l'absorbance d'un composé qui absorbe de façon importante la lumière dans la région ultraviolette ou visible.

Le dosage indirect consiste à transformer, par une réaction chimique spécifique, un composé peu absorbant en un autre composé qui absorbe fortement la lumière dans la région du spectre visible. c'est donc dire que le produit de la réaction est coloré (dosage colorimétrique).

3. Applications les plus courantes

La spectrométrie s'utilise principalement dans deux cas:

- en laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- En analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).
- Mesure des couleurs : on analyse la lumière réfléchie par une surface. La couleur correspond au complémentaire du spectre réfléchi...

II. Validation analytique.

La validation dans les normes « Valider une méthode consiste à démontrer, avec un degré de confiance élevé et sous une forme documentée, que la méthode permet d'obtenir un résultat analytique qui atteint les spécifications définies à l'avance.

1. Objectif de la validation.

La validation analytique a pour principal objectif de démontrer l'aptitude et la fiabilité d'une méthode vis-à-vis des exigences réglementaires et normatives en vigueur. Elle permet de garantir que chaque mesure qui doit être réalisée en routine est comprise dans une limite d'acceptation appropriée au type de procédure analytique et au produit concerné. Il faut donc définir correctement à la fois les conditions et le but dans lesquels la méthode sera utilisée.

Les objectifs de la validation ne sont pas seulement d'obtenir une estimation de la justesse, du biais ou de la fidélité de la méthode, mais également d'évaluer le risque statistique lié à son utilisation, qui peut être exprimé par l'incertitude de mesure associée au résultat

2. Cycle de vie d'une méthode.

La mise en œuvre d'une méthode de dosage peut se décomposer en quatre grandes phases : Sélection, Optimisation, Validation et Application qui peuvent être résumés dans la figure suivante

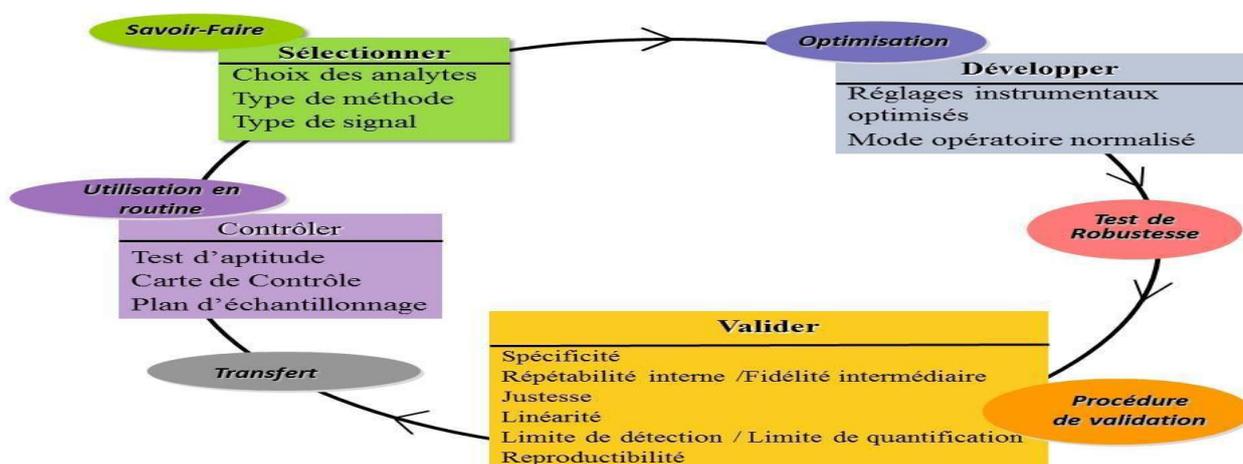


Figure 19 : cycle de vie d'une méthode analytique.

3. Critères de validation.

Tableau 4 : Tableau qui résume les critères de validation pour chaque type de test caractéristiques.

Type de tests caractéristique	Dosage	Impuretés		Identification
		Quantitatif	Essais limite	
Justesse	✓	✓		
Fidélité répétabilité	✓	✓		
Fidélité intermédiaire	✓	✓		
Spécificité Sélectivité	✓	✓	✓	✓
Limite de détection		✓	✓	
Limite de quantification		✓		
Intervalle de mesure	✓	✓		
Robustesse	✓	✓		

- **Spécificité.**

La spécificité d'une procédure analytique est sa capacité à permettre l'évaluation univoque de la substance à analyser, en présence de composés susceptibles de l'accompagner. Ces composés comprennent typiquement les impuretés, les produits de dégradations, la matrice.

- **La fonction de réponse.**

La fonction de réponse traduit à l'intérieur de l'intervalle de dosage, la relation existant entre la réponse et la concentration en substance à examiner dans l'échantillon.

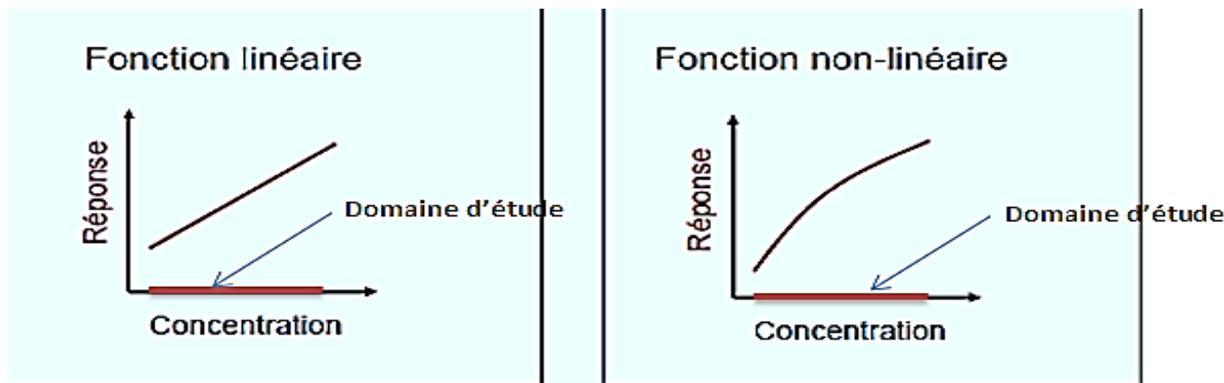


Figure 20 : Fonctions de réponse.

Tableau 5 : principales fonctions de réponse utilisables pour un étalonnage

Fonction	Equation	Paramètres
Droite passant par l'origine	$Y = \beta * X$	B
Droite	$Y = a + \beta X$	a et β
Fonction quadratique	$Y = a + \beta X + \gamma X^2$	a et β et γ
Fonction logarithmique	$Y = a * \log(X) + \beta$	a et β
Fonction racine carré	$\sqrt{Y} = \alpha * \sqrt{X} + \beta$	a et β

- **Justesse:**

La justesse exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée comme telle. La justesse donne une indication sur les erreurs systématiques.

La justesse est exprimée en termes de biais absolu (mg/ml), de biais relatif (%) ou de taux de recouvrement (%) pour chaque niveau de concentration des standards de validation.

$$\text{Biais relatif} = (Z_k - X_k) / X_k$$

$$\text{Biais absolue} = Z_k - X_k$$

$$\text{Récupération} = (Z_k / X_k) * 100$$

- **Fidélité.**

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures provenant de multiples prises d'un même échantillon homogène dans des conditions prescrites. Elle est exprimée en termes de coefficient de variation à partir d'une série de mesures.

La fidélité peut être évaluée à trois niveaux :

- ✓ La répétabilité exprime la fidélité sous des conditions opératoires identiques et sur un court intervalle de temps ;
- ✓ La fidélité intermédiaire exprime les variations intra-laboratoires : jours différents, analystes différents, équipements différents... ;
- ✓ La reproductibilité exprime la fidélité inter-laboratoire.

Tableau 6 : Les Types de fidélité.

