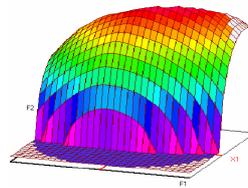




Année Universitaire : 2013-2014



**Master Sciences et Techniques CAC Agiq**  
**Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle  
de la qualité**

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

**Développement et validation d'une méthode de lixiviation  
séquentielle du minerai du cuivre**

**Présenté par:**

**BELQAID Meryem**

**Encadré par:**

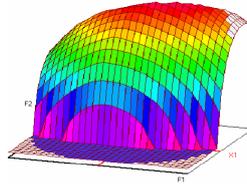
- |                   |                 |
|-------------------|-----------------|
| - Mr AZNAG Badr   | REMINEX-MANAGEM |
| - Mr Pr A.BENTAMA | FST Fès         |

**Soutenu Le 16 Juin 2014 devant le jury composé de:**

- Pr A. BEN-TAMA
- Pr H. CHTIOUI
- Pr A. LHASSANI



**Stage effectué à : Centre de recherche REMINEX de MANAGEM**



**Master ST CAC Agiq**

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

**BELQAID Meryem:**

**Année Universitaire : 2013/2014**

**Titre: Développement et validation d'une méthode de lixiviation séquentielle de cuivre**

### **Résumé**

Ce travail est dédié au développement et validation d'une méthode de lixiviation séquentielle du minerai du cuivre, qui est une méthode analytique permettant la définition quantitative des espèces minéralogique du cuivre, On développe un protocole constitué de quatre attaques successives pour atteindre la minéralogie de l'échantillon. On étudie la fiabilité de ce protocole par l'application des critères d'exactitude (justesse et fidélité). Ensuite, on réalise une mise en place d'une nouvelle réglementation de classification des réactifs chimiques selon la directive CLP (CE) n°1272/2008 au centre de recherches REMINEX, pour s'assurer de la santé et la sécurité de travail des employées.

**Mots clés: lixiviation séquentielle, justesse, fidélité, OHSAS 18001, classification des réactifs, Cuivre**



## DÉDICACE

*En témoignage et de respect, je dédie ce modeste travail :*

*↪ A mes parents pour leurs grands sacrifices,*

*↪ A ceux, qui m'ont soutenu, conseillé avec  
patience et qui m'ont orienté vers la bonne voie,*

*↪ A mes amis pour leurs soutiens,*

*↪ A tous les professeurs du Master CAC agiq.*



## REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes sentiments les plus distingués et respectueux à Monsieur BOUSSTA, Directeur du Centre de recherche REMINEX.*

*Je remercie également mon responsable de stage Monsieur AZNAG BADER qui a dirigé ce travail avec beaucoup de rigueur, de bienveillance et de patience et qui m'a apporté constamment son appui moral. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse considération et de ma profonde reconnaissance pour tous les efforts qu'il a déployés pour la réalisation de ce travail.*

*Ma gratitude va aussi à mon encadrant de stage Monsieur BENTAMA Abdesslam, qui m'a accompagné, avec ses conseils et ses suggestions qui m'ont beaucoup servi dans la réalisation de ce travail.*

*Je remercie Monsieur M.ELHADJMI ; chef de filière de Master technique Chimie et Analyse Chimique (aqiq) pour son accompagnement durant cette formation.*

*Je tiens également à remercier vivement les membres du jury Monsieur H.CHTIOUI et A.HASSANI, en guise de reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont apporté à mon sujet de stage.*

*En fin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de mon stage.*



## ABREVIATIONS

|                        |   |   |
|------------------------|---|---|
| <b>HNO<sub>3</sub></b> | : | Acide nitrique concentré  |
| <b>HCl</b>             | : | Acide chlorhydrique à 20%.  |
| <b>AGM</b>             | : | Akka Gold Mining.   |
| <b>CMG</b>             | : | Compagnie Minière de Guemassa.  |
| <b>CTT</b>             | : | Compagnie Tifnout Tiranimine.   |
| <b>R &amp; D</b>       | : | Recherche et Développement.   |
| <b>SAMINE</b>          | : | Société Anonyme d'Entreprises Minières.                                 |
| <b>SMI</b>             | : | Société Métallurgique d'Imiter.   |
| <b>DRX</b>             | : | Diffraction des Rayons X  |
| <b>ONA</b>             | : | Omnium Nord-Africain  |
| <b>ONU</b>             | : | Organisation des Nations Unies  |
| <b>SMSST</b>           | : | système de gestion de la santé et de la sécurité au travail             |
| <b>SAA</b>             | : | Spectrométrie d'absorption atomique                                     |
| <b>REACH</b>           | : | Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of<br>Chemicals |
| <b>CLP</b>             | : | Classification, Labelling, Packaging                                    |
| <b>FDS</b>             | : | fiche de donnée de sécurité   |
| <b>SGH</b>             | : | système de généralisation harmonisé                                     |
| <b>ISO</b>             | : | international standard organisation                                     |
| <b>ICP</b>             | : | Inductif à couplage Plasma  |
| <b>CPC</b>             | : | caractérisation physico-chimique  |



## Introduction Générale:

Le Cuivre n'est présent dans l'écorce terrestre qu'à la concentration moyenne de 55 parties par millions, il n'existe plus dans la nature à l'état natif, comme dans l'antiquité. Il se présente sous forme de sels, ces derniers, sont mélangés aux stériles et quelquefois à d'autres métaux, dont certains peuvent être plus rares que le cuivre, à titre d'exemple l'or et l'argent.

À la surface du globe, les minerais de cuivre se présentent généralement sous 2 formes des minerais sulfurés ou des minerais oxydés, cette différenciation définit le processus à suivre pour l'obtention du cuivre pur une pré-analyse pour détecter les espèces de cuivre présent dans les minerais vue que l'analyse par Diffraction des rayons X (DRX) est limitée ainsi que la préparation d'échantillons et l'équipement sont coûteux. Pour ces raisons, le procédé de lixiviation séquentielle ou « diagnostic leaching » est présenté pour caractériser avec précision la minéralogie de cuivre possible d'un échantillon.

L'étape suivante est consacrée au développement du protocole de lixiviation séquentielle poursuivie d'une étude de la validation de cet protocole appliqué sur le minerai de cuivre par appareil de spectrométrie d'absorption atomique dans les quatre matrices ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HCl}$ ). L'étude de validation de la présente méthode est appliqué sur deux échantillons représentatifs, la première est certifiée par le Centre de recherche, autrement dit un échantillon issu de la mine de AKKA, quant au deuxième, est reconstitué de plusieurs phases de Cuivre présents dans la nature.

Le dernier chapitre est dédié à la classification des réactifs dangereux selon la nouvelle réglementation de la spécification OHSAS 18001 qui vise à améliorer la performance des organismes en matière de santé et de sécurité au travail, en leur proposant des orientations sur la manière dont ce domaine peut être intégré à la gestion des dangers au sein des laboratoires.



## Présentation de la Société

### Le Groupe SNI :

La Société Nationale d'Investissement (SNI) est une holding d'investissement marocaine privée créée en 1966, contrôlée par la famille royale marocaine, la réorganisation de SNI et du groupe ONA était le 25 mars 2010, les Conseils d'administration de SNI et ONA ont décidé de procéder à une réorganisation visant la création d'un holding d'investissement unique sous le nom de SNI. Ce dernier participe dans différents domaines, dont celui minier en fait partie avec une participation de 80%.

### Groupe MANAGEM, filiale de SNI :

Managem est un groupe minier et hydrométallurgique; est le groupe marocain opérant dans l'exploitation minière et industrielle. Fort de plus de 80 ans d'expériences, le groupe opère au Maroc et en Afrique dans l'exploitation de divers métaux notamment les métaux de base [1].

Managem produit et commercialise le cobalt, les métaux de base et les dérivés métalliques. Le holding minier, Managem compte cinq sociétés d'exploitation et l'hydrométallurgie au Maroc : CTT - mine de **Bouazzers** spécialisée dans l'extraction de l'or. Dans une optique de recherche, de développement et de valorisation, Managem a également créé:

- Reminex : spécialisée dans l'ingénierie, la recherche et l'exploitation ;
- Techsub: spécialisée dans la production du cobalt ;
- SMI - mine d'**Imiter** : spécialisée dans la production de lingots d'argent ;
- Samine - mine de el **Hammam** : spécialisée dans la production de la fluorine ;
- CMG - mine de **Guemassa**: spécialisée dans la production du zinc, du plomb et du cuivre
- AGM - mine de Akka : s'intéresse à les sondages et les travaux souterrains.



En aval de l'extraction, Managem investit depuis 1996 dans l'hydrométallurgie, un nouveau métier à forte valeur ajoutée.

- Opérations au Maroc : Présence dans plusieurs villes: Tata, Ouarzazate, Marrakech.
- Projets en Afrique : Gabon, Soudan et Congo. Dans une optique de Recherche & Développement et de valorisation,
- REMINEX :

Créée en 1985, REMINEX s'occupe de l'exploration géologique, de l'ingénierie, de la recherche et du développement de la branche mine du groupe MANAGEM. Elle regroupe une équipe pluridisciplinaire d'ingénieurs, de cadre chercheurs et de techniciens. Ses multiples compétences humaines mènent des études de valorisation des produits miniers, de mise au point de procédés, d'analyses et de caractérisation. Le centre de recherche REMINEX regroupe plusieurs laboratoires et pilotes de recherche équipés de moyens et matériels scientifiques très sophistiqués lui permettant d'être un pôle technologique et scientifique de premier choix.

Le contrôle de qualité reste une étape incontournable pour l'ensemble des prestations du centre de recherche dans ce cadre. Aussi il est :

- Certifié ISO 9001, ISO 18001 et ISO 14001;
- Accrédité NF-EN ISO/CEI 17025 selon deux programmes : 100-1 pour les analyses physico-chimiques des eaux et 29-2 pour l'analyse des métaux ferreux et non ferreux.

Pour assurer les performances et le développement de ces deux programmes, MANAGEM s'appuie sur ses entreprises de services spécialisées dans l'exploration, la recherche & développement, l'ingénierie, les sondages et les travaux miniers. Le groupe MANAGEM opère à travers ses filiales réparties sur l'ensemble du territoire national.

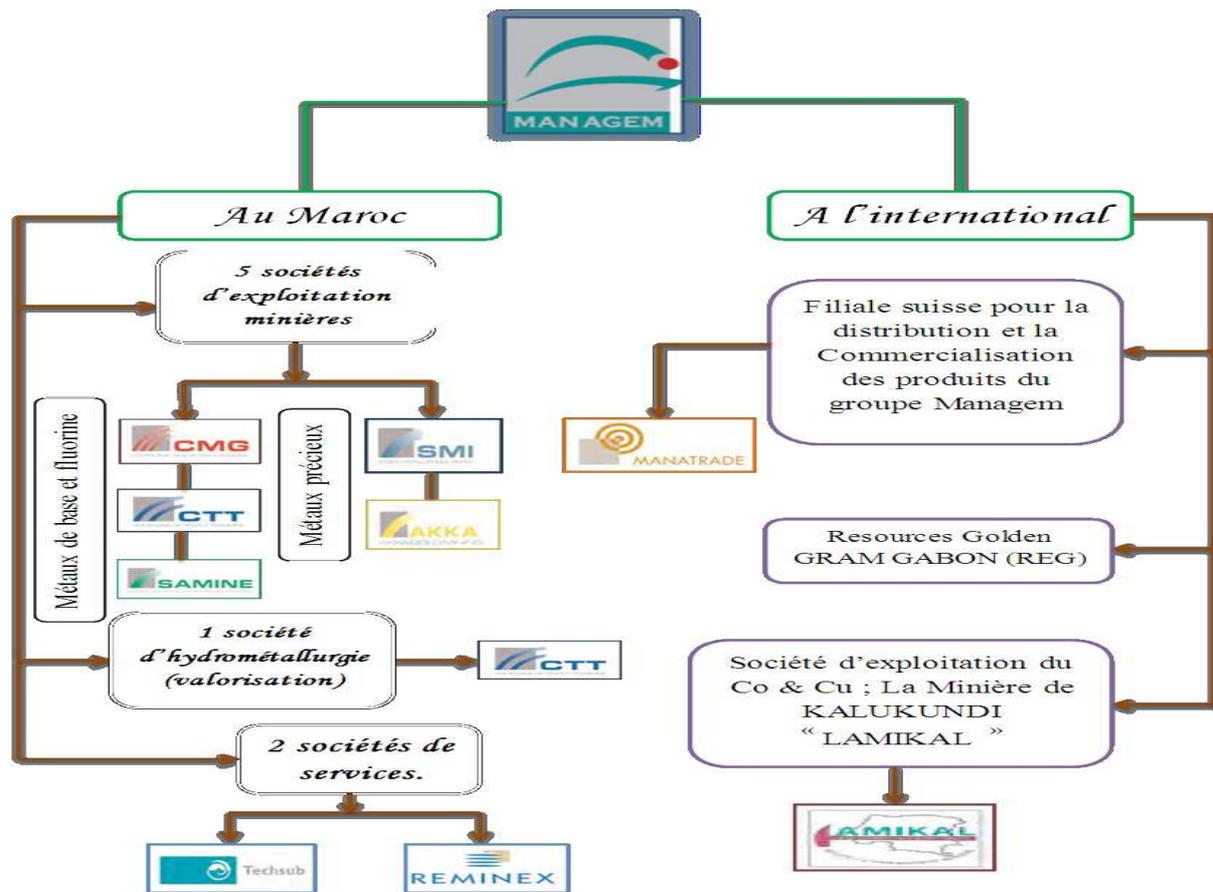


Figure 1 : Répartition des filiales des MANAGEM national et international

Au niveau international, le groupe MANAGEM opère à travers les filiales suivantes :

- Ressource Golden Gram Gabon pour la production de l'or.
- MANATRADE AG, implantée en Suisse, pour la commercialisation des produits des filiales du groupe.
- LAMIKAL, (La Minière de Kalukundi) pour l'exploitation du cobalt et du cuivre en République Démocratique du Congo (RDC). Riche par son expérience, son expertise et par ses 22 années d'activités, le centre de recherche REMINEX est un réel fleuron de la recherche et du développement des procédés dans le traitement des minerais, dans l'hydrométallurgie, dans la chimie fine et dans l'environnement [1].

REMINEX est chargé des missions suivantes:

- Développer de nouveaux procédés pour les mines;
- Fournir un appui technique aux usines de traitement;



- Effectuer des analyses chimiques et minéralogiques pour les exploitations et la recherche;
- Coordonner les travaux environnementaux et de recherche d'eau pour l'ensemble de ses filiales.

Le centre est situé à la mine de GuemassaEl-Hajar, proche de Marrakech. Il est organisé de plusieurs sections : recherche, analyse, caractérisation minéralogique et environnement.

La figure 2 regroupe les laboratoires constituant les deux départements du centre.