Fidélité	Echantillon	Méthode	Laboratoire	Opérateur	Equipement	Jour
Répétabilité	Même	Même	Même	Même	Même	Même
Fidélité intermédiaire	Même	Même	Même	Différent	Différent	Différent
Reproductibilité	Même	Même	Différent	Différent	Différent	Différent

- **Exactitude :**

L'exactitude exprime l'étroitesse de l'accord entre le résultat d'essai et la valeur de référence acceptée comme telle, appelée également "valeur conventionnellement vraie". L'exactitude prend en compte l'erreur totale, c'est à dire **l'erreur systématique et l'erreur aléatoire** liées au résultat. Par conséquent, l'exactitude est l'expression de la somme de la justesse et de la fidélité.

- **La limite de détection**

La limite de détection d'une procédure d'analyse est la plus petite quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte dans les conditions expérimentales décrites de la procédure.

- **La limite de quantification**

La limite de quantification est la plus petite quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une exactitude définie.

- **La robustesse.**

La robustesse d'une procédure analytique est la mesure de sa capacité à ne pas être affectée par des changements faibles mais délibérés des paramètres de la procédure. Elle fournit une indication sur la fiabilité d'une procédure lors de son usage normal.

III. Validation par l'approche de l'erreur totale (profil d'exactitude).

La nouvelle stratégie de validation permet d'associer les deux éléments fondamentaux de la validation qui sont la justesse et la fidélité au résultat final d'une mesure, et par conséquent de tenir compte de l'erreur totale de mesure (erreur systématique + erreur aléatoire). Le principe de cette stratégie de validation peut être traduit par l'équation $\Pr(x - Z < \lambda) \geq \beta$ qui stipule que la différence entre une mesure (x) et sa vraie valeur (Z) doit être inférieure à la limite d'acceptation (λ) définie a priori.

Le profil d'exactitude est construit à partir des estimés de l'intervalle de tolérance d'espérance à de mesures attendues à chaque niveau de concentration.

- Les différentes étapes de cette méthode sont donc.
 - ✓ définir les objectifs de validation.
 - ✓ définir un plan d'expérience de validation et d'étalonnage.
 - ✓ calculer les concentrations retrouvées par étalonnage inverse.
 - ✓ calculer les critères de validation et l'intervalle de tolérance par niveau de concentration.
 - ✓ construire le profil d'exactitude et interpréter les résultats.

L'objectif d'une validation est de pouvoir donner au laboratoire et aux autorités réglementaires la garantie que chaque résultat Z qui sera obtenu dans le futur par la méthode d'analyse sera suffisamment proche de la vraie valeur X de l'échantillon à doser.

Dans cette définition le terme « suffisamment proche » impose en premier lieu de choisir la limite d'acceptabilité qui correspond à l'écart maximum λ accepté entre le résultat Z obtenu par la méthode d'analyse et la valeur de référence X acceptée comme valeur vraie. - $\lambda < X - Z < \lambda$
 La limite d'acceptabilité λ doit être fixée en fonction des exigences réglementaires, et en fonction des performances de la méthode.

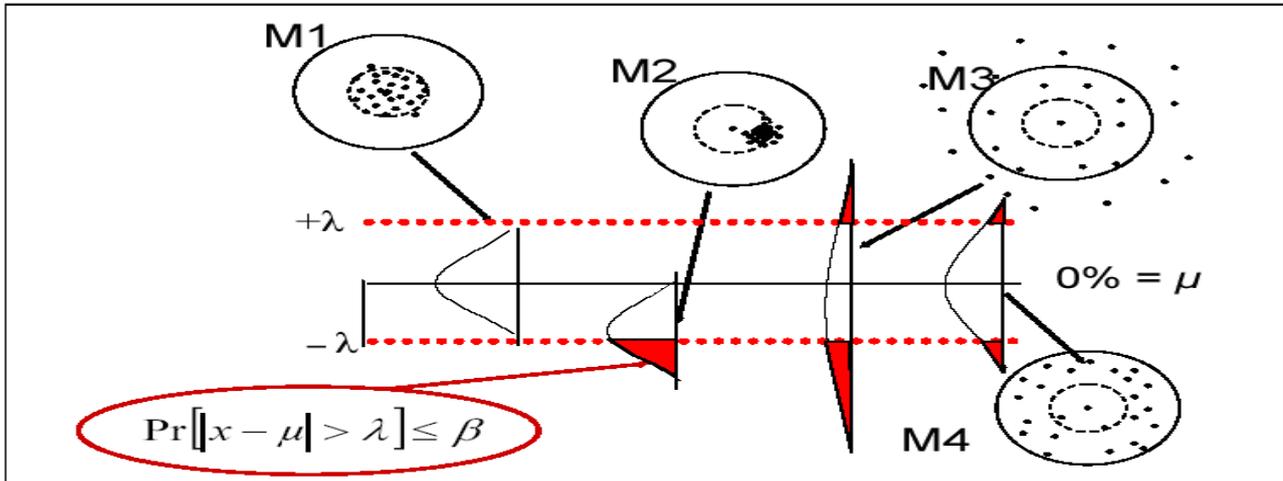


Figure 21 : Profil d'exactitude comme outil de décision pour quatre méthodes M1 (fidèle et juste), M2 (fidèle mais non juste), M3 (non fidèle et non juste) et M4 (non fidèle mais juste)

1. Avantage de l'approche de l'erreur totale

- Approche globale appliqué quelque soit le domaine d'activité et la matrice étudiée.
- Propose une méthode d'interprétation graphique très simple et visuelle
- Elle permet de contrôler le risque client / fournisseur.
- Permet de générer différentes modèles d'étalonnages
- Permet l'estimation de l'incertitude de mesure sur la base des données de validation.

2. Le plan d'expériences.

Le plan d'expérience de validation doit être choisi de manière à se situer en situation de fidélité intermédiaire, en effectuant les mesures par séries en tenant compte de diverses sources d'incertitude. Le plus souvent, une série est équivalente à un jour, ce qui permet de prendre en compte un certain nombre de sources d'incertitude : évolution des échantillons, changements d'opérateurs, changement des étalonnages, évolution des réactifs, modification des réglages instrumentaux, etc...Il faut ensuite fixer le nombre de séries (jours) I de mesures, le nombre de répétitions J par niveau et par jour, et le nombre de niveaux de concentration K .

3. Le plan d'étalonnage.

Le nombre de niveaux et de répétitions pour le plan d'étalonnage peut différer de celui du plan de validation. En revanche, le nombre de séries I' doit être identique à celui du plan de validation puisque l'on va vérifier sur plusieurs jours si la méthode est capable de quantifier de la même façon dans le temps les échantillons de validation.

4. Critère de validation et intervalle de tolérance.

- Justesse et fidélité par niveau

La méthode du profil d'exactitude propose de déterminer la justesse et la fidélité de la méthode en calculant les critères suivants pour chaque niveau de concentration étude

$\bar{Z} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J Z}{I*J}$	Concentration prédite moyenne
$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J X}{I*J}$	Concentration introduite moyenne
$Sr = \sqrt{\frac{SCEr}{I*(J-1)}}$	Ecart-type de répétabilité .
$Sb = \sqrt{\frac{SCEr - Sr^2}{I-1}}$	Ecart-type inter-séries.
$Sfi = \sqrt{Sr^2 + Sb^2}$	Ecart-type de fidélité intermédiaire
$CV\% = \frac{Sfi}{\bar{Z}} * 100$	Coefficient de variation de fidélité intermédiaire

Avec : SCEr la somme des carrés des écarts résiduelle,
SCEb la somme des carrés des écarts inter-série.

• **Intervalle de tolérance par niveau.**

Il s'agit d'un intervalle dans lequel on est capable de prédire que se trouve en moyenne une proportion connue de mesures. Cet intervalle peut être calculé de plusieurs façons, et la commission SFSTP a retenu la méthode de calcul proposée par Mee.

On appelle β la proportion attendue de résultats futurs.

L'intervalle de tolérance (IT) est calculé pour chaque niveau de concentration selon la formule suivante :

Intervalle de tolérance $[Biais\% - Q * S_{FI} ; Biais\% + Q * S_{FI}]$

$B = \sqrt{\frac{R+1}{J*R+1}}$ Coefficient B

$R = \frac{Sb^2}{Sr^2}$ Coefficient R

$Sit = Sfi * \sqrt{1 + \frac{1}{I*J*B}}$ Ecart type de l'intervalle de tolérance

$Q = t(ddl; \frac{1+\beta}{2})$ Facteur de couverture

Dans le calcul du facteur de couverture de l'intervalle de tolérance, la quantité $t(ddl; \frac{1+\beta}{2})$ représente le quantile de la distribution t de Student pour la probabilité et ddl degrés de liberté. Ce nombre de degré de liberté est calculé selon la formule suivante :

$ddl = \frac{(R + 1)^2}{\left(\frac{R + \frac{1}{J}}{I - 1}\right) \left(\frac{1 - \frac{1}{J}}{I * J}\right)}$ Nombre de degre de liberté

- **Construction du profil d'exactitude et interprétation des résultats.**

Une représentation graphique des résultats en valeurs relatives par rapport à la valeur de référence du niveau est effectuée.

On reporte sur l'axe horizontal les valeurs de référence moyennes, et sur l'axe vertical :

- ✓ les limites de tolérance relatives haute et basse.
- ✓ les taux de recouvrement moyens.
- ✓ les limites d'acceptabilité relatives haute et basse.

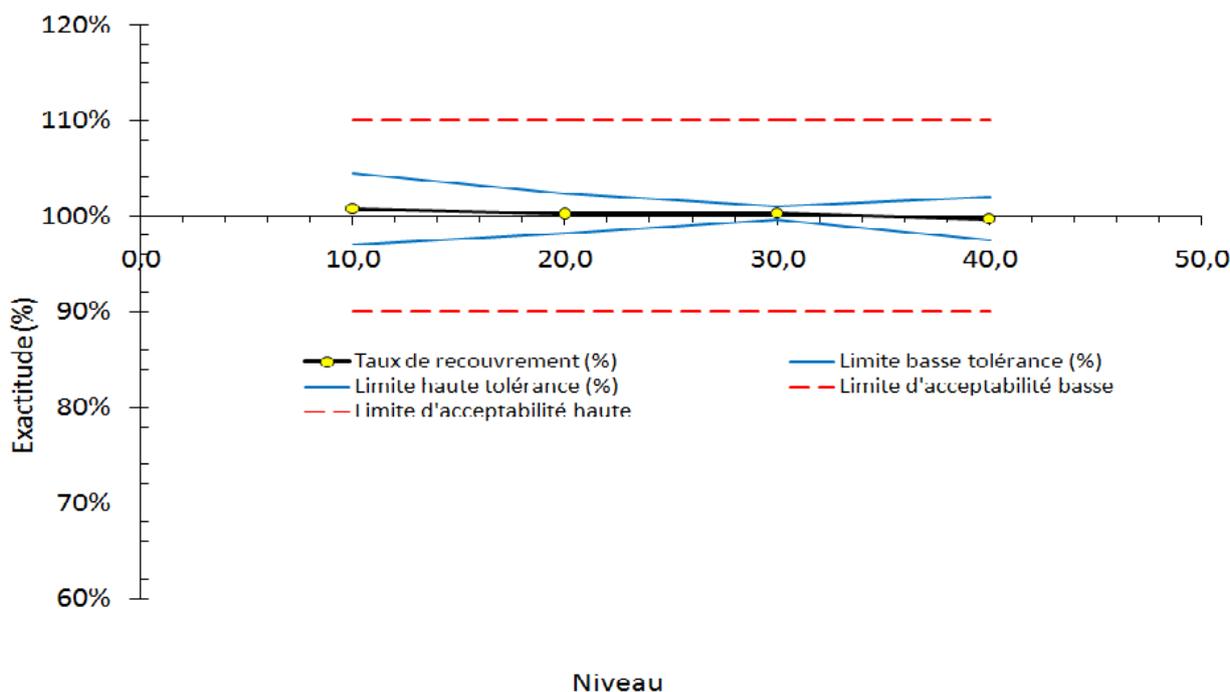


Figure 22 : profil d'exactitude exprimé par le taux de recouvrement.

L'interprétation du profil d'exactitude présenté à la Figure 21 est simple. Aussi longtemps que l'intervalle de tolérance est compris entre les limites d'acceptabilité, la probabilité que la différence entre la valeur Z trouvée par la méthode en routine et la valeur de référence X reste inférieure à la limite d'acceptabilité est supérieure à la valeur β choisie (en général 80%) : la méthode reste valide. Dans le cas où on voit que la limite supérieure de l'intervalle de tolérance coupe la limite supérieure d'acceptabilité vers un niveau de concentration. Cela signifie que pour une concentration inférieure à ce niveau, l'analyste ne peut plus garantir que la méthode est capable, en routine, de produire en moyenne une probabilité β de résultats acceptables.

Le domaine de validité correspond aux concentrations pour lesquelles l'intervalle de tolérance est compris dans les limites d'acceptabilité.

IV. Partie expérimentale.

L'objectif de ce travail et la validation de la méthode du dosage de P_2O_5 dans l'acide phosphorique par spectrophotomètre (colorimétrie), cette méthode qui consiste à complexer les ions ortho-phosphorique par les ions vanadiques et molybdiques pour former un complexe jaune qui fait l'objet du dosage spectrophotométrique à 430 nm .

1. Choix du Domaine d'application et des limites d'acceptabilité.

Cette méthode n'est pas applicable aux acides ayant une faible concentration en P_2O_5 .

Le domaine de validation va de 10 mg/l à 50 mg/l, les limites d'acceptabilité sont fixées ± 10 autour de la valeur cible et la proportion $\beta=80\%$.

2. Appareillage.

Spectrophotomètre, balance de précision 0.1 mg, plaque chauffante, étuve à 105 C et matériel courant du laboratoire.

3. Mode opératoire.

Dans une série de bécher on pesé environs 2g pour l'acide produit, ajouter 25 ml de HCl pour minéraliser puis refroidir et transvaser dans des fioles de 1000ml et compléter au volume avec de l'eau distillée, filtrer et prélever 5 ml de cette solution, les introduire dans une fiole de 100 ml contenant déjà 25 de réactif vanodomolybdique, compléter au volume avec l'eau distillée et homogénéiser, effectuer le mesures au spectrophotomètre au moins 15 minute et au plus 30 minute.

4. Préparations de la gamme d'étalonnage.

- Préparation de l'étalon 1g/l en P_2O_5

Dans une fiole jaugée de 1000ml introduire 1.9077g de KH_2PO_4 de pureté 99.5% préalablement séché pendant 2 heures à 105 C puis jaugé et homogénéiser la solution.

Calcule de la masse de KH_2PO_4 qu'il faut prélever pour préparer une solution étalon de 1g/l en P_2O_5



$$\frac{m(KH_2PO_4)}{M(KH_2PO_4) * 2} = \frac{C(P_2O_5) * V}{M(P_2O_5)}$$

$$\text{masse}(KH_2PO_4) = \frac{C(P_2O_5) * V * M(KH_2PO_4) * 2}{M(P_2O_5)} = \frac{1 * 1 * 136.08 * 2}{141.948} = 1.9173g$$

$$\text{masse } (KH_2PO_4) = \frac{1.9173 * 99.5}{100} = 1.9077g$$

Tableau 7 : la gamme d'étalonnage

Etalon d'indice	T0	T1	T2	T3	T4	T5
volume en ml	0	1	2	3	4	5
concentration mg/l	0	10	20	30	40	50
vanodomolybdique	25ml	25ml	25ml	25ml	25ml	25ml
eau distillée	75ml	74ml	73ml	72ml	71ml	70ml
Durée	30 min					
absorbance	0	0,184	0,366	0,555	0,739	0,92