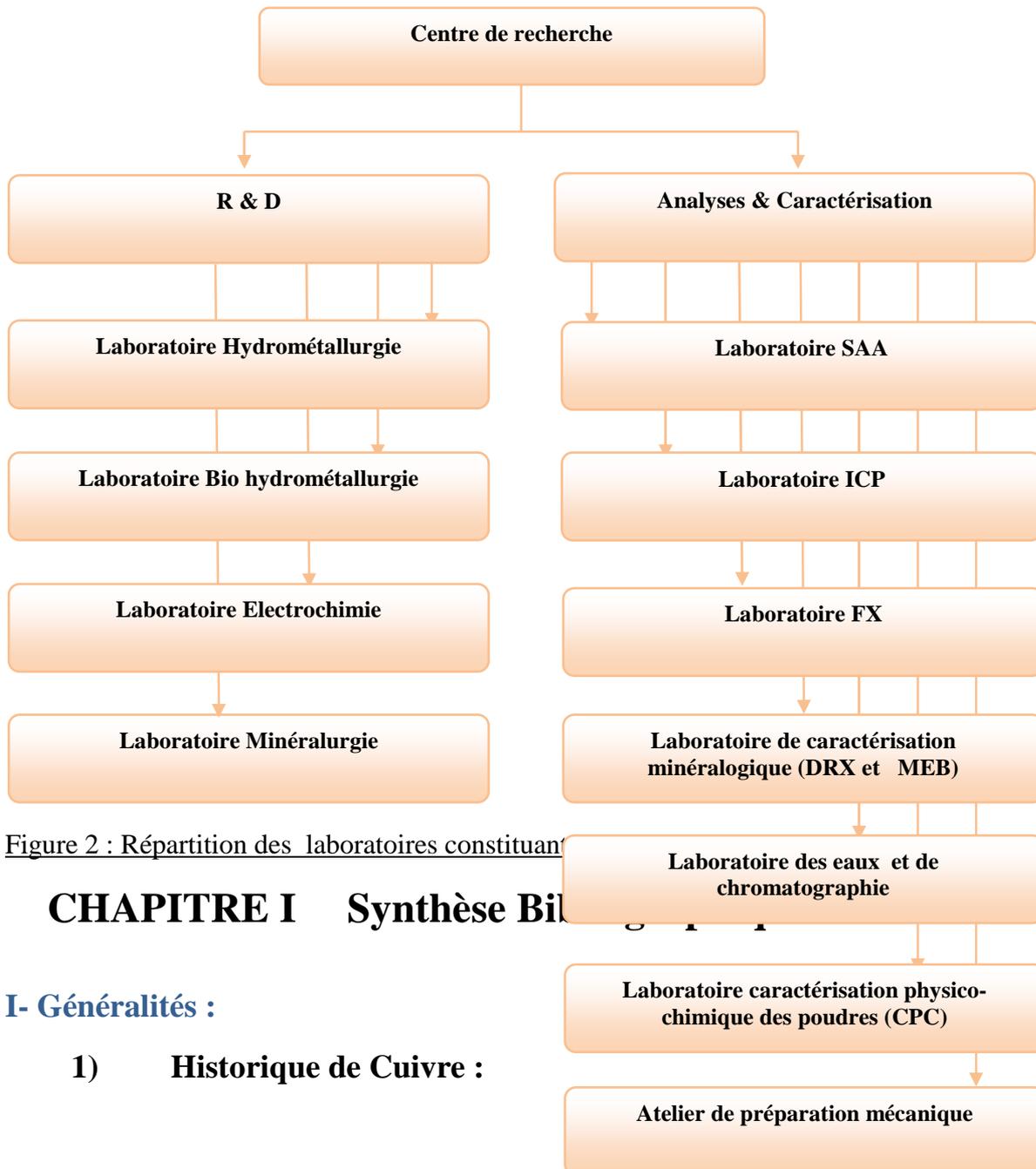


Figure 2 : Répartition des laboratoires constituant

## CHAPITRE I Synthèse Bil

### I- Généralités :

#### 1) Historique de Cuivre :



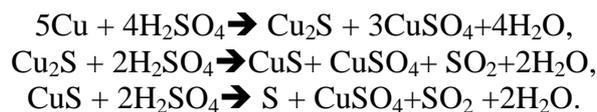
Le cuivre est l'un des plus répandus dans la nature. Les observations spectroscopiques de Hutchins (3) ont montré qu'il s'en trouve dans le soleil, ainsi que dans les aérolithes, où Cohen(4) : en a signalé jusqu'à 0.3%. Selon Dieulafait (5), ce métal se trouve disséminé dans les roches primitives et dans les alluvions dans qui proviennent de leur désagrégation, des traces de cuivre ont été signalées aussi dans les plantes et les organismes animaux, par exemple dans le sang des crustacés ; il s'y comporte comme le fer de l'hémoglobine [2].

Le cuivre a une exceptionnelle ductilité, une excellente usinabilité, et une forte résistance à la corrosion ce qui le rend en fait un métal demi-noble. Ses alliages communs, en particulier en laiton et bronze, sont d'une grande importance pratique[3].

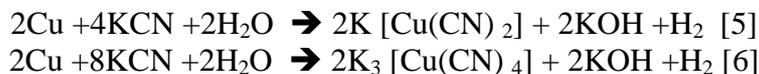
## 2) Propriété Chimique :

Le cuivre n'est pas l'un des métaux les plus altérables. Toutefois, de nombreux réactifs l'attaquent assez facilement. Lorsqu'on élève progressivement la température, en présence de l'air, l'oxydation se manifeste vers 100°-130°, rappelons que l'oxydation est conforme à la formule :  $w^2 = kt$ , ou  $w$  est la quantité d'oxygène absorbée par unité de surface;  $t$  désigne le temps ; et  $k$  le coefficient de vitesse d'oxydation à la température constante, cette vitesse est la même dans l'air et dans l'oxygène pur[4].

A l'abri de l'air, l'acide sulfurique dilué ne produit aucune réaction. En présence de l'oxygène, le métal est dissous lentement avec production d'un peu d'eau oxygénée, avec une augmentation de temps agitation il y a un accroissement de dissolution de cuivre.



Les solutions de cyanures alcalins dissolvent le cuivre, même à l'abri de l'oxygène, et l'on observe un dégagement d'hydrogène. Les réactions seraient les suivantes :



## 3) Propriété Minéralogique : [7]

Les minerais sulfurés ont une origine géologique profonde et proviennent de la cristallisation à l'abri de l'air de composés sulfurés de cuivre et d'autres métaux.

Les minerais oxydés sont des carbonates complexes ayant subi une oxydation par l'eau et l'air au cours des âges.

Tableau 1: minéralogie de cuivre la plus répondue[8]



| Mineral       | Formule  | Cuivre    | Densité ,g/cm <sup>3</sup> |
|---------------|--|-----------|----------------------------|
| Copper native | Cu   | <=99.92   | 8.9                        |
| Chalcocite    | Cu <sub>2</sub> S  | 79.9      | 5.5-5.8                    |
| Chalcopyrite  | CuFeS <sub>2</sub>   | 34.6      | 4.1-4.3                    |
| Bornite       | Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> /Cu <sub>3</sub> FeS <sub>3</sub> | 55.5/69.7 | 4.9-5.3                    |
| Cuprite       | Cu <sub>2</sub> O  | 88.8      | 6.15                       |
| Malachite     | CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>                             | 79.9      | 6.4                        |
| Azurite       | 2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>                            | 57.5      | 4                          |

#### 4) Description de phase minéralogique de cuivre : [9]

**Azurite** : Des cristaux d'un bleu vif à bleu nuit magnifique, l'azurite est connue dans presque tous les gîtes contenant du cuivre, mais ceux ayant livré en abondance des échantillons esthétiques et de dimensions importantes sont peu nombreux.

**Chalcopyrite** : un sulfure de fer et de cuivre qui se forme dans les gisements de cuivre, les filons hydrothermaux de haute température et dans certaines roches magmatiques hypo-volcanique. Elle est régulièrement associée à d'autres sulfures et à des minéraux de cuivre. Les cristaux de chalcopyrite sont de couleur jaune laiton à jaune-verdâtre, il existe de très nombreux gisements car elle constitue la principale source de cuivre. La chalcopyrite est aussi nommée "l'or des fous" à cause de sa couleur qui est proche de l'or.

**Cuivrenatif** : est l'un des rares métaux qui se trouvent à l'état natif dans la nature. Il peut également se former par précipitation à la base des zones oxydées des gisements de cuivre, là où la nappe phréatique stagne. Il est associé à d'autres minéraux tels que la cuprite, la bornite ou encore les carbonates de cuivre (malachite, azurite) qui se forment à partir de l'oxydation de ce cuivre. Il devient verdâtre sous l'effet de l'oxydation.

**Chalcosine** : cuivre (I) sulfure (Cu<sub>2</sub>S), est une importante cuivre minéral. Elle est opaque, est de couleur gris foncée à noir avec un aspect métallique brillant. Elle est également souvent trouvée dans des roches sédimentaires. Il a été exploité pendant des siècles et est l'un des minerais de cuivre les plus rentables. Les raisons de ceci est sa teneur élevée en cuivre et de la facilité avec laquelle le cuivre peut être séparé de soufre.



## Mode de lixiviation séquentielle du cuivre :

### 1)- Problématique et définitions:

Les analyses minéralogiques des minerais de cuivre ont certaines complications. La DRXa des limites techniques ainsi que la préparation et l'équipement de l'échantillon coûteux. En variante, Parkinson et Bhappu (1995) ont proposé un procédé de lixiviation pour caractériser avec précision la minéralogie du cuivre dans un échantillon. Cette méthode est actuellement utilisée dans les opérations de lixiviation en tas commerciaux pour déterminer leur éventuelle minéralogie. Bien que le lessivage séquentiel ne soit pas totalement fiable, selon Baum (1999), il est peu probable qu'une série de lixivants fournira une spéciation sélective de cuivre. Selon Iasillo et Schlitt (1999), l'analyse séquentielle de lixiviation est la meilleure approche pour quantifier les oxydes de cuivre, des sulfures de cuivre primaires et secondaires lorsqu'elle est effectuée de manière séquentielle. Tableau 2 exprime la solubilité de plusieurs espèces de cuivre à la température ambiante. On peut remarquer que tous les oxydes sont facilement solubles dans des solutions d'acide sulfurique. Sulfures de cuivre primaires et secondaires sont partiellement solubles dans l'acide. Selon Iasillo et Schlitt (1999), l'analyse séquentielle de lixiviation est le meilleur [10].



**Tableau 2 : Dissolution de divers minéraux de cuivre dans les solutions de cyanure et d'acide sulfurique (adapté de Parkinson et Bhappu 1995)**

| Mineral                   | Composition                                  | Approximate Dissolution in Sulfuric Acid Solution | Approximate Disolution Sodium Cyanide Solution |
|---------------------------|--|---|--|
| <b>Oxides</b>             |  |   |  |
| Atacamite                 | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$          | 100   | 100  |
| Azurite                   | $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$       | 100   | 100  |
| Cuprite                   | $\text{Cu}_2\text{O}$                        | 70  | 100  |
| Chrysocolla               | $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   | 100   | 45   |
| Malachite                 | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 100   | 100  |
| Native copper             | Cu   | 5   | 100  |
| Tenorite                  | CuO  | 10  | 100  |
| <b>Secondary Sulfides</b> |  |   |  |
| Chalcocite                | $\text{Cu}_2\text{S}$                        | 3   | 100  |
| Covellite                 | CuS  | 5   | 100  |
| <b>Primary Sulfides</b>   |  |   |  |
| Bornite                   | $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$                    | 2   | 100  |
| Chalcopyrite              | $\text{CuFeS}_2$                             | 2   | 7  |

## 2)- Lixiviation séquentielle du cuivre : [10]

La méthode d'analyse du cuivre séquentielle est une technique particulièrement utile pour la définition semi-quantitative de la formation géologique, minéralogique, et les types et les zonages métallurgiques communément associées aux gisements de cuivre. La méthode est basée sur le comportement de dissolution partielle des phases de cuivres. Les résultats des analyses séquentielles de l'échantillon obtenues par une attaque d'acide acétique, d'acide sulfurique suivi par le cyanure de sodium, puis le résidu doit subir une attaque triple acide ( $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{HClO}_4$ ), les teneurs séquentielles calculées par rapport aux analyses totales conventionnelles du cuivre peuvent déterminer les quantités des espèces dans les minéraux.

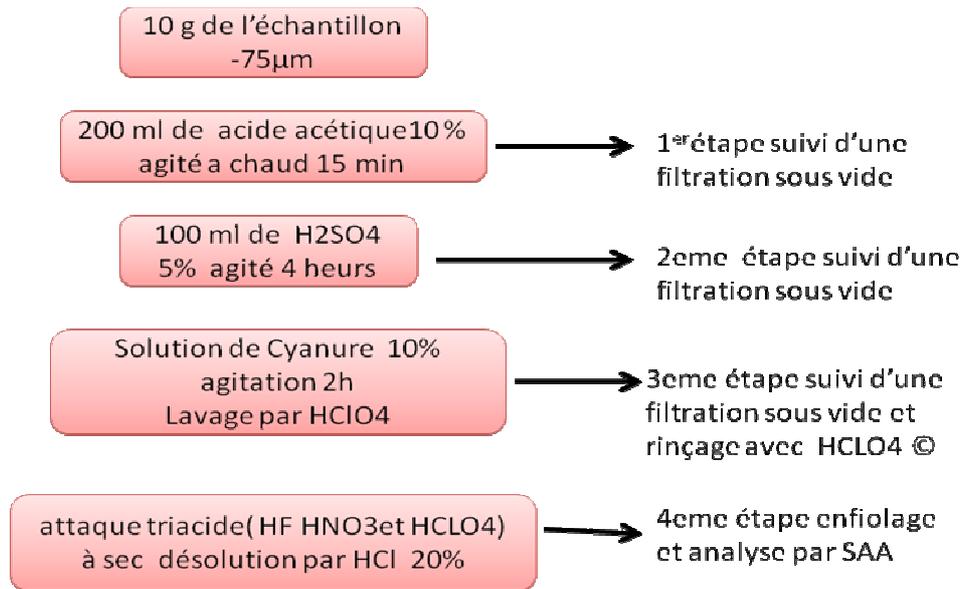


Figure 3 : Schéma représentant le protocole de lixiviation séquentielle de cuivre

Pour déterminer la distribution probable de cuivre dans l'échantillon à partir de lixiviation séquentielle, il n'y a pas d'interférences connues de cette méthode[11].

## Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse :

**Objectifs :** Avoir une méthode juste (sans biais) et connaître sa fidélité (répétabilité, reproductibilité).

La norme ISO/CEI 17025 définit la validation comme étant " La confirmation par examen et fourniture de preuves réelles que les exigences particulières d'un usage projeté donné sont remplies " La validation dépend du cadre que l'on se donne (des critères) et se fait toujours en fonction de celui-ci. Par exemple :

- Valider un protocole de production : on vérifie que les étapes d'un protocole sont bien effectuées lors de la production d'un objet.
- Valider un travail : on vérifie la cohérence du travail, on regarde s'il ne comporte pas d'erreurs, d'oublis, etc.



## Notions statistique et critère de validation du protocole de lixiviation séquentielle du cuivre :

### Notions Statistiques :

#### ↳ La moyenne :

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

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

#### ↳ La variance

La moyenne des carrés des écarts  $S^2$  est la quantité qui calcule la variance :

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

#### ↳ L'Ecart type :

Ecart type de l'échantillon, qui représente la dispersion des valeurs  $X_i$  autour de leur moyenne.

C'est une mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n - 1}}$$

Comme on a indiqué au niveau de la définition du mot validation, c'est une étape qui sert à suivre un ensemble d'opérations et processus afin de répondre à des critères dont l'objectif est de déterminer la fiabilité et l'efficacité de protocole proposé.



## Définitions des critères de validation :

### 2.1 Justesse (NF ISO 5725-1) :

Etroitesse d'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série des résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

Matériau de référence certifié : Matériau ou substance de référence dont la matrice est proche du domaine d'application de la méthode d'analyse et dont la valeur de référence se trouve dans la gamme des teneurs à mesurer, accompagné d'un certificat, dont une (ou plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) a une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimés et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué.

Pour évaluer la justesse on applique un test de Student;

La statistique à calculer est :

$$T = \frac{\bar{y} - m}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

Avec  $\bar{y}$  : la moyenne des mesures  
 $m$  : la valeur certifiée.  
 $s$  : l'écart type des mesures  
 $n$  : le nombre de mesures.

La méthode est dite juste, si la valeur calculée se trouve dans la table de Student.

### 2.2 Fidélité (NF ISO 5725-1) :

Etroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées :

La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée.

- La mesure de fidélité est exprimée en termes d'infidélité, elle est calculée à partir de l'écart type des résultats d'essai. Une fidélité moindre est reflétée par un plus grand écart type.

On a l'habitude d'illustrer les notions de justesse et de fidélité par l'exemple d'un tir sur cible, représenté ici sur la **figure 4**.

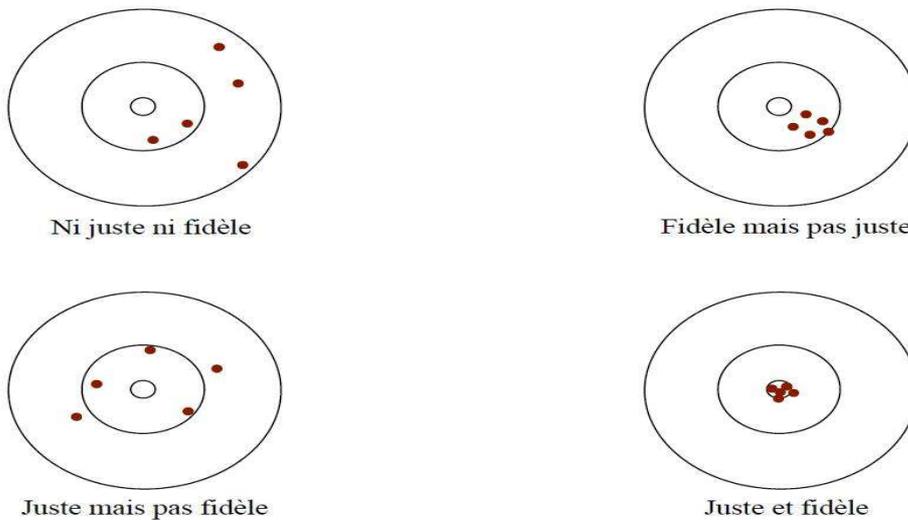


Figure 4 : notions de justesse et de fidélité [12]

### Conditions de Répétabilité (NF ISO 5725-1)

Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur les individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

Autrement dit la répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire, exécuté par le même opérateur, en utilisant le même appareil, et dans un court intervalle du temps.

### Reproductibilité

La reproductibilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans des laboratoires différents et dans les conditions suivantes : analyste différent, appareil différent, jour différent ou même jour

### **Pour évaluer la fidélité d'une méthode on procède comme suit :**

On demande à chaque opérateur de nous réaliser le même nombre de répétitions sur l'échantillon sujet d'étude de lixiviation séquentielle.