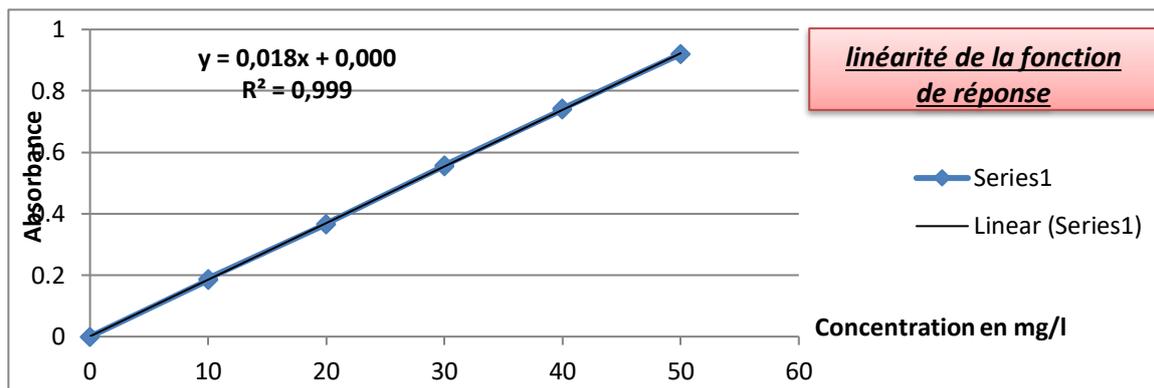


Figure 23 : la courbe d'étalonnage $A=f(C \text{ mg/l})$

A partir de la courbe d'étalonnage on peut déduire que la fonction de réponse est linéaire dans le domaine d'application de la méthode.

5. Plan d'étalonnage

Le plan d'étalonnage comporte I=3 séries (jours) pour k=5 niveaux de concentration et J= 2 répétition par niveau.

Tableau 8 : Organisation des mesures du plan d'étalonnage.

Gamme d'étalonnage			
niveaux mg/l en P_2O_5	Jour 1	Jour 2	Jour 3
	serie1	serie2	serie3
10	0,19	0,184	0,191
10	0,179	0,189	0,189
20	0,375	0,366	0,376
20	0,365	0,368	0,373
30	0,544	0,555	0,554
30	0,549	0,558	0,551
40	0,739	0,739	0,738
40	0,734	0,743	0,737
50	0,911	0,92	0,92
50	0,923	0,92	0,92

6. Plan de validation.

Le plan de validation est formé de I=3 jours avec K=5 niveaux de concentration et J=3 répétition par jours et par niveau, ce qui fait un total de $3 \times 3 \times 4 = 49$ essais les concentrations des valeurs de référence sont exprimées en mg/l.

Tableau 9 : la gamme de validation.

	T0	T1	T2	T3	T4	T5
Echantillon préparé	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml
Etalon 1g/l	0	1ml	2ml	3ml	4ml	5ml
Vanadomolybdique	25ml	25ml	25ml	25ml	25ml	25ml
Temps	30 min					

Tableau 10 : organisation des mesures du plan de validation par la méthode des ajouts dosés.

gamme des ajouts dosés				
niveaux étalon mg/l	volume de l'échantillon	Jour 1	Jour 2	Jour 3
0	5ml	0,264	0,24	0,245
0	5ml	0,261	0,245	0,259
0	5ml	0,2625	0,2425	0,252
10	5ml	0,458	0,439	0,427
10	5ml	0,451	0,435	0,439
10	5ml	0,4545	0,437	0,433
20	5ml	0,631	0,609	0,612
20	5ml	0,629	0,614	0,625
20	5ml	0,63	0,6115	0,6185
30	5ml	0,817	0,794	0,793
30	5ml	0,813	0,801	0,805
30	5ml	0,815	0,7975	0,799
40	5ml	0,989	0,977	0,97
40	5ml	0,99	0,978	0,993
40	5ml	0,9895	0,9775	0,9815
50	5ml	1,172	1,162	1,159
50	5ml	1,169	1,164	1,166
50	5ml	1,1705	1,163	1,1625

7. Estimation des coefficients des modèles d'étalonnage.

Pour choisir le modèle le plus adéquat qui est capable de produire une proportion suffisante de futures mesures qui se situeront à l'intérieur de la zone d'acceptabilité, nous avons généré deux modèles reliant l'absorbance à la concentration.

La détermination des coefficients des modèles se fait à l'aide de la méthode de régression aux moindres carrés. Un modèle est calculé pour chaque série.

Tableau 11 : Tableau regroupe les coefficients du modèle linéaire pour chaque série.

Modèle	Séries	Sensibilité	L'ordonné à l'origine
Modèle linéaire	Série 1	0.01832	0.00145
	Série 2	0.01841	0.0019
	Série 3	0.01823	0.008

Tableau 12 : Tableau regroupe les coefficients du modèle quadratique pour chaque série

Modèle	Séries	a0	a1	a2
Modèle quadratique	Série 1	0.0032	0.01817	0.000002
	Série 2	-0.0021	0.01875	-0.000006
	Série 3	0.0095	0.01810	0.000002

8. Evaluation de la spécificité par la méthode graphique

Comme il est déjà mentionné précédemment que le critère de spécificité permet de garantir que le signal mesuré provient seulement de la substance à analyser P_2O_5 , en conséquence la vérification de la spécificité avant d'entreprendre la phase de validation est indispensable.

Dans le cas de notre dosage le matrice est inconnue car les composantes de l'acide produit ne sont pas maîtrisables pour cela la méthode graphique reste la meilleure solution pour démontrer l'absence d'interférences.

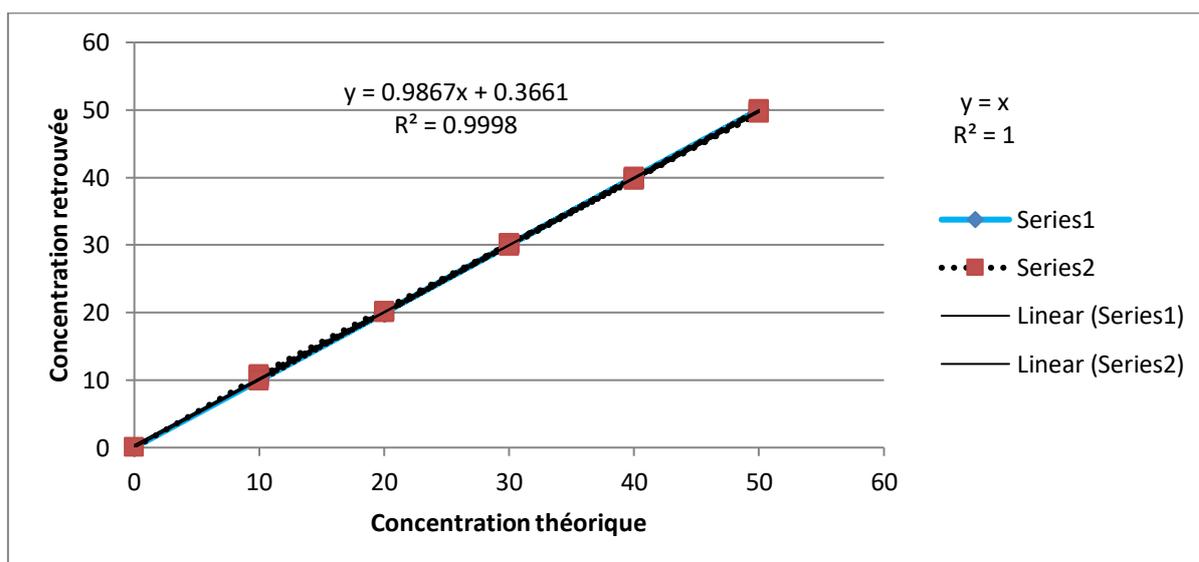


Figure 24 : Représentation graphique de la concentration introduite en fonction de la concentration retrouvée

Le graphe ci-dessus montre que la droite $x=y$ et la droite $y=0.986x+0.366$ sont parallèles, ce qui permet de conclure que la méthode est spécifique (absence d'interférences).

On peut donc conclure que le signal mesuré provient seulement du P_2O_5 analysé.

9. Calcul des données de fidélité, justesse et des intervalles de tolérance.

Tableau 13 : Tableau qui regroupe les critères de validation par profil d'exactitude pour le modèle linéaire

Niveaux	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5
Concentration moyenne théorique	10	20	30	40	50
Concentration moyenne retrouvée	10.325	20.069	30.104	39.875	49.839
Fidélité					
Ecart-type de reproductibilité	0.15777	0.02234	0.04727	0.16798	0.12041
Ecart-type d'inter-série	0.33328	0.02864	0.08056	0.14196	0.22748
Ecart-type de fidélité	0.36874	0.03632	0.09341	0.21993	0.25739
Coefficient de variation de fidélité %	3.57147	0.18099	0.31031	0.55155	0.51647
Justesse					
Biais absolue	0.32465	0.34620	0.34494	-0.31349	0.32769
Biais relative %	3.24650	0.34620	0.34494	-0.31349	-0.16385
Recouvrement %	103.2465	100.3462	100.3449	99.68651	99.67231
Intervalle de tolérance					
Nombre de degré de liberté	2.578	3.446	2.868	4.719	2.715
Facteur de couverture k (tol)	1.713	1.582	1.658	1.489	1.685
Ecart-type de tolérance	0.40061	0.03923	0.10127	0.23589	0.27934
Limite de tolérance supérieure	10.2023	0.6662	0.9262	0.5875	0.6587
Limite de tolérance inférieure	-3.7093	0.0262	-0.2363	-1.2145	-1.3141
Probabilité de tolérance	80%				
Limite d'acceptabilité	10%				

Tableau 14 : Tableau qui regroupe les critères de validation par profil d'exactitude pour le modèle quadratique.

Niveaux	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5
Concentration moyenne théorique	10	20	30	40	50
Concentration moyenne retrouvée	10.306	20.049	30.096	39.894	49.90
Fidélité					
Ecart-type de repetabilité	0.1570	0.02304	0.04943	0.16536	0.12139
Ecart-type d'inter-série	0.2869	0.08544	0.04955	0.21393	0.41096
Ecart-type de fidélité	0.3270	0.08849	0.06999	0.02704	0.42852
Coefficient de variation de fidélité %	3.1729	0.44138	0.23257	0.67582	0.85875
Justesse					
Biais absolue	0.306	0.246	0.049	-0.106	-0.100
Biais relative %	3.065	0.246	0.320	-0.265	-0.200
Recouvrement %	103.065	100.246	100.320	99.735	99.800
Intervalle de tolérance					
Nombre de degré de liberté	2.762	2.192	4.146	3.423	2.230
Facteur de couverture k (tol)	1.677	1.815	1.523	1.585	1.685
Ecart-type de tolérance	0.35479	0.09646	0.07530	0.29206	0.46691
Limite de tolérance supérieure	9.0895	1.1657	0.7117	0.9330	1.3482
Limite de tolérance inférieure	-2.9605	-0.6738	-0.0715	-1.4624	-1.7485
Probabilité de tolérance	80%				
Limite d'acceptabilité	10%				

10. Construction du profil d'exactitude et interprétation.

Sur l'axe horizontale reporter les valeurs de référence moyennes et sur l'axe verticale les limites de tolérance supérieure et inférieure et les limites d'acceptabilité supérieure et inférieure.

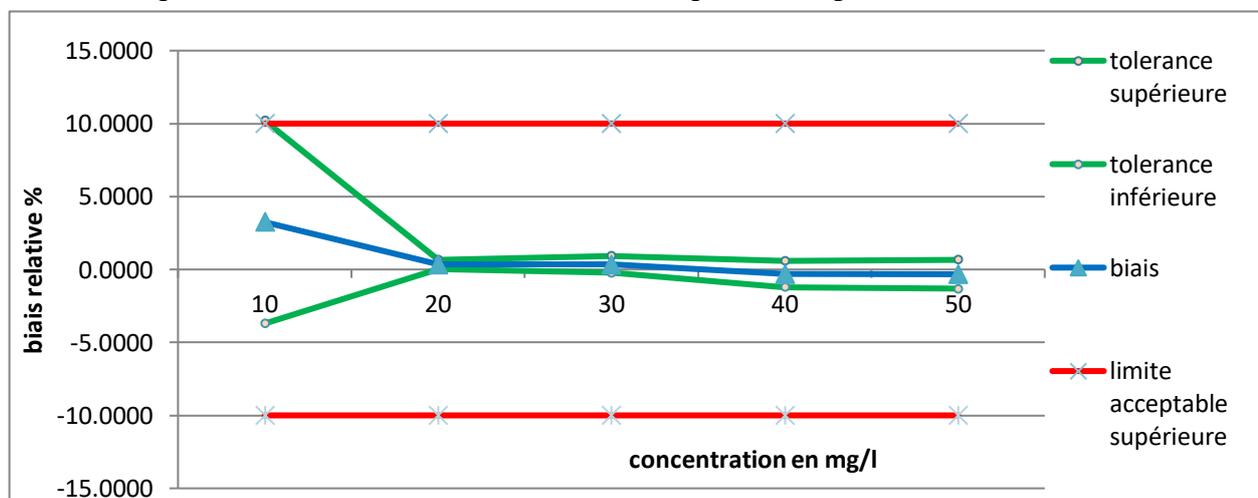


Figure 25 : Profil d'exactitude de la méthode du dosage du P_2O_5 dans l'acide produit par spectrophotomètre (modèle linéaire)

• **Interprétation**

On observe que les limites de tolérance à 80% sont comprises entre les limites d'acceptabilité dans un domaine de validité qui s'étend de 10mg/l à 50mg/l, la méthode est valide dans ce domaine, Par ailleurs on constate que la fidélité varie en fonction de la concentration puisque son coefficient de variation passe de 3.57147% à 0.51647%, d'autre part la justesse varie aussi puisque le biais de justesse varie de +3.25 % à -0.16%, cette remarque souligne l'intérêt de procéder aux calculs niveau par niveau.

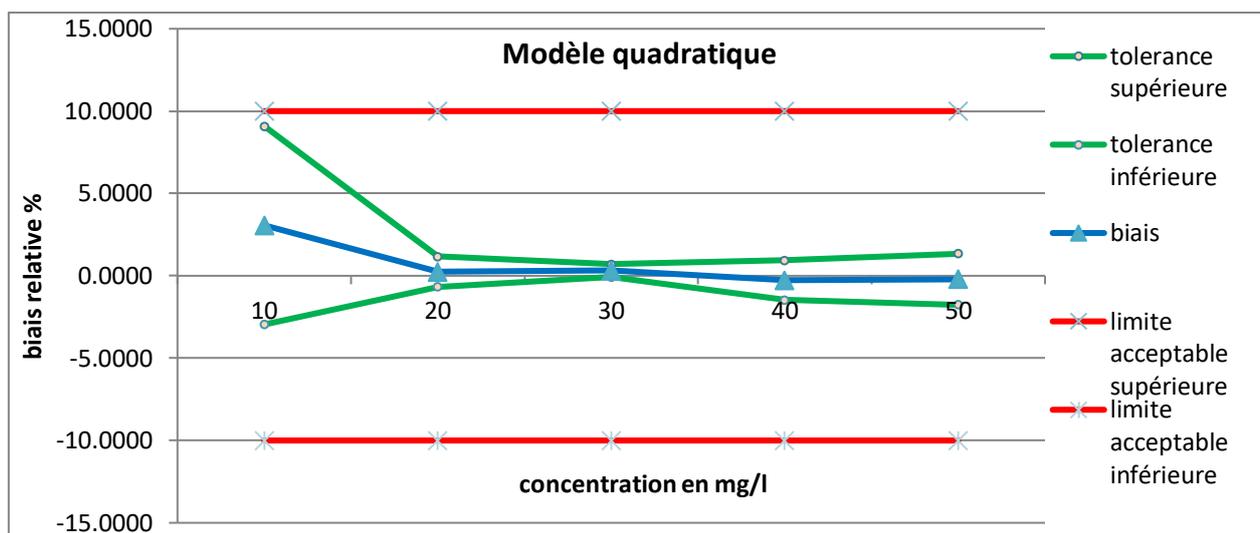


Figure 26 : Profil d'exactitude de la méthode du dosage du P₂O₅ dans l'acide produit par spectrophotomètre (modèle quadratique)

• **Interprétation.**

On observe que les limites de tolérance à 80% sont comprises entre les limites d'acceptabilité dans un domaine de validité qui s'étend de 10 mg/l à 50mg/l, la méthode est valide dans ce domaine, Par ailleurs on constate que la fidélité varie en fonction de la concentration puisque son coefficient de variation passe de 3.1729% à 0.85875%, d'autre part la justesse varie aussi puisque le biais de justesse varie de +3.065 % à -0.20%, cette remarque souligne l'intérêt de procéder aux calculs niveau par niveau.