On calcul l'écart type de répétabilité pour chaque opérateur :

$$s_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_j)^2}{n-1}}$$

Avec  $1 \leq i \leq n$  : nombre de mesure par opérateur  
 $1 \leq j \leq p$  : nombre d'opérateur  
 $S_j$  : écart type pour la série de mesure effectuée par l'opérateur j



On applique le test de Cochran (voir rappels statistiques) ; Si ce test conduit à conclure que la différence entre les écarts types ne sont pas significatifs, et alors l'écart type de répétabilité est estimé :

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p s_j^2}{p}}$$

L'écart type de reproductibilité est calculé comme suit :

D'abord on calcule la variance entre les moyennes :

$$s^2(\bar{y}_j) = s_L^2 + \frac{s_r^2}{n}$$

On se sert de cette variance pour calculer la variance indépendante  $s_L^2$ .

La variance de reproductibilité est calculée par la formule suivante :

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$

Les différentes formules nous permettent de tirer l'écart type de reproductibilité :

$$s_R = \sqrt{s^2(\bar{y}_j) + s_r^2 \cdot \frac{n-1}{n}}$$

Pour décider de la fidélité de la méthode on applique un test de Fisher (voir rappels statistiques) sur l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité

### 3) Tests statistiques :

#### 3.1 Test d'homogénéité des variances :

Le test de Cochran permet de vérifier (à un risque choisi) l'homogénéité des variances des valeurs individuelles, c'est-à-dire de vérifier que ces variances sont peu différentes entre elles. Le test de Cochran consiste à comparer le critère de Cochran de ces variances avec celui lu sur la table correspondante à un risque 5%. Soit un ensemble de P variances, toutes calculées à partir du même nombre n de résultats, Le critère de Cochran est :

$$C = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^P S_i^2}$$

$S_i^2$  : Variance calculée à partir de n résultats sur le même i

$S^2_{max}$  : Variance maximal de l'ensemble des variances

Le critère de Cochran ne teste que la plus forte valeur d'un ensemble de variances (ou ses écart types associés), c'est donc un test unilatéral de valeur aberrante.

Le test de Cochran correspond à vérifier l'inégalité suivante :  $C < C(n,p)$  qui est lue sur la table de Cochran (Voir annexe) en fonction du risque  $\alpha=5\%$  du nombre de répétitions (n) et du nombre de groupe p.



### 3.2 Test de Grubbs :

C'est une méthode simple qui permet de savoir si une donnée – soupçonnée d'être écartée par rapport aux autres de données de la série de mesures- mérite le rejet ou la conservation.

Dans ce test la valeur de G est calculée et comparée à des valeurs G théoriques relatives à un certain degré de confiance.

- Si Gcal est plus grande que Gth, la valeur suspecte est rejetée.
- Si par contre Gcal est inférieure à Gth alors cette valeur sera conservée

Gcal est calculée à partir de la relation :

Avec :

$\bar{X}$  : La moyenne.

$X_i$  : la valeur de l'essai i.

$\sigma$  : écart type.

$$G_{cal} = \frac{|\bar{X} - X_i|}{\sigma}$$

Les valeurs de Gth relatives aux degrés de confiance de 95% et 99% sont présentées au tableau des valeurs critiques(annexe).

### 3.3 Test d'adéquation à une loi normale (test de Shapiro & Wilk) [1] :

La normalité d'une distribution est un critère important dans la validation des méthodes d'analyses, elle permet de garantir que les observations sont bien dispersées autour de la moyenne, Pour décider de la normalité d'une distribution on applique des tests d'adéquation à la loi normale, par exemple, le test de Shapiro & Wilk (voir rappels statistiques).

#### ❖ Principe

Le test de Shapiro & Wilk (applicable à des échantillons de taille  $n \leq 42$ ) consiste à vérifier que les segments joignant les points symétriques par rapport à la médiane ont des pentes sensiblement égales à celles de la droite d'ajustement du nuage total des **n** points.

La statistique calculée est : 
$$W_{OBS} = \frac{\left( \sum_{j=1}^p a_j d_j \right)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Avec  $d_j$  est la différence entre les points symétriques :

$$d_1 = y_n - y_1$$

$$d_2 = y_{n-1} - y_2$$



$$d_i = y_{n-i+1} - y_i$$

Les coefficients  $a_j$  sont donnés par la table de Shapiro & Wilk.

❖ **Règle de décision**

Si  $W_{CRIT} > W_{OBS}$  ( $W_{CRIT}$  lu dans la table de Shapiro & Wilk) on conclut que la distribution est normale.

Ou bien on calcul la confiance en l'hypothèse  $H_1$ .

3.4 Test de Student de Comparaison des moyennes :

$H_0$  : les deux moyennes sont de même ordre de grandeur

$H_1$  : les moyennes sont significativement différentes.

$$T_{obs} = \frac{|\bar{Y}_1 - \bar{Y}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

➤ si  $T_{obs} < T_{crit}$  : les deux moyennes n'est pas significativement différente donc on accepte  $H_0$

## Appareillage : Spectrométrie d'absorption atomique à flamme:

### 1) Principe général :

L'absorption atomique est une méthode analytique de détermination d'éléments basée sur l'absorption de radiations par les atomes libres, elle permet l'analyse quantitative d'éléments métalliques. Au cours de ce processus, l'atome passe du niveau énergétique fondamental à un autre plus élevé résultant de l'excitation par des photons.

### 2) Principe de mesure :

L'échantillon liquide contenant l'élément à doser est nébulisé dans une flamme. Dans cette dernière, les éléments sont vaporisés à l'état d'atomes neutres dont la plupart restent à l'état fondamental.

On envoie à travers la flamme un rayonnement d'intensité  $I_0$ , de longueur d'onde  $\lambda$  (raie de résonance "la raie la plus intense"), dont une fraction est absorbée. Il reste une intensité  $I$ . On mesure le rapport ( $A = \text{Log} (I_0/I)$ ) qui est fonction de la concentration dans la flamme en atomes absorbants. L'intensité lumineuse du rayonnement excitant est liée à la concentration des éléments par la loi de Beer-Lambert selon l'équation :

$$A = \text{Log } I_0/I = K.C.L$$

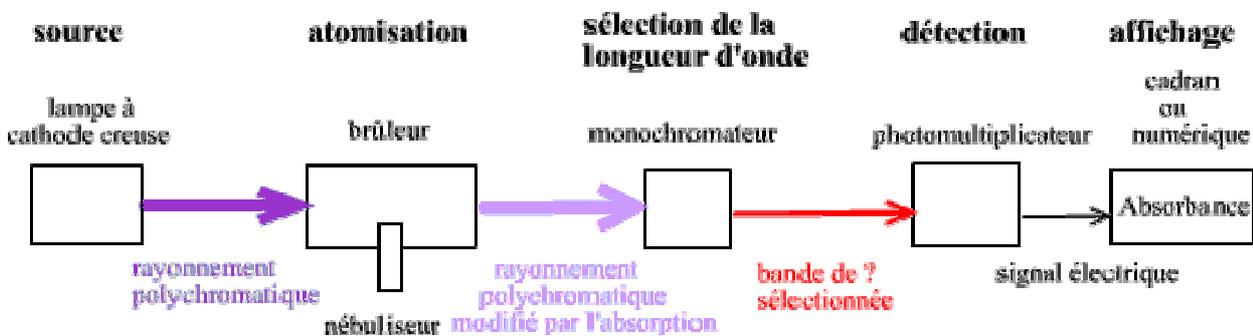
A : Absorbance



- $I_0$  : Intensité de la radiation incidente  
 $I$  : Intensité de la radiation transmise  
 $K$  : Coefficient d'extinction  
 $C$  : Concentration de l'élément  
 $L$  : Parcours du chemin optique dans le brûleur

### 3) Appareillage:

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique est constitué d'une source lumineuse, d'une lampe à cathode creuse, d'un brûleur, d'un nébuliseur, d'un monochromateur, d'un récepteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.



#### Lampe à cathode creuse :

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon) sous une pression de quelques mm de Hg.

#### Nébuliseur :

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression. La solution à analyser est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

#### Flamme :



L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ. La flamme N<sub>2</sub>O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

**Monochromateur** : Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille, quelle que soit son origine.

**Formule de Calcul :**

$$\%Cu = \frac{A * \frac{Vm}{m} * D}{10000}$$

A Absorbance de l'appareille Spectrométrie d'absorption Atomique

V<sub>m</sub> Volume de solution mère en millilitres

m Masse d'échantillon en gramme

D facteur

de

dilution



## Chapitre II Partie Expérimentale

### Introduction :

Le développement du procédé de lixiviation séquentielle nécessite un traitement minutieux des conditions opératoires qui sont les paramètres d'entrée (masse d'échantillon, quantités de lixiviants dans chaque étape) et le temps d'agitation de digestion, puisque le protocole adopté par le centre de recherche consomme un temps d'analyse estimé par 13h sans calculé le temps consacré pour le passage des filtrats dans l'appareil de SAA ainsi que les quantités d'échantillon et lixiviants élevées, pour améliorer ces conditions, on propose des conditions renouvelées moins coûteuses.

Par la suite, on s'intéresse à la fiabilité de chaque étape de lixiviation séquentielle des minerais du cuivre, les carbonates sont dissoutes par attaque d'acide acétique, cuivre oxydé est attaqué par acide sulfurique, les sulfures secondaires sont attaqués par cyanuration et les sulfures primaires sont attaqués par triple acide.

Enfin de ce chapitre, on valide ce protocole par l'élaboration d'une étude statistique, de fidélité et justesse.

### I. Protocole de lixiviation séquentielle :

L'amélioration du procédé de lixiviation séquentielle du cuivre comprend les conditions opératoires et les paramètres de dilution (prise d'essai, volume d'acide ajouté), on applique cette procédure de lixiviation séquentielle dans les conditions opératoires initiales et les conditions renouvelées sur un échantillon PUMPI issu de Gabon caractérisé par la présence de la malachite, on diminue le coût et le temps d'analyse par la rénovation des conditions opératoires.

#### Les Conditions Opératoires :

##### Les conditions Initiales :

Lixiviation par  $C_2H_4O_2$  Masse=10g  
 $V_{C_2H_4O_2}=200$  ml  $t_{agitation} = 15$

Lixiviation par  $H_2SO_4$   $V_{H_2SO_4}=200$   
ml  $t_{agitation}$

Lixiviation par solution de cyanure  
 $V=100$  ml  $t_{agitation} = 2h$

Lixiviation par solution triacide  
( $HClO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HF$ ) à sec  
dissolution avec  $HCl$

##### Les conditions améliorées :

Lixiviation par  $C_2H_4O_2$  Masse=1g  
 $V_{C_2H_4O_2}=100$  ml  $t_{agitation} = 15$  min



Lixiviation par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> V<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>=100ml  
 temps= 3h

Lixiviation par solution de KCN V=50  
 ml t<sub>agitation</sub>

Lixiviation par solution triple  
 acide (HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HF) à sec  
 dissolution avec HCl

**Tableau 3 :Résultat d'essais dans les conditions initiales :**

| Attaque                        | Volume(S <sub>M</sub> ) | Essai 1 (%) | Essai 2 (%) | Moyenne |
|--------------------------------|-------------------------|-------------|-------------|---------|
| CH <sub>3</sub> COOH           | 200                     | 5,51        | 6,05        | 5,78    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 200                     | 0,52        | 0,51        | 0,51    |
| KCN                            | 100                     | 0,01        | 0,01        | 0,01    |
| Triple acide                   | 100                     | 0,03        | 0,03        | 0,03    |
| Total d'attaque                |                         | 6,07        | 6,59        | 6,33    |

**Tableau 4 Résultat d'essais dans les conditions améliorées :**

| Attaque                        | volume(S <sub>M</sub> ) | Essai 1 (%) | Essai 2 (%) | Moyenne |
|--------------------------------|-------------------------|-------------|-------------|---------|
| CH <sub>3</sub> COOH           | 100                     | 5,92        | 6,14        | 6,03    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 100                     | 0,10        | 0,10        | 0,10    |
| KCN                            | 50                      | 0,03        | 0,04        | 0,03    |
| Triple acide                   | 200                     | 0,01        | 0,01        | 0,01    |
| Total d'attaque                |                         | 6,06        | 6,29        | 6,17    |

**Comparaison des moyennes : Test de Student**

H<sub>0</sub> : les moyennes observées sont de même ordre de grandeur

H<sub>1</sub> : les moyennes sont significativement différentes

La statistique calculée pour comparer les deux moyennes de différentes conditions par l'équation:

$$T_{obs} = \frac{|Y_1 - Y_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

|                       |      |
|-----------------------|------|
| T <sub>observé</sub>  | 0,54 |
| T <sub>critique</sub> | 4,30 |

→ T<sub>obs</sub> ≤ T<sub>crit</sub>, la différence entre les deux moyennes n'est pas significative.

Les essais effectués dans les différentes conditions opératoires conduisent à des résultats qui sont de même ordre de grandeur, alors il vaut mieux travailler dans les conditions opératoires améliorées cela permet de diminuer le temps d'analyse de la quantité de lixiviants utilisés. Par la suite les essais seront réalisés dans les conditions améliorées.

**II. Vérification de fiabilité de chaque étape de lixiviation séquentielle :**

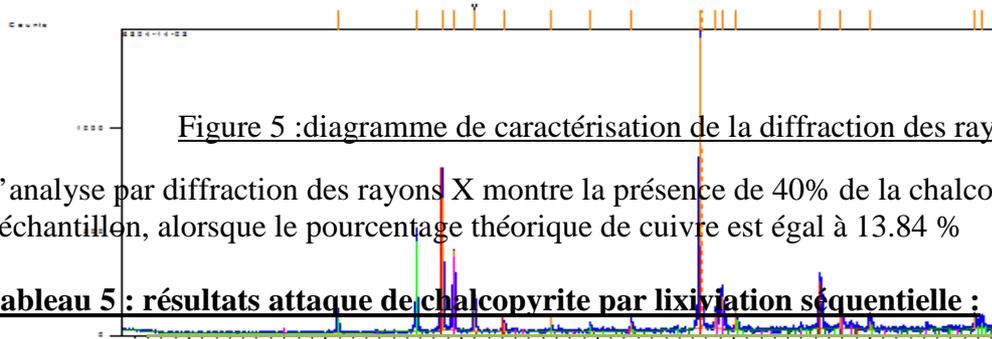
Selon, la demande du client qui dispose d'une haute exigence, la dégradation du gisement de cuivre natif dans la nature et la limite de l'analyse par DRX, le traitement chimique devient alors une nécessité pour donner une vision préalable des teneurs des espèces dans l'échantillon.

Chaque étape du protocole adoptée par le centre de recherche est destinée à mettre en solution des espèces de la minéralogie du cuivre bien spécifiques, pour s'assurer que chaque attaque chimique est bien valable pour chaque espèce du cuivre que ça soit oxydé ou sulfuré primaire ou secondaire, on a effectués des essais de DRX et de lixiviation séquentielle sur des échantillons contiennent des espèces pures.

### 1) Chalcopryrite :



| Ref. Code   | Com           | ula      |
|-------------|---------------|----------|
| 01-071-6544 | Sphalerite    |          |
| 01-085-0865 | Si O2         | Si O2    |
| 01-074-1737 | Chalcopryrite | Cu Fe S2 |



**Figure 5 : diagramme de caractérisation de la diffraction des rayons X**

L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de 40% de la chalcopryrite dans l'échantillon, alors que le pourcentage théorique de cuivre est égal à 13.84 %

**Tableau 5 : résultats attaque de chalcopryrite par lixiviation séquentielle :**

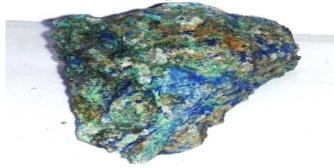
| Attaque                | Voltime | Essai(%) | RDT   | Rdt Cumulé |             |
|------------------------|---------|----------|-------|------------|-------------|
| Acide Acétique         | 100     | 0,01     | 0,05  | 0,05       |             |
| Acide sulfurique       | 100     | 0,04     | 0,21  | 0,26       |             |
| Cyanure                | 50      | 0,04     | 0,24  | 0,50       |             |
| L'attaque Triple acide | 100     | 16,30    | 98,00 | 98,5       | chimique    |
| par attaque totale     |         | 16,38    |       |            | lixiviation |

séquentielle est cohérente avec les résultats des analyses par diffraction des rayons X ; la chalcopryrite est attaquée par triacide 16%, les sulfures primaires sont attaqués que par la dernière étape de triacide.