11. Conclusion.

On peut donc conclure à la capacité de la méthode à quantifier exactement le P₂O₅ dans l'acide phosphorique produit dans le domaine de validité ainsi défini.

12. Evaluation de la robustesse par les plans d'expériences.

La robustesse d'une procédure analytique est la mesure de sa capacité à rester non affectée par des petites variations délibérées des conditions opératoires de la procédure. Elle fournit une indication sur la fiabilité durant l'usage normal d'une méthode analytique.

Bien que plusieurs plans expérimentaux soient décrits pour le test de robustesse des procédures analytiques, mais dans notre cas on va utiliser un plan factoriel complet pour étudier l'effet des 3 paramètres.

Un plan expérimental factoriel complet à deux niveaux a été élaboré pour 3 facteurs. Huit conditions expérimentales ont été ainsi générées avec 5 répétition dans le centre telles que présentées dans le tableau.

Tableau 15 : Matrice d'essai codée avec 5 répétition au centre.

A	B	C	% en P ₂ O ₅
-1	-1	-1	23,628205
1	-1	-1	23,690912
-1	1	-1	23,85823
1	1	-1	24,015206
-1	-1	1	24,082431
1	-1	1	24,002509
-1	1	1	24,428288
1	1	1	24,006688
0	0	0	24,222651
0	0	0	24,072275
0	0	0	24,140468
0	0	0	24,423561
0	0	0	24,547994

Tableau 16 : les niveaux des facteurs étudiés.

Facteurs	Bas	Haut	Unités	Continu
A : Temps de complexassions	15	30	Min	Oui
B : Volume de HCl	15	25	ml	Oui
C : Volume du vanadomolybdique	15	25	ml	Oui

Ecriture matricielle: $Y = X*a$ soit $a = X^{-1}*Y$

Pour déterminer l'intervalle de confiance, il est nécessaire de calculer l'incertitude de mesure. Une méthode courante consiste à réaliser plusieurs essais dans les conditions "au centre" du domaine. Si on fait l'hypothèse que cette incertitude est identique en tous points du domaine expérimental, on peut disposer alors de la valeur de l'écart-type s nécessaire.

Le choix du centre du domaine s'explique par le fait qu'il s'agit d'un point "moyen" par rapport aux autres essais du plan.

L'intervalle de confiance à 95% de tout coefficient est :

$$a_i \pm t_{(0,05 ; N-1)} * \sigma / \sqrt{N}$$

- ✓ σ est l'écart-type des mesures, autrement dit l'incertitude des mesures, l'écart-type est estimé à partir des réponses de 5 répétitions dans le centre.
- ✓ t est le coefficient de Student (valeur déterminée sur une table de Student) avec le nombre de degrés de liberté utilisés pour la détermination de σ .

Si l'intervalle de confiance contient la valeur zéro en déduit que le coefficient a_i n'est pas significativement différent de zéro. Il peut donc être assimilé à la valeur zéro.

Tableau 17 : Effets estimés pour Titre en P_2O_5 (%)

Facteur	Effet	Ecart-type	T-value	Intervalle de confiance	
				Min	Max
MOYENNE	23,9641	0,0703	340,8834		
A	-0,0352	0,0703	-0,5007	-0,2342	0,1638
B	0,113	0,0703	1,6074	-0,0860	0,3120
C	0,1659	0,0703	2,3599	-0,0331	0,3649
AB	-0,0309	0,0703	-0,4395	-0,2299	0,1681
AC	-0,0902	0,0703	-1,2831	-0,2892	0,1088
BC	-0,0255	0,0703	-0,3627	-0,2245	0,1735
ABC	-0,0545	0,0703	-0,7752	-0,2535	0,1445

L'équation du modèle sera :

$$\%P_2O_5 = 23.9641 - 0.0352 * X_A + 0.113 * X_B + 0.1659 * X_C - 0.0309 * X_A X_B - 0.0902 * X_A X_C - 0.0255 * X_B X_C - 0.0545 X_A X_B X_C$$

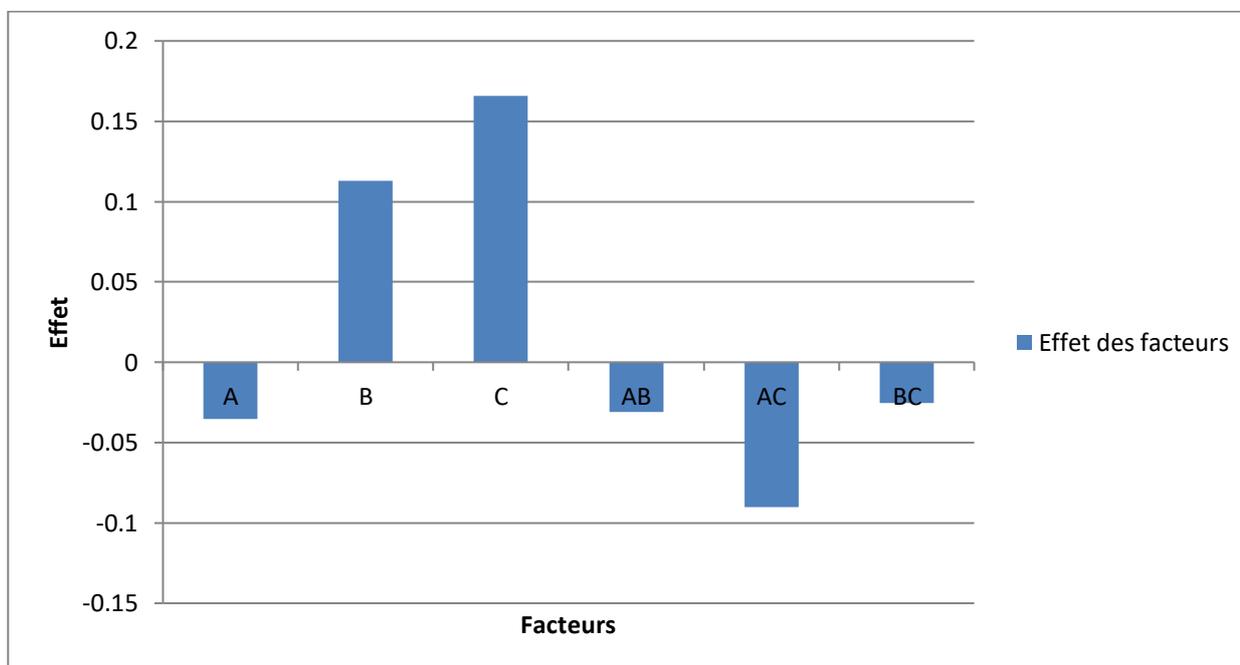


Figure 27 : Etude graphique des effets.

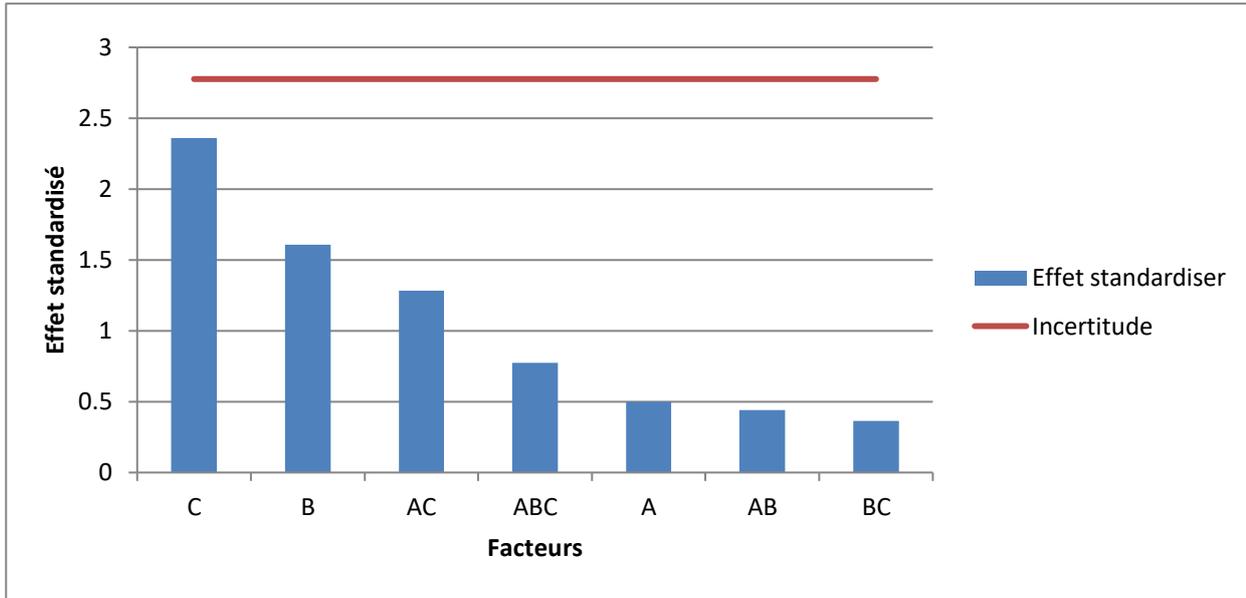


Figure 28 : Graphique de Pareto standardisé des effets (pour le titre en P_2O_5 avec un risque de 0,05)

D'après le graphique du Pareto on constate que les 3 paramètres et leurs interactions n'ont pas un effet significatif sur la teneur en P_2O_5 .

- **Conclusion de l'étude**

On peut déclarer donc à la capacité de la méthode à ne pas être affectée par des modifications de facteurs associés à la procédure.

Conclusion

Ce projet de fin d'étude au sein du groupe OCP à l'usine PMP m'a permis durant 4 mois de stage d'approfondir mes connaissances dans le procédé de fabrication de l'acide phosphorique au niveau de l'usine et de maîtriser les analyses effectuées au niveau du laboratoire .

Ce stage m'a permis aussi d'appliquer et intervenir toutes les pratiques et les apprentissages que j'avais eu étudiés.

En bref le diagnostic de l'unité attaque par la démarche PDCA permet de conclure que l'augmentation des pertes chimiques est due principalement à plusieurs paramètres à savoir :

La répartition des réactifs, la température du milieu réactionnel, le taux des sulfates libre, taux de solide et le titre du P_2O_5 de l'acide dans la bouillie.

D'après cette évaluation j'ai conclu que la fluctuation du taux de sulfates, le taux de solide, le titre du P_2O_5 dans l'acide perturbent la stabilité des pertes Syncristallisé et conduisent à une mauvaise cristallisation du gypse ce qui défavorise la stabilité des pertes en soluble eau.

On a aussi constaté d'après cette étude que le profil du phosphate influence effectivement les performances de l'unité attaque filtration.

Pour améliorer davantage le rendement chimique par la minimisation des pertes j'ai proposé avec une équipe formée par des agents OCP un plan d'action qui regroupe des actions correctives et préventives afin de stabiliser les pertes du P_2O_5 dans le gypse.

Et comme nous savons, chaque entreprise définit leur propre critère pour satisfaire les clients. Pour cela l'usine PMP utilise les services d'un laboratoire de chimie analytique en tant qu'élément essentiel pour s'assurer de la qualité de leurs produits et pour vérifier qu'ils ont les caractéristiques exigées.

Le rôle du laboratoire est d'effectuer des analyses chimiques parmi lesquelles le titre du P_2O_5 dans l'acide produit, dans le but d'obtenir des résultats qui seront utiles pour une prise de décision et pour vérifier que ces résultats soient valides et reflètent réellement l'état et la qualité du système analysé.

Pour évaluer la performance de cette méthode à fournir des résultats analytiques qui atteignent les spécifications définies à l'avance nous avons procédé avec un protocole de validation par l'approche de l'erreur totale à l'aide de laquelle j'ai démontré la capacité de cette méthode à quantifier exactement le P_2O_5 dans l'acide produit.

Ce qui concerne la robustesse nous avons démontré que cette méthode n'est pas affectée par des faibles changements des conditions opératoires.

Enfin, nous pouvons dire que, ce projet de fin d'étude a été une bonne occasion pour se familiariser avec la vie professionnelle, et aussi pour connaître les différents problèmes rencontrés au niveau industriel et au niveau du laboratoire, dans lesquels un chimiste qualitatif en chimométrie et analyse chimique peut intervenir et mettre en place des solutions pratiques.

Bibliographie

1. Feinberg M. (2000) **La validation des méthodes d'analyse. Le cahier des Techniques de l'Inra**, 44, 19-49.
2. THÈSE pour l'obtention du DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE
Validation analytique : application de la procédure SFSTP 2003-2006 au domaine de la phytothérapie
3. CHIMIE DU PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE 29%P2O5 (OCP).
4. Contrôle du procédé de la production d'acide phosphorique (PRAYON)
5. THESE Pour l'Obtention du Doctorat en Pharmacie **ETUDE COMPARATIVE DE LA VALIDATION D'UNE METHODE DE DOSAGE D'amlodipine besilate dans une spécialité pharmaceutique Par hplc/uv.**

Annexe

	Rendement chimique	Soluble eau	Syncristalisé	Inattaqué
jour 1	0,946642653	0,22	0,64	0,17
jour 2	0,945602923	0,19	0,63	0,21
jour 3	0,94657621	0,2	0,65	0,19
jour 4	0,946900824	0,21	0,63	0,2
jour 5	0,947221798	0,2	0,63	0,19
jour 6	0,946381998	0,21	0,65	0,18
jour 7	0,945793508	0,2	0,65	0,19
jour 8	0,946646525	0,19	0,68	0,14
jour 9	0,947830145	0,23	0,62	0,16
jour 10	0,944997144	0,22	0,68	0,17
jour 11	0,946424612	0,21	0,64	0,18
jour 12	0,947120498	0,22	0,63	0,17
jour 13	0,946965709	0,21	0,63	0,18
jour 14	0,944497416	0,23	0,66	0,18
jour 15	0,946255305	0,22	0,65	0,17
jour 16	0,948057337	0,18	0,63	0,19
jour 17	0,94606583	0,21	0,63	0,19
jour 18	0,946587674	0,2	0,65	0,18
jour 19	0,946717286	0,22	0,64	0,18
jour 20	0,948097052	0,19	0,64	0,17
jour 21	0,947382934	0,18	0,65	0,19
jour 22	0,947725742	0,18	0,63	0,2
jour 23	0,950972097	0,19	0,56	0,17
jour 24	0,946642514	0,19	0,65	0,18
jour 25	0,947201437	0,2	0,64	0,18
jour 26	0,947707476	0,2	0,63	0,18
jour 27	0,946211806	0,2	0,66	0,18
jour 28	0,947092244	0,2	0,64	0,19
jour 29	0,948600738	0,19	0,63	0,17
jour 30	0,946410724	0,19	0,65	0,19
jour 31	0,946586768	0,19	0,63	0,2
jour 32	0,946365289	0,21	0,64	0,18
jour 33	0,947632079	0,18	0,63	0,18
jour 34	0,949108612	0,19	0,61	0,17
jour 35	0,950365347	0,21	0,65	0,17
jour 36	0,946611246	0,2	0,62	0,18
jour 37	0,948525475	0,2	0,63	0,19
jour 38	0,94693223	0,2	0,62	0,19
jour 39	0,947442653	0,2	0,65	0,18
jour 40	0,947049021	0,22	0,63	0,17
jour 41	0,947105566	0,2	0,65	0,17
jour 42	0,947415372	0,21	0,62	0,18
jour 43	0,948570792	0,2	0,62	0,18
jour 44	0,948991175	0,2	0,63	0,17
jour 45	0,948630981	0,18	0,62	0,17
jour 46	0,949016299	0,19	0,64	0,17
jour 47	0,948205042	0,17	0,64	0,17
jour 48	0,94907307	0,19	0,65	0,16
jour 49	0,947811698	0,2	0,63	0,17
jour 50	0,948186948	0,22	0,61	0,17
jour 51	0,949050587	0,21	0,61	0,18
jour 52	0,948481061	0,22	0,61	0,17
jour 53	0,948825901	0,2	0,61	0,17
jour 54	0,94933807	0,21	0,6	0,16
jour 55	0,94950352	0,22	0,6	0,17
jour 56	0,949009945	0,21	0,62	0,17
jour 57	0,949075627	0,22	0,61	0,16
jour 58	0,94906278	0,21	0,6	0,17
jour 59	0,949591331	0,21	0,61	0,17
jour 60	0,949149817	0,19	0,63	0,16