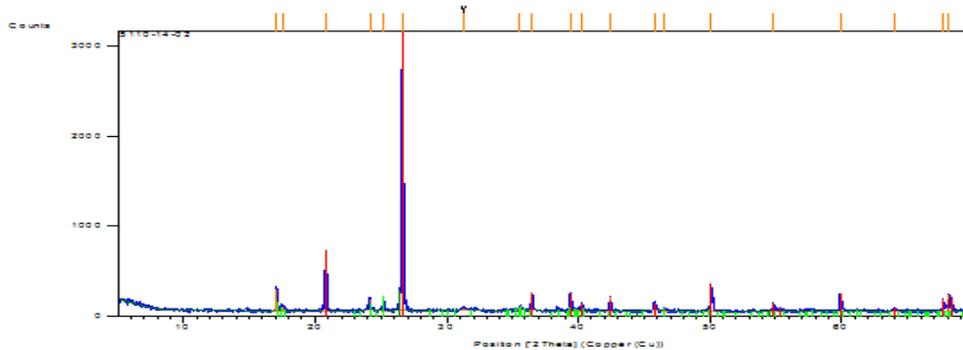
De même pour chaque une des espèces Azurite, Chalcosine et Cuivre natif



## 2) Azurite :



| <i>Ref. Code</i> | <i>Compound Name</i> | <i>Chemical Formula</i>   | <i>SemiQuant [%]</i> |
|------------------|----------------------|---|----------------------|
| 01-070-3755      | Quartz               | Si O <sub>2</sub>   | 92                   |
| 01-070-1579      | Azurite              | Cu <sub>3</sub> (O H) <sub>2</sub> (C O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 8                    |



**Figure 6 : diagramme de caractérisation de la diffraction des rayons X d'échantillon d'Azurite**

**Tableau 6 : résultats attaque de l'azurite par lixiviation séquentielle :**

| Attaque          | volume | %     | RDT  | Rdt Cumulé |
|------------------|--------|-------|------|------------|
| Acide Acétique   | 100    | 11,11 | 85,4 | 85,4       |
| Acide sulfurique | 100    | 0,93  | 7,1  | 92,5       |
| Cyanure          | 50     | 0,01  | 0,1  | 92,7       |
| Triple acide     | 100    | 1,21  | 9,3  | 101        |
| Attaque Total    |        | 13,00 |      |            |

D'après les résultats d'attaque du Cuivre dans l'étape d'acide acétique, on constate que la totalité de l'Azurite est attaquée, sachant que ces résultats chimiques sont incompatibles avec ceux de l'analyse par diffraction des rayons X

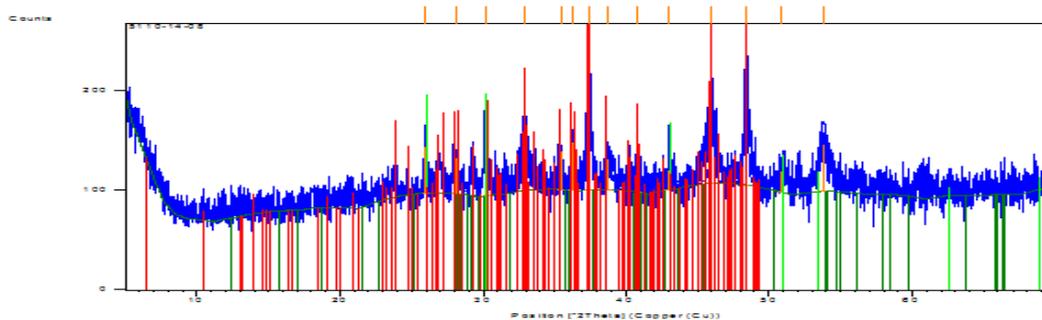
| % Azurite par DRX | % Azurite Par Lixiviation Séquentielle |
|-------------------|--|
| 9                 | 19.5                                   |

## 3) Chalcosine :





| Ref. Code   | Compound Name      | Chemical Formula  | SemiQuant [%] |
|-------------|--------------------|-------------------|---------------|
| 03-066-0020 | Galena, <u>syn</u> | PbS               | 2             |
| 03-065-3816 | Chalcocite         | Cu <sub>2</sub> S | 98            |



**Figure 7 :diagramme de caractérisation de DRX d'échantillon de Chalcosine**

L'analyse de la chalcosine par DRX montre que la totalité d'échantillon est de la chalcosine Cu<sub>2</sub>S ou « chalcocite » selon la nomination anglaise, les pics ne sont pas intenses et il y a une présence d'un bruit de fond, cela signifie que l'échantillon n'est pas pur ou bien il contient des espèces qui ne sont pas bien cristallisées.

**Tableau 7 : résultats attaque de la chalcosine par lixiviation séquentielle :**

| Attaque          | Volume | %     | RDT   | RDT cumulé |
|------------------|--------|-------|-------|------------|
| Acide Acétique   | 100    | 1,5   | 1,88  | 1,88       |
| Acide sulfurique | 100    | 1,25  | 1,54  | 3,4        |
| Cyanure          | 50     | 75,38 | 93,06 | 96,5       |
| Triple acide     | 100    | 2,55  | 3,15  | 99,6       |
| Attaque totale   |        | 81,00 |       |            |

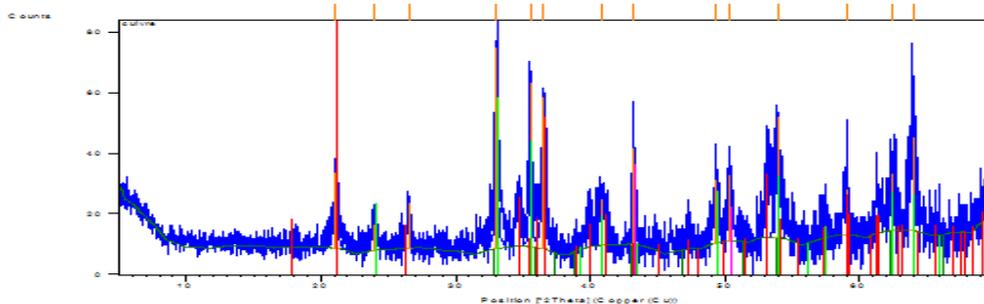
La conclusion qu'on peut tirer c'est que les sulfures secondaires sont attaqués dans l'étape de cyanuration par agitation et qu'on a une teneur de chalcosine de 94.3% une teneur proche de celle donnée par la caractérisation par DRX.

#### 4) Cuivre Natif





| <i>Ref. Code</i> | <i>Compound Name</i> | <i>Chemical Formula</i>        | <i>SemiQuant [%]</i> |
|------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| 01-081-0462      | Goethite, <i>syn</i> | Fe O (O H)                     | 46                   |
| 01-070-3039      | Copper, <i>syn</i>   | Cu                             | 9                    |
| 01-072-0469      | iron(III) oxide      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 45                   |



**Figure 8 : diagramme de caractérisation de DRX d'échantillon de Cuivre Natif**

**Tableau 8 : résultats attaque de cuivre natif par lixiviation séquentielle :**

| Attaque          | Volume (ml) | % (massique) | Rdt  | RdT cumulé |
|------------------|-------------|--------------|------|------------|
| Acide Acétique   | 100         | 1,0          | 3,1  | 3,1        |
| Acide sulfurique | 100         | 4,2          | 12,6 | 15,7       |
| Cyanure          | 50          | 27,7         | 82,7 | 98,4       |
| Triple acide     | 100         | 0,5          | 1,6  | 100,0      |
| attaque total    |             | 33,52        |      |            |

Les spectres du diagramme de caractérisation de DRX ne sont pas fins; les pics sont pas fins alors les quantités estimées par l'analyse de DRX ne sont pas fiables, telle que la totalité de cuivre présent dans l'échantillon est attaquées, autrement dit 83 % de cuivre est attaqué par cyanuration c'est du cuivre natif.

**Interprétation :**

Vue que la caractérisation par diffraction des rayons X des espèces du cuivre n'est pas fiable et la quantification de ces phases n'est pas toujours exacte, cependant la méthode de lixiviation séquentielle nous a permis d'avoir une estimation correcte de la répartition du cuivre dans les espèces minéralogiques.

### III. Méthodologie suivie pour l'évaluation des performances statistiques de la méthode de mesure :

Dans le cas général, les performances à évaluer sont les suivantes :

- Normalité ;
- Fidélité ;
- Justesse ;



## 1) Etude de fidélité:

### 1.1

### Première étape l'attaque par l'acide acétique :

#### a- Test de normalité

On appliquant le test de Shapiro Wilk pour vérifier la normalité de la première attaque (ANNEXE1) :

Tableau 9 : calcul de la statistique de loi normale pour la première étape d'acide acétique :

| N°                    | Xi(%) | (Xi- $\bar{X}$ ) <sup>2</sup> | dj   | ai     | (ai*dj) <sup>2</sup> |
|-----------------------|-------|-------------------------------|------|--------|----------------------|
| 1                     | 1,5   | 0,04372                       | 0,3  | 0,5739 | 0,037                |
| 2                     | 1,6   | 0,00284                       | 0,1  | 0,3291 | 0,001                |
| 3                     | 1,7   | 0,00003                       | 0,02 | 0,2141 | 0,00002              |
| 4                     | 1,7   | 0,00007                       | 0,01 | 0,1224 | 0,000002             |
| 5                     | 1,7   | 0,00007                       | 0,01 | 0,0399 | 0,0000001            |
| 6                     | 1,7   | 0,00023                       |      |        |                      |
| 7                     | 1,7   | 0,00044                       |      |        |                      |
| 8                     | 1,7   | 0,00055                       |      |        |                      |
| 9                     | 1,8   | 0,00303                       |      |        |                      |
| 10                    | 1,8   | 0,01586                       |      |        |                      |
| moyenne               | 1,7   |                               |      |        |                      |
| W <sub>obs</sub>      | 0,57  |                               |      |        |                      |
| W <sub>critique</sub> | 0,84  |                               |      |        |                      |

Xi est la moyenne des trois essais effectuées par les opérateurs, sont classée dans un ordre croissant.

$W_{CRIT} > W_{OBS}$  ( $W_{CRIT}$  Lu dans la table de Shapiro & Wilk) on peut conclure que la distribution est normale.

#### b- Fidélité :

Les conditions prescrites peuvent être, soit des conditions de répétabilité, soit des conditions de reproductibilité. Dans ce cas, l'étude de la fidélité pour l'évaluation d'une méthode d'analyse correspond à celle de la répétabilité et de reproductibilité intra laboratoire.

On prend une série de 10 mesures, avec 3 opérateurs, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

### Vérification de fidélité

Tableau 10 : Résultats de fidélité de la première étape :



| N°       | Opérateur 1 | Opérateur 2 | Opérateur 3 | $\bar{X}$ | Var    |
|----------|-------------|-------------|-------------|-----------|--------|
| 1        | 1,8         | 1,8         | 1,9         | 1,8       | 0,0020 |
| 2        | 1,3         | 1,5         | 1,7         | 1,5       | 0,0334 |
| 3        | 1,6         | 1,7         | 1,8         | 1,7       | 0,0105 |
| 4        | 1,8         | 1,8         | 1,6         | 1,8       | 0,0114 |
| 5        | 1,5         | 1,8         | 1,6         | 1,6       | 0,0291 |
| 6        | 1,7         | 1,7         | 1,8         | 1,7       | 0,0010 |
| 7        | 1,9         | 1,6         | 1,6         | 1,7       | 0,0284 |
| 8        | 1,6         | 1,8         | 1,7         | 1,7       | 0,0100 |
| 9        | 1,7         | 1,7         | 1,7         | 1,7       | 0,0001 |
| 10       | 1,8         | 1,6         | 1,8         | 1,7       | 0,0113 |
| Moyenne  | 1,67        | 1,71        | 1,71        | 1,70      |        |
| variance | 0,03        | 0,01        | 0,01        | 0,01      |        |

**Test de Cochran (voir Annexe2)**

Cobs calculé par l'équation : 
$$Cobs = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^P St^2}$$

|            |      |            |
|------------|------|------------|
| Cobs       | 0,44 |            |
| Ccrit (5%) | 0,64 | Acceptable |

Le facteur de C calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque  $\alpha$  de 5% alors la variance testée est considérée correcte

**Ecart type de répétabilité :**

| Somme des variances | Nombre d'opérateur | Ecart type de répétabilité |
|---------------------|--------------------|----------------------------|
| 0,05                | 3                  | 0,13                       |

**Ecart type de reproductibilité**

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| Variance entre les moyennes           | 0,0006 |
| Variance de répétabilité $Sr^2$       | 0,02   |
| Nombre de mesure                      | 10     |
| Variance indépendante $SL^2$          | 0,001  |
| Variance de reproductibilité          | 0,02   |
| Ecart type de reproductibilité $SR^2$ | 0,13   |



Pour décider à propos de fidélité de la méthode on applique un **test de Fisher** (voir rappels statistiques) sur l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité.

**Analyse de Variance**

|                      |                 |                   |
|----------------------|-----------------|-------------------|
| statistique calculée | valeur critique | Décision          |
| 0,93                 | <b>3,35</b>     | <b>Acceptable</b> |

La statistique de Fisher :  $F_{obs} = \frac{S_R^2}{S_r^2} = 0,93$  La valeur critique à  $\alpha=5\%$  ( $v_1=2, v_2=27$ ) la valeur critique est donnée par la table statistique (Annexe 3) : **F<sub>crit</sub> = 3,35**

➔ Le test ne met pas en évidence une différence significative entre les deux écart- types, donc la méthode est bien fidèle.

*1.2 Deuxième étape d'attaque par acide sulfurique :*

**Tableau 11 : Résultats de Fidélité de la deuxième étape de lixiviation :**

| N° d'essai | Opérateur 1 | Opérateur 2 | Opérateur 3 | $\bar{X}$ | Var  |
|------------|-------------|-------------|-------------|-----------|------|
| 1          | 2,3         | 1,4         | 1,6         | 1,8       | 0,24 |
| 2          | 2,5         | 0,8         | 2,0         | 1,8       | 0,71 |
| 3          | 2,6         | 0,8         | 2,3         | 1,9       | 0,89 |
| 4          | 2,7         | 1,4         | 2,2         | 2,1       | 0,42 |
| 5          | 2,2         | 0,8         | 2,8         | 1,9       | 1,12 |
| 6          | 2,0         | 1,7         | 1,9         | 1,9       | 0,02 |
| 7          | 2,4         | 1,8         | 2,2         | 2,1       | 0,10 |
| 8          | 2,6         | 1,2         | 2,3         | 2,0       | 0,53 |
| 9          | 2,7         | 1,9         | 2,1         | 2,2       | 0,18 |
| 10         | 2,1         | 2,2         | 2,0         | 2,1       | 0,01 |
| moyenne    | 2,4         | 1,4         | 2,1         | 2,0       |      |
| Variance   | 0,1         | 0,2         | 0,1         | 0,0       |      |

**Test de normalité**



En appliquant le test de Shapiro Wilk pour vérifier la normalité de la deuxième attaque :

| N° d'essai | $X_i$ | $(X_i - \bar{X})^2$ | $d_j$ | $a_i$  | $(a_i * d_j)^2$ |
|------------|-------|---------------------|-------|--------|-----------------|
| 1          | 1,8   | 0,050               | 0,5   | 0,5739 | 0,07            |
| 2          | 1,8   | 0,044               | 0,4   | 0,3291 | 0,02            |
| 3          | 1,9   | 0,015               | 0,25  | 0,2141 | 0,003           |
| 4          | 1,9   | 0,003               | 0,16  | 0,1224 | 0,0004          |
| 5          | 1,9   | 0,003               | 0,09  | 0,0399 | 0,000012        |
| 6          | 2,0   | 0,001               |       |        |                 |
| 7          | 2,1   | 0,011               |       |        |                 |
| 8          | 2,1   | 0,015               |       |        |                 |
| 9          | 2,1   | 0,027               |       |        |                 |
| 10         | 2,2   | 0,055               |       |        |                 |
| moyenne    | 2,0   |                     |       |        |                 |
| Wobs       | 0,39  |                     |       |        |                 |
| Wcritique  | 0,84  |                     |       |        |                 |

→  $W_{CRIT} > W_{OBS}$  On conclut que les essais d'attaque par acide sulfurique sont distribués normalement

### Test de Cochran

|                 | V, Obtenue   | V, Critique  | Conclusion        |
|-----------------|--------------|--------------|-------------------|
| Var, maximum    | <b>1,118</b> |              |                   |
| Test de Cochran | <b>0,265</b> | <b>0,445</b> | <b>Acceptable</b> |

Le facteur  $C$  de  $C$  calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque  $\alpha$  de 5% alors la variance testée est considérée correcte.

### Ecart type de répétabilité :

| Somme des variances | N° d'opérateur | Ecart type de répétabilité |
|---------------------|----------------|----------------------------|
| 0,41                | <b>3</b>       | <b>0,37</b>                |

### Ecart type de reproductibilité

|                                 |              |
|---------------------------------|--------------|
| Variance entre les moyennes     | 0,27         |
| Variance de répétabilité $Sr^2$ | <b>0,14</b>  |
| Nombre de mesure                | <b>10</b>    |
| La variance indépendante $SL^2$ | <b>0,257</b> |



|  |             |
|--|-------------|
| Variance de reproductibilité                   | <b>0,39</b> |
| Ecart type de reproductibilité SR <sup>2</sup> | <b>0,63</b> |

On applique le **test de Fisher** sur l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité.

|                      |                 |                   |
|----------------------|-----------------|-------------------|
| statistique calculée | valeur critique | Décision          |
| 2,87                 | 3,35            | <b>Acceptable</b> |

Le test n'est pas significatif alors il ya pas de différence entre les deux écart- types, donc la deuxième attaque est bien fidèle.