Annexe 1 : les données des pertes et le rendement chimique durant les mois Novembre et Décembre.

perte Soluble Eau	perte Syncrystallisé	perte inataqué	TS dans la bouillie	densité de la Bouillie	sulfate libre	%en P2o5
0,24	0,6300	0,17	31,6	1501	33	26
0,25	0,6400	0,2	32,6	1502	32	27
0,21	0,6400	0,19	33,2	1501	33	26
0,21	0,6300	0,19	33,1	1503	29	26
0,21	0,6300	0,19	32,3	1500	29	26
0,22	0,6500	0,18	31,7	1502	31	25
0,24	0,6400	0,18	32,9	1505	31	26
0,21	0,6800	0,14	32,7	1500	30	26
0,24	0,6200	0,16	32,0	1501	31	26
0,24	0,6600	0,17	33,1	1506	30	26
0,23	0,6400	0,18	32,3	1502	28	26
0,23	0,6300	0,17	32,7	1508	29	27
0,22	0,6400	0,17	33,1	1503	32	26
0,22	0,6600	0,18	32,1	1506	28	26
0,23	0,6500	0,17	32,6	1504	31	27
0,2	0,6300	0,19	31,6	1497	31	25
0,24	0,6300	0,19	29,5	1492	28	25
0,21	0,6500	0,18	29,9	1487	29	25
0,21	0,6400	0,18	31,8	1495	32	25
0,2	0,6400	0,17	32,6	1493	31	26
0,19	0,6400	0,19	33,4	1495	28	24
0,2	0,6200	0,2	33,3	1500	26	25
0,2	0,6050	0,175	32,2	1488	30	25
0,226666667	0,6533	0,173333333	33,8	1506	29	26
0,206666667	0,6400	0,18	32,3	1501	29	25
0,206666667	0,6300	0,18	33,2	1505	33	25
0,206666667	0,6633	0,18	33,1	1508	27	25
0,2	0,6400	0,186666667	33,9	1508	28	26
0,196666667	0,6367	0,173333333	32,3	1490	34	25
0,216666667	0,6467	0,186666667	33,6	1504	26	25

Annexe 2 : donnée de certains paramètres durant le moins Décembre.

Modèle linéaire			Modèle quadratique		
Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3
10,58952	10,80934	9,98354	10,572	10,739	10,015
10,37118	10,32048	9,87383	10,354	10,254	9,904
10,48035	10,56491	9,92869	10,463	10,497	9,960
20,03275	20,04345	20,13165	20,001	19,973	20,173
20,08734	20,04345	20,07680	20,055	19,977	20,115
20,06004	20,04345	20,10422	20,028	19,975	20,144
30,18559	30,09234	30,06034	30,139	30,086	30,090
30,13100	30,20098	29,95063	30,085	30,201	29,975
30,15830	30,14666	30,00549	30,112	30,143	30,033
39,57424	40,03259	39,76961	39,516	40,156	39,766
39,79258	39,81532	40,26330	39,734	39,942	40,251
39,68341	39,92395	40,01646	39,625	40,049	40,009
49,56342	50,08148	50,13714	49,493	50,405	50,076
49,56832	49,91852	49,75315	49,482	50,247	49,687
49,56332	50,00000	49,94515	49,496	50,326	49,881

Annexe 3 : Les concentrations prédites pour chaque model.

$$RC = \frac{\text{masse P2O5 sortant}}{\text{masse P2O5 entrant}} * 100$$

Et puisque:

Masse (P₂O₅ sortant)=masse (P₂O₅ entrant) – masse des pertes en P₂O₅

Ainsi :

$$RC = \left(1 - \frac{\text{masse des pertes en P2O5}}{\text{masse P2O5 entrant}} \right) * 100$$

$$RC = \left(1 - \frac{\% \Sigma \text{P2O5 (gypse)} * \text{masse(gypse)}}{\% \text{P2O5(Phosphate)} * \text{masse (Phosphate)}} \right) * 100$$

D'autre part, on a:

Masse (CaO en Phosphate) =masse (CaO en gypse) +masse (CaO en acide 29%)

%CaO(Phosphate)*masse(Phosphate)=%CaO (gypse)*masse(gypse)+%CaO (acide 29%)*masse (acide 29%)

En général, la teneur en calcium de l'acide 29% est négligeable, on obtient donc :

$$\frac{\text{masse (gypse)}}{\text{masse(Phosphate)}} = \frac{\% \text{CaO(Phosphate)}}{\% \text{CaO (gypse)}}$$

Finalement, le rendement chimique est évalué à partir de la relation suivante :

$$RC = \left(1 - \frac{\% \text{P2O5(gypse)} * \% \text{CaO(Phosphate)}}{\% \text{P2O5(Phosphate)} * \% \text{CaO (gypse)}} \right) * 100$$

Annexe 4 : calcul du rendement chimique.

Le taux de solide de la bouillie : c'est la quantité de solide par rapport à la masse de bouillie

$$Ts = \frac{m(\text{gypse})}{m(\text{bouillie})}$$

Avec $m(\text{bouillie}) = m(\text{gypse}) + m(\text{acideproduit})$

$$V(\text{bouillie}) = V(\text{gypse}) + V(\text{acideproduit})$$

$$\frac{m(\text{bouillie})}{d(\text{bouillie})} = \frac{m(\text{gypse})}{d(\text{gypse})} + \frac{m(\text{acideproduit})}{d(\text{acideproduit})}$$

$$m(\text{acideproduit}) = m(\text{bouillie}) - m(\text{gypse})$$

$$\frac{m(\text{bouillie})}{d(\text{bouillie})} = \frac{m(\text{gypse})}{d(\text{gypse})} + \frac{m(\text{bouillie})}{d(\text{acideproduit})} - \frac{m(\text{gypse})}{d(\text{acideproduit})}$$

$$Ts = \frac{m(\text{gypse})}{m(\text{bouillie})} = \frac{\frac{1}{d(\text{bouillie})} - \frac{1}{d(\text{acideproduit})}}{\frac{1}{d(\text{gypse})} - \frac{1}{d(\text{acideproduit})}}$$

$$Ts = \frac{\frac{d(\text{acideproduit}) - d(\text{bouillie})}{d(\text{acideproduit}) \times d(\text{bouillie})}}{\frac{d(\text{acideproduit}) - d(\text{gypse})}{d(\text{acideproduit}) \times d(\text{gypse})}}$$

Alors le taux de solide est défini par la formule:

$$Ts = \frac{d(\text{gypse})}{d(\text{bouillie})} \times \frac{d(\text{acideproduit}) - d(\text{bouillie})}{d(\text{acideproduit}) - d(\text{gypse})}$$

Annexe 5 : calcul du taux de solide dans la bouillie