*1.3 Troisième étape d'attaque par cyanuration :*

**Tableau 12 : Résultats de Fidélité de la troisième étape de lixiviation :**

| N° d'essai | opérateur 1 | opérateur 2 | opérateur 3 | $\bar{X}$ | Var |
|------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----|
| 1          | 15,8        | 14,0        | 16,7        | 15,3      | 1,9 |
| 2          | 15,7        | 13,7        | 14,5        | 14,1      | 1,0 |
| 3          | 16,1        | 12,6        | 13,2        | 12,9      | 3,5 |
| 4          | 14,8        | 12,9        | 14,4        | 13,7      | 1,0 |
| 5          | 15,2        | 14,3        | 15,6        | 15,0      | 0,5 |
| 6          | 16,6        | 15,1        | 16,2        | 15,7      | 0,6 |
| 7          | 14,9        | 14,2        | 15,8        | 15,0      | 0,7 |
| 8          | 15,6        | 14,3        | 16,0        | 15,1      | 0,8 |
| 9          | 15,7        | 13,2        | 15,1        | 14,1      | 1,7 |
| 10         | 16,1        | 15,1        | 16,1        | 15,6      | 0,3 |
| Moyenne    | 15,7        | 13,9        | 15,4        | 14,7      |     |
| Variance   | 0,3         | 0,7         | 1,1         | 0,8       |     |

**Vérification de normalité**

| N° | Xi   | $(Xi-\bar{X})^2$ | dj   | ai     | $(ai*dj)^2$ |
|----|------|------------------|------|--------|-------------|
| 1  | 12,9 | 3,1              | 2,8  | 0,5739 | 2,534       |
| 2  | 13,7 | 0,9              | 1,9  | 0,3291 | 0,389       |
| 3  | 14,1 | 0,3              | 1,21 | 0,2141 | 0,06753     |
| 4  | 14,1 | 0,3              | 0,99 | 0,1224 | 0,014795    |




---

|           |      |     |      |      |          |
|-----------|------|-----|------|------|----------|
| 5         | 15,0 | 0,1 | 0,06 | 0,04 | 0,000007 |
| 6         | 15,0 | 0,1 |      |      |          |
| 7         | 15,1 | 0,2 |      |      |          |
| 8         | 15,3 | 0,5 |      |      |          |
| 9         | 15,6 | 0,9 |      |      |          |
| 10        | 15,7 | 1,0 |      |      |          |
| Moyenne   | 14,7 |     |      |      |          |
| Wobs      | 0,41 |     |      |      |          |
| Wcritique | 0,84 |     |      |      |          |

---

$W_{CRIT} > W_{OBS}$  On conclut que les essais de cyanuration sont distribués normalement

### Test de Cochran :

|                 | V, Obtenue | V, Critique | Conclusion |
|-----------------|------------|-------------|------------|
| Var, maximum    | 3,548      |             |            |
| Test de Cochran | 0,297      | 0,445       | Acceptable |

Le facteur de C calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque  $\alpha$  de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte

### Ecart type de répétabilité :

| Somme des variances | N° d'opérateur | Ecart type de répétabilité |
|---------------------|----------------|----------------------------|
| 2,14                | 3              | 0,84                       |

### Ecart type de Reproductibilité :

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| Variance entre les moyennes           | 0,8393 |
| Variance de répétabilité $Sr^2$       | 0,71   |
| Nombre de mesure                      | 10     |
| La variance indépendante $SL^2$       | 0,768  |
| Variance de reproductibilité          | 1,48   |
| Ecart type de reproductibilité $SR^2$ | 1,22   |

On applique le **test de Fisher** sur l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité.

| statistique calculée | valeur critique | Décision   |
|----------------------|-----------------|------------|
| 2,08                 | 3,35            | Acceptable |



Le test n'est pas significatif alors il ya pas de différence entre les deux écart- types, donc la troisième attaque est bien fidèle.

1.4 Quatrième étape d'attaque par triacide :

**Tableau 13 : Résultats de Fidélité de la quatrième étape de lixiviation**

| N°       | Opérateur 1 | Opérateur 2 | Opérateur 3 | $\bar{X}$ | Var  |
|----------|-------------|-------------|-------------|-----------|------|
| 1        | 11,7        | 11,1        | 11,9        | 11,5      | 0,16 |
| 2        | 12,4        | 11,5        | 12,1        | 11,8      | 0,23 |
| 3        | 12,2        | 9,3         | 12,2        | 10,7      | 2,83 |
| 4        | 11,6        | 11,8        | 12,2        | 12,0      | 0,09 |
| 5        | 11,9        | 9,5         | 11,4        | 10,4      | 1,55 |
| 6        | 13,2        | 11,5        | 11,9        | 11,7      | 0,80 |
| 7        | 12,8        | 11,4        | 13,5        | 12,4      | 1,10 |
| 8        | 13,4        | 11,2        | 13,5        | 12,3      | 1,68 |
| 9        | 11,2        | 13,2        | 12,5        | 12,8      | 1,02 |
| 10       | 13,5        | 12,0        | 11,9        | 12,0      | 0,80 |
| Moyenne  | <b>12,4</b> | 11,2        | 12,3        | 11,8      |      |
| Variance | 0,65        | 1,30        | 0,47        | 0,54      |      |

**Vérification de normalité :**

| N°        | Xi           | $(Xi - \bar{X})^2$ | dj         | ai            | $(ai * dj)^2$ |
|-----------|--------------|--------------------|------------|---------------|---------------|
| 1         | <b>10,4</b>  | <b>1,850</b>       | <b>2,4</b> | <b>0,5739</b> | <b>1,8971</b> |
| 2         | <b>10,7</b>  | <b>1,124</b>       | <b>1,7</b> | <b>0,3291</b> | <b>0,3130</b> |
| 3         | <b>11,5</b>  | <b>0,068</b>       | <b>0,8</b> | <b>0,2141</b> | <b>0,0293</b> |
| 4         | <b>11,7</b>  | <b>0,004</b>       | <b>0,3</b> | <b>0,1224</b> | <b>0,0013</b> |
| 5         | <b>11,8</b>  | <b>0,002</b>       | <b>0,2</b> | <b>0,0399</b> | <b>0,0001</b> |
| 6         | <b>12</b>    | <b>0,058</b>       |            |               |               |
| 7         | <b>12</b>    | <b>0,058</b>       |            |               |               |
| 8         | <b>12,3</b>  | <b>0,292</b>       |            |               |               |
| 9         | <b>12,4</b>  | <b>0,410</b>       |            |               |               |
| 10        | <b>12,8</b>  | <b>1,082</b>       |            |               |               |
| Moyenne   | <b>11,76</b> |                    |            |               |               |
| Wobs      | <b>0,45</b>  |                    |            |               |               |
| Wcritique | <b>0,84</b>  |                    |            |               |               |

Vue que  $W_{obs} < W_{crit}$  la normalité de essai d'attaque triacide est vérifiée.

**Test d'homogénéité des variances :**

|              | V, Obtenue   | V, Critique | Conclusion |
|--------------|--------------|-------------|------------|
| Var, maximum | <b>2,828</b> |             |            |



---

|                 |              |              |                   |
|-----------------|--------------|--------------|-------------------|
| Test de Cochran | <b>0,275</b> | <b>0,445</b> | <b>Acceptable</b> |
|-----------------|--------------|--------------|-------------------|

---

Le facteur de C calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte

### Ecart type de répétabilité :

---

|                     |                |                            |
|---------------------|----------------|----------------------------|
| Somme des variances | N° d'opérateur | Ecart type de répétabilité |
| 2,42                | <b>3</b>       | <b>0,90</b>                |

---

### Ecart type de reproductibilité :

---

|                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| Variance entre les moyennes           | 0,4036       |
| Variance de répétabilité $Sr^2$       | <b>0,81</b>  |
| Nombre de mesure                      | <b>10</b>    |
| La variance indépendante $SL^2$       | <b>0,323</b> |
| Variance de reproductibilité          | <b>1,13</b>  |
| Ecart type de reproductibilité $SR^2$ | <b>1,06</b>  |

---

On applique le **test de Fisher** sur l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité.

---

|                      |                 |                   |
|----------------------|-----------------|-------------------|
| statistique calculée | valeur critique | Décision          |
| 1,40                 | <b>3,35</b>     | <b>Acceptable</b> |

---

Le test n'est pas significatif alors il n'y a pas de différence entre les deux écart-types, donc la dernière attaque est aussi fidèle.

## 2) Etude de justesse :

L'étude de la justesse va être élaborée sur le reconstitué des attaques séquentielles et à l'aide d'un échantillon de référence issu de AKKA de valeur référentielle  $m = 19,6$ .

### Elimination des valeurs aberrantes :

G<sub>b</sub> est plus grande que G<sub>th</sub>(5% ; 1%) alors que, la valeur minimale suspecte est rejetée.



| N°                   | X <sub>i</sub> |
|----------------------|----------------|
| 1                    | 20,0           |
| 2                    | 15,5           |
| 3                    | 19,7           |
| 4                    | 20,1           |
| 5                    | 19,6           |
| 6                    | 19,6           |
| 7                    | 19,6           |
| 8                    | 19,7           |
| 9                    | 19,5           |
| 10                   | 20,1           |
| <b>moyenne</b>       | 19,3           |
| <b>Ecart type</b>    | 1,4            |
| <b>G<sub>a</sub></b> | 0,6            |
| <b>G<sub>b</sub></b> | 2,8            |
| <b>G (5%,10)</b>     | 2,3            |
| <b>G (1%,10)</b>     | 2,5            |



| N°                   | X <sub>i</sub> |
|----------------------|----------------|
| 1                    | 20,0           |
| 3                    | 19,7           |
| 4                    | 20,1           |
| 5                    | 19,6           |
| 6                    | 19,6           |
| 7                    | 19,6           |
| 8                    | 19,7           |
| 9                    | 19,5           |
| 10                   | 20,1           |
| <b>moyenne</b>       | 19,8           |
| <b>Ecart type</b>    | 0,23           |
| <b>G<sub>a</sub></b> | 1,4            |
| <b>G<sub>b</sub></b> | 1,1            |
| <b>G (5%,10)</b>     | 2,3            |
| <b>G (1%,10)</b>     | 2,5            |

Statistique de Student : 
$$T_{obs} = \frac{19.8 - 19.6}{0.23 / \sqrt{9}} = 2.16$$

La valeur critique lue dans la table de Student à  $\alpha=5\%$  et 8 degré de liberté :

$T_{crit} = 2.31$

**Conclusion** - - - - -  
La valeur critique est supérieure à la valeur observée, donc la différence entre les deux moyennes n'est pas significative, et par conséquent la méthode est juste.

**-3) Récapitulatif:-** - - - - -

| Etape    |                          | CH3COOH          |                   |          | H2SO4            |                   |          |
|----------|--------------------------|------------------|-------------------|----------|------------------|-------------------|----------|
|          |                          | V <sub>obs</sub> | V <sub>crit</sub> | Décision | V <sub>obs</sub> | V <sub>crit</sub> | Décision |
| Fidélité | <b>test de normalité</b> | 0,57             | 0,84              | normale  | 0,39             | 0,84              | normale  |
|          | <b>test de Cochron</b>   | 0,44             | 0,64              | Accepté  | 0,265            | 0,445             | Accepté  |
|          | <b>test Fisher</b>       | 0,93             | 3,35              | fidèle   | 2,87             | 3,35              | fidèle   |
| Justesse | <b>test Student</b>      | ----             |                   |          | ----             |                   |          |

| Etape |  | NaCN             |                   |          | triacide         |                   |          |
|-------|--|------------------|-------------------|----------|------------------|-------------------|----------|
|       |  | V <sub>obs</sub> | V <sub>crit</sub> | Décision | V <sub>obs</sub> | V <sub>crit</sub> | Décision |



---

|          |                          |       |       |         |       |       |         |
|----------|--------------------------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|
| Fidélité | <b>test de normalité</b> | 0,41  | 0,84  | normale | 0,41  | 0,84  | normale |
|          | <b>test de Cochran</b>   | 0,297 | 0,445 | Accepté | 0,275 | 0,445 | Accepté |
|          | <b>test Fisher</b>       | 2,08  | 3,35  | Fidèle  | 1,40  | 3,35  | Fidèle  |
| Justesse | <b>test Student</b>      | ----  |       |         | 2.16  | 2.31  | Juste   |

---

### Conclusion :

L'étude expérimentale qu'on a pratiquée au centre de recherche REMINEX sur la méthode de lixiviation séquentielle du cuivre nous a montré que la méthode est fiable autrement dit, elle donne un aperçu sur la minéralogie de cuivre dans l'échantillon, ainsi que l'étude statistique appliquée sur ces résultats a vérifié la fidélité et la justesse de la méthode de lixiviation séquentielle.



## Chapitre III : Classification des réactifs selon la nouvelle réglementation de l'OHSAS

### Introduction :

Le bien-être des employés est la principale priorité d'une organisation grâce à la mise en œuvre de la norme OHSAS 18001/2007

Des politiques de santé et de sécurité au travail intelligentes sont essentielles pour les employés, mais également pour les clients. L'obtention de la certification de santé et de sécurité par le biais de la norme OHSAS 18001 reflète fortement l'engagement de l'organisation envers les employés.

Le Groupe MANAGEM plus précisément le centre de recherche REMINEX est parmi les organisations qui mettent en œuvre un système de gestion de la santé et de la sécurité au travail (SMSST) dans le cadre de leur stratégie de gestion des risques afin de mitiger les changements au niveau législatif et de protéger leurs employés.

La certification OHSAS 18001 permet aux entreprises de gérer les risques opérationnels et d'améliorer la performance. La norme fournit une nouvelle réglementation CLP de classification des réactifs des produits chimiques en tenant compte de la prévention des accidents, de la réduction des risques, et du bien-être des opérateurs.

### I. Système général harmonisé et le règlement REACH :

SGH (ou GHS en anglais) est une réglementation internationale de l'ONU (Organisation des Nations Unies) pour la classification, l'étiquetage et le conditionnement de produits chimiques. Il doit être intégré aux lois nationales.

Le SGH définit de nouveaux critères de classification et d'étiquetage qui se distinguent fondamentalement de l'ancienne directive générale applicables aux matières ou aux préparations.

Selon le SGH, les matières dangereuses sont classées en fonction de leurs propriétés en différentes «classes de risques» (hazard classes). C'est avec les anciennes désignations de dangers (par exemple «inflammable», «nocif», «irritant», etc.) que les classes de risques peuvent encore être les plus facilement comparées. Comme les critères de classification et d'étiquetage selon le SGH se



distinguent fondamentalement de l'ancien système, des modifications peuvent avoir lieu le cas échéant pour les matières dangereuses et les mélanges.

Il faut à cet égard partir du principe que, dans certains cas, les produits chimiques sont classés de façon plus «sévère» selon le SGH.

### **REACH (Europe)**

REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals) est un règlement adopté par l'Union européenne en 2006. Il a pour double objectif d'améliorer les connaissances sur les produits chimiques ainsi que de mieux maîtriser les risques pour l'environnement et l'homme, sans que cela nuise économiquement aux industries. Il reprend de nombreux éléments du SGH, notamment en ce qui concerne l'étiquetage.

## **II. Règlement CLP, le nouveau système européen :**

Le règlement CLP est l'appellation donnée au règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire «classification, étiquetage, emballage ».

Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation.

Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

### **1)-Changement apporté par la nouvelle réglementation « CLP »:**

Le règlement CLP prend en compte une très grande partie des recommandations du SGH. Aussi, de nombreuses différences sont à noter entre l'ancien système européen et ce nouveau texte en matière de terminologie, de définition des dangers, de critères de classification et d'étiquetage :

#### Terminologie :

Le règlement CLP utilise une nouvelle terminologie. Ainsi, certains termes du système européen préexistant sont conservés mais d'autres ont été changés.



Le terme de « substance » est conservé mais celui de « préparation » est remplacé par « mélange ».

Le terme de « catégorie de danger » est remplacé par celui de « classe de danger ». Une classe de danger définit la nature du danger, qu'il s'agisse d'un danger physique, d'un danger pour la santé ou d'un danger pour l'environnement.

Une classe de danger peut être divisée en catégories de danger qui permettent une comparaison

du

### Les 28 classes de danger du règlement CLP

#### ● Classes de danger physique

- explosibles
- gaz inflammables
- aérosols inflammables
- gaz comburants
- gaz sous pression
- liquides inflammables
- matières solides inflammables
- substances et mélanges autoréactifs
- liquides pyrophoriques
- matières solides pyrophoriques
- substances et mélanges auto-échauffants
- substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables
- liquides comburants
- matières solides comburantes
- peroxydes organiques
- substances ou mélanges corrosifs pour les métaux

#### ● Classes de danger pour la santé

- toxicité aiguë
- corrosion cutanée/irritation cutanée
- lésions oculaires graves/irritation oculaire
- sensibilisation respiratoire ou cutanée
- mutagénicité sur les cellules germinales
- cancérogénicité
- toxicité pour la reproduction
- toxicité spécifique pour certains organes cibles-exposition unique
- toxicité spécifique pour certains organes cibles-exposition répétée
- danger par aspiration

#### ● Classes de danger pour l'environnement

- dangers pour le milieu aquatique
- dangereux pour la couche d'ozone

degré du danger au sein de cette classe.

#### Définition des dangers :

En Europe, dans le cadre de la mise sur le marché et de l'utilisation des produits chimiques, 15 catégories de danger étaient définies.

Le CLP reprend les 27 classes de danger définies par le SGH :

- ☉ 16 classes de danger physique,
- ☉ 10 classes de danger pour la santé,
- ☉ 1 classe de danger pour l'environnement couvrant les dangers pour le milieu aquatique.

Il définit également une 28<sup>ème</sup> « classe de danger supplémentaire pour l'Union Européenne », à savoir la classe de danger « dangereux pour la couche d'ozone ».



Les classes de danger du règlement CLP liées aux propriétés physico- chimiques sont différentes des catégories de danger préalablement définies en Europe. Elles s'inspirent de celles définies dans les recommandations internationales relatives au transport des marchandises dangereuses.

En revanche, les dangers pour la santé sont quasi identiques à ceux de l'ancien européen, bien qu'ils soient organisés et répartis différemment au sein des classes de danger.

#### Critères de classification :

Les critères de classification, c'est-à-dire les règles qui permettent de définir l'appartenance d'un produit chimique à une classe de danger et à une catégorie de danger au sein de cette classe, peuvent être différents d'un système à l'autre.

Comme dans le système préexistant, ce règlement prévoit une méthode spécifique (méthode de calcul ou méthode basée sur des limites de concentration) pour classer les mélanges en fonction de leurs effets sur la santé et l'environnement. Une partie de ces règles de classification sont néanmoins différentes de celles appliquées jusqu'alors.

#### Étiquetage :

L'étiquetage prescrit par le règlement CLP pour les secteurs du travail et de la consommation comprend des éléments de communication pour la plupart différents de ceux utilisés jusqu'à aujourd'hui.

#### Identité du fournisseur :

Le règlement CLP prévoit que les étiquettes des produits chimiques doivent comporter le nom, l'adresse et le numéro de téléphone du ou des responsables de la mise sur le marché du produit.

#### Identificateurs du produit :

Pour les substances, l'identificateur est un nom chimique et dans certains cas, un numéro d'identification.

La mise en œuvre du règlement CLP introduit donc le remplacement des symboles noirs sur fond orange-jaune figurant sur les étiquettes des produits chimiques présents sur le lieu de travail par ce type de pictogrammes.

Le règlement CLP définit le pictogramme associé à chaque catégorie des classes de danger, Mais, certaines catégories de danger ne sont associées à aucun pictogramme. D'autre part, si certains symboles (exemple : la tête de mort) sont communs au système européen préexistant et au règlement CLP, ils ne sont pas forcément associés aux mêmes dangers et aux mêmes produits.

#### Mentions d'avertissement :



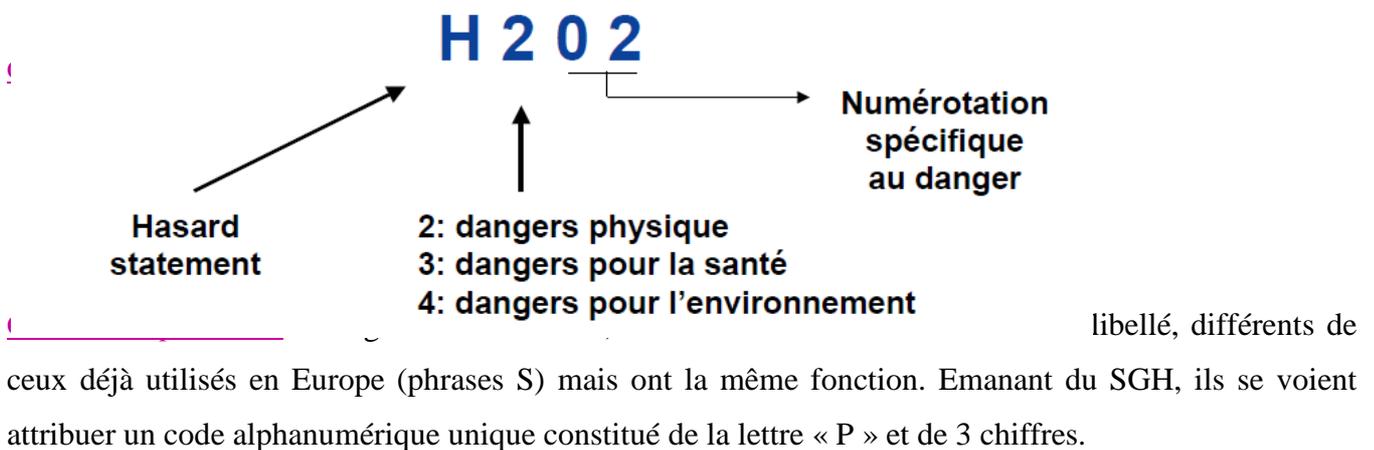
La mention d'avertissement, émanant du SGH, est un mot indiquant le degré relatif d'un danger.

On distingue 2 mentions d'avertissement : « DANGER » (utilisée pour les catégories de danger les plus sévères) et « ATTENTION ». Certaines catégories de danger ne sont associées à aucune mention d'avertissement.

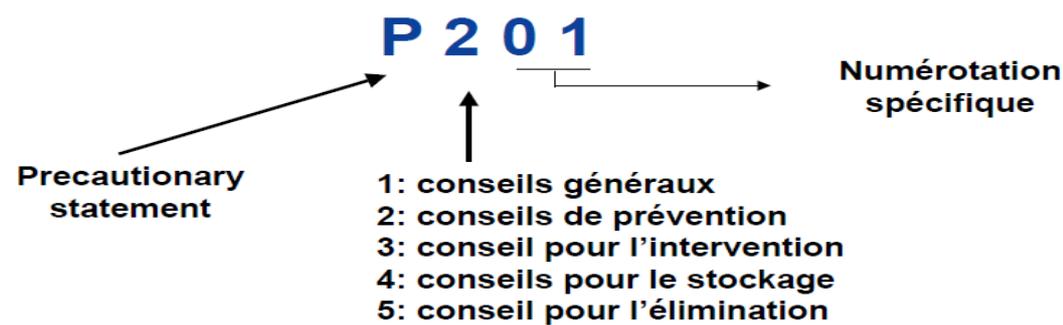
Mentions de danger :

Une mention de danger « est une phrase qui, attribuée à une classe de danger ou à une catégorie de danger, décrit la nature du danger que constitue un produit chimique et, lorsqu'il y a lieu, le degré de ce danger ». Un code alphanumérique unique constitué de la lettre « H » et de 3 chiffres est affecté à chaque mention de danger.

Exemple :



Exemple :



Pour chaque catégorie de danger, le règlement CLP définit les éléments d'étiquetage qui doivent y être associés : pictogrammes de danger, mention d'avertissement, mention de danger et conseils de prudence.



Un nombre limité de conseils de prudence doit figurer sur l'étiquette et sont choisis, parmi ceux qui sont associés aux catégories de danger du produit, en tenant compte des utilisations de ce produit.

Informations supplémentaires :

Dans la section des informations supplémentaires, on peut notamment trouver, le cas échéant :

- ❖ Des informations additionnelles sur les dangers
- ❖ Une mention spécifique pour les produits phytopharmaceutiques.
- ❖ les mentions d'avertissement, les mentions de danger et les conseils de prudence relatifs à la classe de danger supplémentaire pour l'Union européenne À savoir la classe « dangereux pour la couche d'ozone ».

## **2) Classification des réactifs selon les fiches de données de sécurité et l'étiquetage :**

Les fiches de sécurité sont devenues le principal outil de communication des informations sur les produits chimiques tout au long de la chaîne d'approvisionnement depuis l'introduction du règlement REACH 1907/2006/CE. Le nouveau système de classification du SGH, qui a été adopté par la Commission européenne dans le cadre du règlement 1272/2008/CE (CLP) relatif à la classification.

Les fiches de données de sécurité (FDS) sont des documents obligatoires lors de la commercialisation d'un produit chimique dangereux. Elles doivent être fournies à l'utilisateur par le fabricant, l'importateur ou le vendeur.

Y figurent les mesures à prendre en cas d'incendie et de déversement accidentel, des indications sur l'élimination du produit ou encore des renseignements en matière de transport et de réglementation.

Le contenu et la gestion des fiches de données sécurité (FDS) doivent se conformer pleinement à la législation européenne pour une commercialisation réussie des produits des producteurs, des importateurs et des concepteurs en Europe.

## **3) Classe des produits dangereux selon la propriété chimique [13]**

Les produits chimiques peuvent être classés suivant des critères extrêmement variés comme : leur structure moléculaire, leur comportement, les dangers qu'ils représentent, qui donnent lieu à des



classifications complexes. Néanmoins, en se basant sur leur nature, Il existe différents systèmes de classification des produits chimiques destinés à ségréguer les produits incompatibles.

Les classes principales sont les produits dangereusement réactifs (classe R), explosifs (classe X) ou encore gaz (classe I). Les classes subsidiaires sont A (acides), B (bases), C (solides organiques), D (liquides organiques), E (oxydants), F (réducteurs) et S (produits inorganiques).

Chaque produit ou substance peut recevoir une classe principale et une classe subsidiaire. Cela permet la prise en compte des incompatibilités de certaines substances. Toutefois, la complexité de ce système de classement rend son application ardue en certaines circonstances.

Identifiez correctement le produit lors de sa réception, en utilisant la base de données suivante :

| Classe | Critères  | Remarque                                       |
|--------|---|--|
| A      | <b>Acides</b><br>Tous produits corrosifs (solique, liquide, en solution) pH acide   | Incompatibilité avec les métaux et bases       |
| B      | <b>Bases</b><br>Tous produits corrosifs (solique, liquide, en solution) pH basique  | Incompatibilité avec la classe A               |
| C      | <b>Solides organiques</b><br>et les solutions aqueuses de produits de la classe C   | Sauf les produits des classes A, B, E, R, X, I |
| D      | <b>Liquides organiques inflammables, combustibles et les solides inflammables</b><br>Solutions de tous produits C ou S dans un liquide organique inflammable ou combustible | Sauf les produits des classes A, B, E, R, X, I |
| E      | <b>Oxydants</b><br>(solides, liquides, en solution)   | Sauf les produits R, X, I                      |
| F      | <b>Réducteurs</b><br>(solides, liquides, en solution)   | Sauf les produits R, X, I                      |
| I      | <b>Gaz</b><br>Sous classes A, B, C, D, E, F, S  |  |
| R      | <b>Produits dangereusement réactifs</b><br>Classes subsidiaires A, B, C, D, E, F, S   |  |
| S      | <b>Produits inorganiques</b><br>Solides ou solutions aqueuses   |  |
| X      | <b>Explosifs</b><br>Sensible aux chocs, chaleur, friction, instable   |  |



N'oubliez pas d'indiquer également sur la bouteille la date d'ouverture du contenant, car certains composés peuvent devenir instables avec le temps.

Les incompatibilités entre les produits de différentes classes sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Vous noterez que seuls les produits des classes C, D et S sont compatibles ensemble, sinon chaque produit n'est compatible qu'avec un produit de la même classe.

|   | A | B | C | D | E | F | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | O | X | X | X | X | X | X |
| B | X | O | X | X | X | X | X |
| C | X | X | O | O | X | X | O |
| D | X | X | O | O | X | X | O |
| E | X | X | X | X | O | X | X |
| F | X | X | X | X | X | O | X |
| S | X | X | O | O | X | X | O |

Les matières corrosives doivent être logées dans des armoires résistantes à la corrosion. Les substances hautement réactives ou incompatibles avec l'eau doivent être stockées de façon à éviter un contact accidentel avec l'eau (dessiccateur ou boîte à gants), notamment en cas de dégât d'eau. De plus, les produits instables à la température de la pièce sont entreposés dans un réfrigérateur antidéflagrant et lorsque nécessaire dans un congélateur à la bonne température. Finalement, même si les hottes chimiques ne sont pas des endroits d'entreposage, certains produits nauséabonds peuvent être entreposés dans une hotte qui n'est pas utilisée couramment. Seuls les produits de classe C et S, ainsi que des solides de classe A, B, E ou F devraient être remisés sur des étagères, pourvues d'un rebord pour éviter la chute des produits. Prévoir au moins 1 m d'espace entre les classes non-compatibles (A et B ou E et F). Il est essentiel de bien identifier les armoires ou cabinets utilisés pour l'entreposage des matières énumérées précédemment afin qu'ils soient facilement repérables en cas d'urgence.

#### 4) Application de cette réglementation au sein de laboratoire des eaux :

On a élaboré une procédure de classification des réactifs chimiques au sein du laboratoire de l'analyse des eaux puisqu'il dispose de la plupart des réactifs chimiques utilisés dans le centre de



---

recherche REMINEX, j'ai participé dans ce travail par la création d'une base de données EXCEL des réactifs là où il y a toutes les informations nécessaires pour classer les réactifs suivant une procédure bien définie (voir l'annexe 5).

## Conclusion

Un cadre réglementaire est établi pour la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances ainsi que des préparations chimiques dangereuses. Il a pour objectif d'assurer la protection des personnes (qui peuvent entrer en contact avec elles) et celle de l'environnement. Pour le transport des marchandises dangereuses, ce sont des règles spécifiques qui s'appliquent.

Beaucoup de prescriptions réglementaires concernant les produits chimiques dépendent de cette classification : par exemple, les règles de prévention du risque chimique ou les règles de mise sur le marché européen des substances définies par le règlement REACH. C'est également à partir de cette classification qu'est réalisé l'étiquetage.

Effectivement cette classification était l'objectif majeur de la visite des auditeurs de la Norme OHSAS au centre de recherche REMINEX à 15/03/2014 et qui avait une bonne appréciation sur la mise en place de la nouvelle classification aux laboratoires du centre.

Alors l'étiquetage est la première information, essentielle et concise, fournie à l'utilisateur sur les dangers sur la santé, sur l'environnement et sur les précautions à prendre lors de l'utilisation des produits chimiques.



## Conclusion Générale

Notre travail au sein du centre de recherche REMINEX a porté sur une étude de développement et validation de la méthode de lixiviation séquentielle du cuivre. Cette étude nous a permis de déterminer les performances de la méthode précitée

- La Fidélité est vérifiée par le test de Cochran.
- La justesse est vérifiée par le test de Student.

Suite à ces résultats satisfaisants, on peut confirmer que la méthode de lixiviation séquentielle est apte à être appliquée au centre de recherche REMINEX.

Cependant des mesures complémentaires doivent être prises en matière de sécurité et santé au travail. A travers ces mesures, nous avons proposé une procédure de classification des réactifs qui prend en considération les propriétés chimiques des réactifs et aussi l'incompatibilité des pictogrammes entre eux dans le cadre de la mise en place de la nouvelle réglementation de classification 1272/2008/CE (CLP) cela a accordé au centre de recherche REMINEX de donner une amélioration continue de ses services et la conformation de l'audit de l'OHSAS 18001 du centre le 15/04/2014 est une preuve du bon travail dans j'ai participé à le concrétiser.

Enfin, ce stage m'a été très utile dans la mesure où il nous a donné l'opportunité de prendre contact avec le monde du travail, et surtout avoir l'esprit d'équipe. En effet, c'est une expérience très bénéfique et opportune car à travers ce stage, on a pu confronter nos acquis théoriques à la vie pratique et professionnelle.



## Référence Bibliographique :

- [1] Benkhadre A., El abbaoui A., "Ressources minérales", pages 511, (2006).
- [2] Jean ISABY TOM III Nouveau Traité De Chimie Minérale généralité cuivre Argent Or pages 160 « (3) Hutchins. Am .I. Sci.-(4) Cohen Ann. Hofmuseuns.13-473-1899 et 15-74 et 351-1900-(5) Dieulafait. Ann.Chim.Phys ».
- [3] J.D Vincent and Norman Weiss, Editors SME Mineral Possessing Hand Book Volume II section 14A-2 1985 pages.
- [4] Krupowski et Balicky chimie industrie. 39-692-1938 cité dans [2] page 192.
- [5] Goyder 71 Chim News.69-269-1894 cité dans [2]
- [6] Brochet et Petit 72 Bull.Soc.Chim [3]-31-359 et1255-1904 cité dans [2]
- [7] CICLA- Extraction et métallurgie du cuivre -Centre d'information du Cuivre. Rubrique : Extraction et Métallurgie16/3/2014.
- [8] Habashi F., Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 2, page 298, (1998).
- [9] Muséum national d'histoire Naturelle de Minéralogie " Les trésors de Minéralogie du Muséum Cuivre"
- [10] AbrahamBarrigaVilca these « Studies on the curing andleachingkinetics of mixed copper ores » Univercity of BRITISH COLUMBIApages28-29,( May 2013)
- [12] Ducause C.J, Méthodes d'analyse pour la recherche des fraudes alimentaires. In : Fraudes alimentaires –Approche réglementaire et méthodologie analytique, pp. 107-134, Tech &Doc Lavoisier, Paris. (2003).

### Webliographie :

- [13] <http://www.usherbrooke.ca/immeubles/sante-et-securite/produits-chimiques>
- [11] [Oneminewww.onemine.org/search/summary.cfm/The-Sequential-Copper-Analysis-MethodGeological-Mineralogical-And-Metallurgical](http://www.onemine.org/search/summary.cfm/The-Sequential-Copper-Analysis-MethodGeological-Mineralogical-And-Metallurgical)



## Table des matières

|   |    |
|---|----|
| Introduction Générale: .....  | 6  |
| Présentation de la Société.....   | 7  |
| I- Le Groupe SNI : .....  | 7  |
| II- Groupe MANAGEM, filiale de SNI : .....  | 7  |
| CHAPITRE I Synthèse Bibliographique .....   | 10 |
| I- Généralités : .....  | 10 |
| 1) Historique de Cuivre : .....   | 10 |
| 2) Propriété Chimique : .....   | 11 |
| 3) Propriété Minéralogique : .....  | 11 |
| 4) Description de phase minéralogique de cuivre : .....   | 12 |
| II- Mode de lixiviation séquentielle du cuivre : .....  | 13 |
| 1)- Problématique et définitions: .....   | 13 |
| 2)- Lixiviation séquentielle du cuivre : .....  | 14 |
| III- Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse : .....                                      | 15 |
| IV- Notions statistique et critère de validation du protocole de lixiviation séquentielle du cuivre : ..... | 16 |
| 1) Notions Statistiques : .....   | 16 |
| 2) Définitions des critères de validation : .....   | 17 |
| 2.1 Justesse (NF ISO 5725-1) : .....  | 17 |
| 2.2 Fidélité (NF ISO 5725-1) : .....  | 17 |
| 3) Tests statistiques : .....   | 19 |
| 3.1 Test d'homogénéité des variances : .....  | 19 |
| 3.2 Test de Grubbs : .....  | 20 |
| 3.3 Test d'adéquation à une loi normale (test de Shapiro & Wilk) : .....                                    | 20 |
| 3.4 Test de Student de Comparaison des moyennes : .....   | 21 |
| V- Appareillage : Spectrométrie d'absorption atomique à flamme: .....                                       | 21 |
| 1) Principe général : .....   | 21 |
| 2) Principe de mesure : .....   | 21 |
| 3) Appareillage: .....  | 22 |



---

|  |    |
|--|----|
| Chapitre II Partie Expérimentale.....  | 24 |
| Introduction :.....  | 24 |
| I. Protocole de lixiviation séquentielle : .....   | 24 |
| II. Vérification de fiabilité de chaque étape de lixiviation séquentielle : .....                    | 25 |
| 1) Chalcopirite : .....  | 26 |
| 2) Azurite : .....   | 27 |
| 3) Chalcosine : .....  | 27 |
| 4) Cuivre Natif.....   | 28 |
| III. Méthodologie suivie pour l'évaluation des performances statistiques de la méthode de mesure :29 |    |
| 1) Etude de fidélité:.....   | 30 |
| 1.1 Première étape l'attaque par l'acide acétique :.....   | 30 |
| 1.2 Deuxième étape d'attaque par acide sulfurique :.....   | 32 |
| 1.3 Troisième étape d'attaque par cyanuration :.....   | 34 |
| 1.4 Quatrième étape d'attaque par triacide :.....  | 36 |
| 2) Etude de justesse : .....   | 37 |
| 3) Récapitulatif : .....   | 38 |
| Conclusion : .....   | 39 |
| Chapitre III : Classification des réactifs selon la nouvelle réglementation de l'OHSAS.....          | 40 |
| Introduction :.....  | 40 |
| I. Système général harmonisé et le règlement REACH :.....  | 40 |
| II. Règlement CLP, le nouveau système européen :.....  | 41 |
| 1)-Changement apporté par la nouvelle réglementation « CLP »: .....                                  | 41 |
| 2) Classification des réactifs selon les fiches de données de sécurité et l'étiquetage :.....        | 45 |
| 3) Classe des produits dangereux selon la propriété chimique .....                                   | 45 |
| 4) Application de cette réglementation au sein de laboratoire des eaux :.....                        | 47 |
| Conclusion .....   | 48 |
| Conclusion Générale.....   | 49 |
| Référence Bibliographique :.....   | 50 |



## Listes des figures :

|   |    |
|---|----|
| Figure 1 : Répartition des filiales des MANAGEM national et international.....                    | 9  |
| Figure 2 : Répartition des laboratoires constituant les deux départements de REMINEX .....        | 10 |
| Figure 3 : Schéma représentant le protocole de lixiviation séquentielle de cuivre.....            | 15 |
| Figure 4 : notions de justesse et de fidélité .....   | 18 |
| Figure 5 : diagramme de caractérisation de la diffraction des rayons X.....                       | 26 |
| Figure 6 : diagramme de caractérisation de la diffraction des rayons X d'échantillon d'Azurite .. | 27 |
| Figure 7 : diagramme de caractérisation de DRX d'échantillon de Chalcosine .....                  | 28 |
| Figure 8 : diagramme de caractérisation de DRX d'échantillon de Cuivre Natif.....                 | 29 |

## Listes des tableaux :

|  |    |
|--|----|
| Tableau 1: minéralogie de cuivre la plus répondeue .....   | 11 |
| Tableau 2 : Dissolution de divers minéraux de cuivre dans les solutions de cyanure et d'acide sulfurique ..... | 14 |
| Tableau 3 : Résultat d'essais dans les conditions initiales :.....   | 25 |
| Tableau 4 Résultat d'essais dans les conditions améliorées : .....   | 25 |
| Tableau 5 : résultats attaque de chalcopirite par lixiviation séquentielle : .....                             | 26 |
| Tableau 6 : résultats attaque de l'azurite par lixiviation séquentielle : .....                                | 27 |
| Tableau 7 : résultats attaque de la chalcosine par lixiviation séquentielle : .....                            | 28 |
| Tableau 8 : résultats attaque de cuivre natif par lixiviation séquentielle : .....                             | 29 |
| Tableau 9 : calcul de la statistique de loi normale pour la première étape d'acide acétique : .....            | 30 |
| Tableau 10 : Résultats de fidélité de la première étape d'attaque d'acide acétique :.....                      | 30 |
| Tableau 11 : Résultats de Fidélité de la deuxième étape de lixiviation séquentielle :.....                     | 32 |
| Tableau 12 : Résultats de Fidélité de la troisième étape de lixiviation séquentielle:.....                     | 34 |
| Tableau 13 :Résultats de Fidélité de la quatrième étape de lixiviation séquentielle.....                       | 36 |

### Annexe 1



| $\alpha$     | 0.9   | 0.8   | 0.7   | 0.6   | 0.5   | 0.4   | 0.3   | 0.2   | 0.1   | 0.05         | 0.02  | 0.01         | 0.005 | 0.001 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|--------------|-------|-------|
| $1-\alpha/2$ | 0.55  | 0.6   | 0.65  | 0.7   | 0.8   | 1.376 | 0.85  | 0.9   | 0.95  | <b>0.975</b> | 0.99  | <b>0.995</b> | 0.997 | 0.999 |
| $\nu$        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |              |       |              |       |       |
| 1            | 0.158 | 0.324 | 0.509 | 0.726 | 1     | 1.376 | 1.962 | 3.077 | 6.313 | 12.70        | 31.82 | 63.65        | 127.3 | 636.5 |
| 2            | 0.142 | 0.288 | 0.444 | 0.617 | 0.816 | 1.060 | 1.386 | 1.885 | 2.92  | 4.302        | 6.964 | 9.925        | 14.08 | 31.6  |
| 3            | 0.136 | 0.276 | 0.424 | 0.584 | 0.764 | 0.978 | 1.249 | 1.637 | 2.353 | 3.182        | 4.540 | 5.840        | 7.453 | 12.92 |
| 4            | 0.133 | 0.270 | 0.414 | 0.568 | 0.740 | 0.941 | 1.189 | 1.532 | 2.131 | 2.776        | 3.746 | 4.604        | 5.597 | 8.610 |
| 5            | 0.132 | 0.267 | 0.408 | 0.559 | 0.726 | 0.919 | 1.155 | 1.475 | 2.015 | <b>2.570</b> | 3.364 | <b>4.032</b> | 4.773 | 6.868 |
| 6            | 0.131 | 0.264 | 0.404 | 0.553 | 0.717 | 0.905 | 1.134 | 1.439 | 1.943 | <b>2.446</b> | 3.142 | 3.707        | 4.316 | 5.958 |
| 7            | 0.130 | 0.263 | 0.401 | 0.549 | 0.711 | 0.896 | 1.119 | 1.414 | 1.894 | <b>2.364</b> | 2.997 | 3.499        | 4.029 | 5.408 |
| 8            | 0.129 | 0.261 | 0.399 | 0.545 | 0.706 | 0.888 | 1.101 | 1.396 | 1.859 | <b>2.306</b> | 2.895 | 3.355        | 3.832 | 5.041 |
| 9            | 0.129 | 0.261 | 0.397 | 0.543 | 0.702 | 0.883 | 1.099 | 1.383 | 1.833 | <b>2.262</b> | 2.821 | 3.249        | 3.689 | 4.780 |
| 10           | 0.128 | 0.260 | 0.396 | 0.541 | 0.699 | 0.879 | 1.093 | 1.372 | 1.812 | <b>2.228</b> | 2.763 | 3.169        | 3.581 | 4.586 |
| 11           | 0.128 | 0.259 | 0.395 | 0.539 | 0.697 | 0.875 | 1.087 | 1.363 | 1.795 | <b>2.201</b> | 2.718 | 3.105        | 3.496 | 4.436 |
| 12           | 0.128 | 0.259 | 0.394 | 0.538 | 0.695 | 0.872 | 1.083 | 1.356 | 1.782 | <b>2.178</b> | 2.681 | 3.054        | 3.428 | 4.317 |
| 13           | 0.128 | 0.258 | 0.394 | 0.537 | 0.693 | 0.870 | 1.079 | 1.350 | 1.770 | <b>2.160</b> | 2.650 | 3.012        | 3.372 | 4.220 |
| 14           | 0.128 | 0.258 | 0.393 | 0.536 | 0.692 | 0.868 | 1.076 | 1.345 | 1.761 | <b>2.144</b> | 2.624 | 2.976        | 3.325 | 4.140 |
| 15           | 0.127 | 0.257 | 0.392 | 0.535 | 0.691 | 0.866 | 1.073 | 1.340 | 1.751 | <b>2.135</b> | 2.602 | 2.946        | 3.286 | 4.072 |
| 16           | 0.127 | 0.257 | 0.392 | 0.535 | 0.690 | 0.864 | 1.071 | 1.336 | 1.745 | <b>2.119</b> | 2.583 | 2.920        | 3.252 | 4.014 |
| 17           | 0.126 | 0.253 | 0.399 | 0.534 | 0.682 | 0.863 | 1.069 | 1.333 | 1.739 | <b>2.109</b> | 2.569 | 2.892        | 3.224 | 3.961 |
| 18           | 0.124 | 0.257 | 0.391 | 0.538 | 0.688 | 0.862 | 1.062 | 1.334 | 1.734 | <b>2.109</b> | 2.552 | 2.878        | 3.196 | 3.921 |
| 19           | 0.124 | 0.259 | 0.392 | 0.533 | 0.687 | 0.861 | 1.065 | 1.327 | 1.729 | <b>2.093</b> | 2.539 | 2.860        | 3.173 | 3.883 |
| 20           | 0.127 | 0.256 | 0.390 | 0.532 | 0.687 | 0.86  | 1.064 | 1.323 | 1.724 | <b>2.086</b> | 2.528 | 2.845        | 3.153 | 3.849 |
| 21           | 0.122 | 0.256 | 0.396 | 0.535 | 0.686 | 0.859 | 1.067 | 1.323 | 1.720 | <b>2.076</b> | 2.516 | 2.834        | 3.132 | 3.813 |
| 22           | 0.127 | 0.256 | 0.390 | 0.532 | 0.685 | 0.858 | 1.061 | 1.322 | 1.711 | <b>2.073</b> | 2.508 | 2.818        | 3.118 | 3.792 |
| 23           | 0.127 | 0.253 | 0.390 | 0.531 | 0.685 | 0.855 | 1.060 | 1.319 | 1.713 | <b>2.067</b> | 2.499 | 2.803        | 3.104 | 3.766 |
| 24           | 0.127 | 0.256 | 0.39  | 0.531 | 0.688 | 0.856 | 1.059 | 1.318 | 1.710 | <b>2.063</b> | 2.492 | 2.797        | 3.090 | 3.744 |
| 25           | 0.129 | 0.251 | 0.389 | 0.531 | 0.684 | 0.852 | 1.058 | 1.316 | 1.701 | <b>2.055</b> | 2.481 | 2.784        | 3.072 | 3.721 |
| 26           | 0.129 | 0.256 | 0.386 | 0.539 | 0.684 | 0.855 | 1.055 | 1.315 | 1.705 | <b>2.055</b> | 2.476 | 2.778        | 3.069 | 3.706 |
| 27           | 0.128 | 0.259 | 0.389 | 0.530 | 0.683 | 0.851 | 1.056 | 1.317 | 1.703 | <b>2.058</b> | 2.477 | 2.777        | 3.056 | 3.689 |



|    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |              |       |       |       |       |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 28 | 0.126 | 0.255 | 0.383 | 0.530 | 0.683 | 0.856 | 1.056 | 1.312 | 1.701 | <b>2.044</b> | 2.467 | 2.763 | 3.047 | 3.679 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|

**Table de la Loi de Student**

**Annexe 2**

| n  | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |        |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| J  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 1  | 0.7071 | 0.7071 | 0.6872 | 0.6646 | 0.6431 | 0.6233 | 0.6052 | 0.5888 | 0.5739 |        |
| 2  |        | 0.0000 | 0.1677 | 0.2413 | 0.2806 | 0.3031 | 0.3164 | 0.3244 | 0.3291 |        |
| 3  |        |        |        | 0.0000 | 0.0875 | 0.1401 | 0.1743 | 0.1976 | 0.2141 |        |
| 4  |        |        |        |        |        | 0.0000 | 0.0561 | 0.0947 | 0.1224 |        |
| 5  |        |        |        |        |        |        |        | 0.0000 | 0.0399 |        |
|    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| n  | 11     | 12     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 18     | 19     | 20     |
| J  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 1  | 0.5601 | 0.5475 | 0.5359 | 0.5251 | 0.5150 | 0.5056 | 0.4963 | 0.4886 | 0.4808 | 0.4734 |
| 2  | 0.3315 | 0.3325 | 0.3325 | 0.3318 | 0.3306 | 0.3290 | 0.3273 | 0.3253 | 0.3232 | 0.3211 |
| 3  | 0.2260 | 0.2347 | 0.2412 | 0.2460 | 0.2495 | 0.2521 | 0.2540 | 0.2553 | 0.2561 | 0.2565 |
| 4  | 0.1429 | 0.1586 | 0.1707 | 0.1802 | 0.1878 | 0.1939 | 0.1988 | 0.2027 | 0.2059 | 0.2085 |
| 5  | 0.0695 | 0.0922 | 0.1099 | 0.1240 | 0.1353 | 0.1447 | 0.1524 | 0.1587 | 0.1641 | 0.1686 |
| 6  | 0.0000 | 0.0303 | 0.0539 | 0.0727 | 0.0880 | 0.1005 | 0.1109 | 0.1197 | 0.1271 | 0.1334 |
| 7  |        |        | 0.0000 | 0.0240 | 0.0433 | 0.0593 | 0.0725 | 0.0837 | 0.0932 | 0.1013 |
| 8  |        |        |        |        | 0.0000 | 0.0196 | 0.0359 | 0.0496 | 0.0612 | 0.0711 |
| 9  |        |        |        |        |        |        | 0.0000 | 0.0163 | 0.0303 | 0.0422 |
| 10 |        |        |        |        |        |        |        |        | 0.0000 | 0.0140 |
|    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| n  | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     | 26     | 27     | 28     | 29     | 30     |
| J  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 1  | 0.4643 | 0.4590 | 0.4542 | 0.4493 | 0.4450 | 0.4407 | 0.4366 | 0.4328 | 0.4291 | 0.4254 |
| 2  | 0.3185 | 0.3156 | 0.3126 | 0.3098 | 0.3069 | 0.3043 | 0.3018 | 0.2992 | 0.2968 | 0.2944 |
| 3  | 0.2578 | 0.2571 | 0.2563 | 0.2554 | 0.2543 | 0.2533 | 0.2522 | 0.2510 | 0.2499 | 0.2487 |
| 4  | 0.2119 | 0.2131 | 0.2139 | 0.2145 | 0.2148 | 0.2151 | 0.2152 | 0.2151 | 0.2150 | 0.2148 |
| 5  | 0.1736 | 0.1764 | 0.1787 | 0.1807 | 0.1822 | 0.1836 | 0.1848 | 0.1857 | 0.1064 | 0.1870 |
| 6  | 0.1399 | 0.1443 | 0.1480 | 0.1512 | 0.1539 | 0.1563 | 0.1584 | 0.1601 | 0.1616 | 0.1630 |
| 7  | 0.1092 | 0.1150 | 0.1201 | 0.1245 | 0.1283 | 0.1316 | 0.1346 | 0.1372 | 0.1395 | 0.1415 |
| 8  | 0.0804 | 0.0878 | 0.0941 | 0.0997 | 0.1046 | 0.1089 | 0.1128 | 0.1162 | 0.1192 | 0.1219 |
| 9  | 0.0530 | 0.0618 | 0.0696 | 0.0764 | 0.0823 | 0.0876 | 0.0923 | 0.0965 | 0.1002 | 0.1036 |
| 10 | 0.0263 | 0.0368 | 0.0459 | 0.0539 | 0.0610 | 0.0672 | 0.0728 | 0.0778 | 0.0822 | 0.0862 |
| 11 | 0.0000 | 0.0122 | 0.0228 | 0.0321 | 0.0403 | 0.0476 | 0.0540 | 0.0598 | 0.0650 | 0.0697 |



|    |  |  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----|--|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 12 |  |  | 0.0000 | 0.0107 | 0.0200 | 0.0284 | 0.0358 | 0.0424 | 0.0483 | 0.0537 |
| 13 |  |  |        |        | 0.0000 | 0.0094 | 0.0178 | 0.0253 | 0.0320 | 0.0381 |
| 14 |  |  |        |        |        |        | 0.0000 | 0.0084 | 0.0159 | 0.0227 |
| 15 |  |  |        |        |        |        |        |        | 0.0000 | 0.0076 |

**Table des coefficients (Tests de Shapiro et Wilk)**

| N  | W '95%'      | W '99%'      | N  | W '95%' | W '99%' |
|----|--------------|--------------|----|---------|---------|
| 5  | 0.762        | 0.686        | 28 | 0.924   | 0.896   |
| 6  | 0.788        | 0.713        | 29 | 0.926   | 0.898   |
| 7  | <b>0.803</b> | <b>0.730</b> | 30 | 0.927   | 0.900   |
| 8  | 0.818        | 0.749        | 31 | 0.929   | 0.902   |
| 9  | 0.829        | 0.764        | 32 | 0.930   | 0.904   |
| 10 | 0.842        | 0.781        | 33 | 0.931   | 0.906   |
| 11 | 0.850        | 0.792        | 34 | 0.933   | 0.908   |
| 12 | 0.859        | 0.805        | 35 | 0.934   | 0.910   |
| 13 | 0.856        | 0.814        | 36 | 0.935   | 0.912   |
| 14 | 0.874        | 0.825        | 37 | 0.936   | 0.914   |
| 15 | 0.881        | 0.835        | 38 | 0.938   | 0.916   |
| 16 | 0.837        | 0.844        | 39 | 0.939   | 0.917   |
| 17 | 0.892        | 0.851        | 40 | 0.940   | 0.919   |
| 18 | 0.897        | 0.858        | 41 | 0.941   | 0.920   |
| 19 | 0.901        | 0.863        | 42 | 0.942   | 0.922   |
| 20 | 0.905        | 0.868        | 43 | 0.943   | 0.923   |
| 21 | 0.908        | 0.873        | 44 | 0.944   | 0.924   |
| 22 | 0.911        | 0.878        | 45 | 0.945   | 0.926   |
| 23 | 0.914        | 0.881        | 46 | 0.945   | 0.927   |
| 24 | 0.916        | 0.884        | 47 | 0.946   | 0.928   |
| 25 | 0.918        | 0.888        | 48 | 0.947   | 0.929   |
| 26 | 0.920        | 0.891        | 49 | 0.947   | 0.929   |
| 27 | 0.923        | 0.894        | 50 | 0.947   | 0.930   |

**Test de Shapiro et Wilk**



**Annexe 3**



| P  | n = 2 |       | n = 3 |       | n = 4 |       | n = 5 |       | n = 6 |       |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    | 1 %   | 5 %   | 1 %   | 5 %   | 1 %   | 5 %   | 1 %   | 5 %   | 1 %   | 5 %   |
| 2  | —     | —     | 0,995 | 0,975 | 0,979 | 0,938 | 0,959 | 0,906 | 0,937 | 0,877 |
| 3  | 0,993 | 0,967 | 0,942 | 0,871 | 0,883 | 0,798 | 0,834 | 0,746 | 0,793 | 0,707 |
| 4  | 0,968 | 0,906 | 0,864 | 0,768 | 0,781 | 0,684 | 0,721 | 0,629 | 0,676 | 0,590 |
| 5  | 0,928 | 0,841 | 0,788 | 0,684 | 0,696 | 0,596 | 0,633 | 0,544 | 0,588 | 0,506 |
| 6  | 0,883 | 0,781 | 0,722 | 0,616 | 0,626 | 0,532 | 0,564 | 0,480 | 0,520 | 0,445 |
| 7  | 0,838 | 0,727 | 0,664 | 0,561 | 0,568 | 0,480 | 0,508 | 0,431 | 0,466 | 0,397 |
| 8  | 0,794 | 0,680 | 0,615 | 0,516 | 0,521 | 0,438 | 0,463 | 0,391 | 0,423 | 0,360 |
| 9  | 0,754 | 0,638 | 0,573 | 0,478 | 0,481 | 0,403 | 0,425 | 0,358 | 0,387 | 0,329 |
| 10 | 0,718 | 0,602 | 0,536 | 0,445 | 0,447 | 0,373 | 0,393 | 0,331 | 0,357 | 0,303 |
| 11 | 0,684 | 0,570 | 0,504 | 0,417 | 0,418 | 0,348 | 0,366 | 0,308 | 0,332 | 0,281 |
| 12 | 0,653 | 0,541 | 0,475 | 0,392 | 0,392 | 0,328 | 0,343 | 0,288 | 0,310 | 0,262 |
| 13 | 0,624 | 0,515 | 0,450 | 0,371 | 0,369 | 0,307 | 0,322 | 0,271 | 0,291 | 0,243 |
| 14 | 0,599 | 0,492 | 0,427 | 0,352 | 0,349 | 0,291 | 0,304 | 0,255 | 0,274 | 0,232 |
| 15 | 0,575 | 0,471 | 0,407 | 0,335 | 0,332 | 0,276 | 0,289 | 0,242 | 0,259 | 0,220 |
| 16 | 0,553 | 0,452 | 0,388 | 0,319 | 0,316 | 0,262 | 0,274 | 0,230 | 0,246 | 0,208 |
| 17 | 0,532 | 0,434 | 0,372 | 0,305 | 0,301 | 0,250 | 0,261 | 0,219 | 0,234 | 0,198 |
| 18 | 0,514 | 0,418 | 0,356 | 0,293 | 0,288 | 0,240 | 0,249 | 0,209 | 0,223 | 0,189 |
| 19 | 0,496 | 0,403 | 0,343 | 0,281 | 0,276 | 0,230 | 0,238 | 0,200 | 0,214 | 0,181 |
| 20 | 0,480 | 0,389 | 0,330 | 0,270 | 0,265 | 0,220 | 0,229 | 0,192 | 0,205 | 0,174 |
| 21 | 0,465 | 0,377 | 0,318 | 0,261 | 0,255 | 0,212 | 0,220 | 0,185 | 0,197 | 0,167 |
| 22 | 0,450 | 0,365 | 0,307 | 0,252 | 0,246 | 0,204 | 0,212 | 0,178 | 0,189 | 0,160 |
| 23 | 0,437 | 0,354 | 0,297 | 0,243 | 0,238 | 0,197 | 0,204 | 0,172 | 0,182 | 0,155 |
| 24 | 0,425 | 0,343 | 0,287 | 0,235 | 0,230 | 0,191 | 0,197 | 0,166 | 0,176 | 0,149 |
| 25 | 0,413 | 0,334 | 0,278 | 0,228 | 0,222 | 0,185 | 0,190 | 0,160 | 0,170 | 0,144 |
| 26 | 0,402 | 0,325 | 0,270 | 0,221 | 0,215 | 0,178 | 0,184 | 0,155 | 0,164 | 0,140 |
| 27 | 0,391 | 0,316 | 0,262 | 0,215 | 0,209 | 0,172 | 0,179 | 0,150 | 0,159 | 0,135 |
| 28 | 0,382 | 0,308 | 0,255 | 0,209 | 0,202 | 0,168 | 0,173 | 0,146 | 0,154 | 0,131 |
| 29 | 0,372 | 0,300 | 0,248 | 0,203 | 0,196 | 0,164 | 0,168 | 0,142 | 0,150 | 0,127 |
| 30 | 0,363 | 0,293 | 0,241 | 0,198 | 0,191 | 0,158 | 0,164 | 0,138 | 0,145 | 0,124 |
| 31 | 0,355 | 0,280 | 0,235 | 0,193 | 0,186 | 0,155 | 0,159 | 0,134 | 0,141 | 0,120 |
| 32 | 0,347 | 0,280 | 0,229 | 0,188 | 0,181 | 0,151 | 0,155 | 0,131 | 0,138 | 0,117 |
| 33 | 0,339 | 0,273 | 0,224 | 0,184 | 0,177 | 0,147 | 0,151 | 0,127 | 0,134 | 0,114 |
| 34 | 0,332 | 0,267 | 0,218 | 0,179 | 0,172 | 0,144 | 0,147 | 0,124 | 0,131 | 0,111 |
| 35 | 0,325 | 0,262 | 0,213 | 0,175 | 0,168 | 0,140 | 0,144 | 0,121 | 0,127 | 0,108 |
| 36 | 0,318 | 0,256 | 0,208 | 0,172 | 0,165 | 0,137 | 0,140 | 0,118 | 0,124 | 0,106 |
| 37 | 0,312 | 0,251 | 0,204 | 0,168 | 0,161 | 0,134 | 0,137 | 0,116 | 0,121 | 0,103 |
| 38 | 0,306 | 0,246 | 0,200 | 0,164 | 0,157 | 0,131 | 0,134 | 0,113 | 0,119 | 0,101 |
| 39 | 0,300 | 0,242 | 0,196 | 0,161 | 0,154 | 0,128 | 0,131 | 0,111 | 0,116 | 0,099 |
| 40 | 0,294 | 0,237 | 0,192 | 0,158 | 0,151 | 0,126 | 0,128 | 0,108 | 0,114 | 0,097 |

*p* = nombre de laboratoires à un niveau donné

*n* = nombre de résultats d'essai par cellule

**Valeurs critiques pour le test de Cochran**

Annexe 4



|                | v <sub>1</sub> | 1    | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8    | 9     | 10    | 12    | 15    | 20    |
|----------------|----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| v <sub>2</sub> |                |      |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |
| 1              |                | 161  | 199,5 | 215,7 | 224,6 | 230,2 | 234   | 236,8 | 239  | 240,5 | 241,9 | 243,9 | 245,9 | 248   |
| 2              |                | 18,5 | 19    | 19,16 | 19,25 | 19,3  | 19,33 | 19,35 | 19,4 | 19,38 | 19,4  | 19,41 | 19,43 | 19,45 |
| 3              |                | 10,1 | 9,55  | 9,28  | 9,12  | 9,01  | 8,94  | 8,89  | 8,85 | 8,81  | 8,79  | 8,74  | 8,7   | 8,66  |
| 4              |                | 7,71 | 6,94  | 6,59  | 6,39  | 6,26  | 6,16  | 6,09  | 6,04 | 6     | 5,96  | 5,91  | 5,86  | 5,8   |
| 5              |                | 6,61 | 5,79  | 5,41  | 5,19  | 5,05  | 4,95  | 4,88  | 4,82 | 4,77  | 4,74  | 4,68  | 4,62  | 4,56  |
| 6              |                | 5,99 | 5,14  | 4,76  | 4,53  | 4,39  | 4,28  | 4,21  | 4,15 | 4,1   | 4,06  | 4     | 3,94  | 3,87  |
| 7              |                | 5,59 | 4,74  | 4,35  | 4,12  | 3,97  | 3,87  | 3,79  | 3,73 | 3,68  | 3,64  | 3,57  | 3,51  | 3,44  |
| 8              |                | 5,32 | 4,46  | 4,07  | 3,84  | 3,69  | 3,58  | 3,5   | 3,44 | 3,39  | 3,35  | 3,28  | 3,22  | 3,15  |
| 9              |                | 5,12 | 4,26  | 3,86  | 3,63  | 3,48  | 3,37  | 3,29  | 3,23 | 3,18  | 3,14  | 3,07  | 3,01  | 2,94  |
| 10             |                | 4,96 | 4,1   | 3,71  | 3,48  | 3,33  | 3,22  | 3,14  | 3,07 | 3,02  | 2,98  | 2,91  | 2,85  | 2,77  |
| 11             |                | 4,84 | 3,98  | 3,59  | 3,36  | 3,2   | 3,09  | 3,01  | 2,95 | 2,9   | 2,85  | 2,79  | 2,72  | 2,65  |
| 12             |                | 4,75 | 3,89  | 3,49  | 3,26  | 3,11  | 3     | 2,91  | 2,85 | 2,8   | 2,75  | 2,69  | 2,62  | 2,54  |
| 13             |                | 4,67 | 3,81  | 3,41  | 3,18  | 3,03  | 2,92  | 2,83  | 2,77 | 2,71  | 2,67  | 2,6   | 2,53  | 2,46  |
| 14             |                | 4,6  | 3,74  | 3,34  | 3,11  | 2,96  | 2,85  | 2,76  | 2,7  | 2,65  | 2,6   | 2,53  | 2,46  | 2,39  |
| 15             |                | 4,54 | 3,68  | 3,29  | 3,06  | 2,9   | 2,79  | 2,71  | 2,64 | 2,59  | 2,54  | 2,48  | 2,4   | 2,33  |
| 16             |                | 4,49 | 3,63  | 3,24  | 3,01  | 2,85  | 2,74  | 2,66  | 2,59 | 2,54  | 2,49  | 2,42  | 2,35  | 2,28  |
| 17             |                | 4,45 | 3,59  | 3,2   | 2,96  | 2,81  | 2,7   | 2,61  | 2,55 | 2,49  | 2,45  | 2,38  | 2,31  | 2,23  |
| 18             |                | 4,41 | 3,55  | 3,16  | 2,93  | 2,77  | 2,66  | 2,58  | 2,51 | 2,46  | 2,41  | 2,34  | 2,27  | 2,19  |
| 19             |                | 4,38 | 3,52  | 3,13  | 2,9   | 2,74  | 2,63  | 2,54  | 2,48 | 2,42  | 2,38  | 2,31  | 2,23  | 2,16  |
| 20             |                | 4,35 | 3,49  | 3,1   | 2,87  | 2,71  | 2,6   | 2,51  | 2,45 | 2,39  | 2,35  | 2,28  | 2,2   | 2,12  |
| 21             |                | 4,32 | 3,47  | 3,07  | 2,84  | 2,68  | 2,57  | 2,49  | 2,42 | 2,37  | 2,32  | 2,25  | 2,18  | 2,1   |
| 22             |                | 4,3  | 3,44  | 3,05  | 2,82  | 2,66  | 2,55  | 2,46  | 2,4  | 2,34  | 2,3   | 2,23  | 2,15  | 2,07  |
| 23             |                | 4,28 | 3,42  | 3,03  | 2,8   | 2,64  | 2,53  | 2,44  | 2,37 | 2,32  | 2,27  | 2,2   | 2,13  | 2,05  |
| 24             |                | 4,26 | 3,4   | 3,01  | 2,78  | 2,62  | 2,51  | 2,42  | 2,36 | 2,3   | 2,25  | 2,18  | 2,11  | 2,03  |
| 25             |                | 4,24 | 3,39  | 2,99  | 2,76  | 2,6   | 2,49  | 2,4   | 2,34 | 2,28  | 2,24  | 2,16  | 2,09  | 2,01  |
| 26             |                | 4,23 | 3,37  | 2,98  | 2,74  | 2,59  | 2,47  | 2,39  | 2,32 | 2,27  | 2,22  | 2,15  | 2,07  | 1,99  |
| 27             |                | 4,21 | 3,35  | 2,96  | 2,73  | 2,57  | 2,46  | 2,37  | 2,31 | 2,25  | 2,2   | 2,13  | 2,06  | 1,97  |
| 28             |                | 4,2  | 3,34  | 2,95  | 2,71  | 2,56  | 2,45  | 2,36  | 2,29 | 2,24  | 2,19  | 2,12  | 2,04  | 1,96  |
| 29             |                | 4,18 | 3,33  | 2,93  | 2,7   | 2,55  | 2,43  | 2,35  | 2,28 | 2,22  | 2,18  | 2,1   | 2,03  | 1,94  |
| 30             |                | 4,17 | 3,32  | 2,92  | 2,69  | 2,53  | 2,42  | 2,33  | 2,27 | 2,21  | 2,16  | 2,09  | 2,01  | 1,93  |
| 40             |                | 4,08 | 3,23  | 2,84  | 2,61  | 2,45  | 2,34  | 2,25  | 2,18 | 2,12  | 2,08  | 2     | 1,92  | 1,84  |
| 60             |                | 4    | 3,15  | 2,76  | 2,53  | 2,37  | 2,25  | 2,17  | 2,1  | 2,04  | 1,99  | 1,92  | 1,84  | 1,75  |
| 120            |                | 3,92 | 3,07  | 2,68  | 2,45  | 2,29  | 2,17  | 2,09  | 2,02 | 1,96  | 1,91  | 1,83  | 1,75  | 1,66  |
| infini         |                | 3,84 | 3     | 2,6   | 2,37  | 2,21  | 2,1   | 2,01  | 1,94 | 1,88  | 1,83  | 1,75  | 1,67  | 1,57  |



TABLE DE FISCHER (95%)

ANNEXE 5

## LA MÉTHODE DE CLASSIFICATION DES RÉACTIFS CHIMIQUE

OHSAS 18001 Pratique de classification selon les directives (CE)  
n°1272/2008

Liste des réactifs

Classification de chaque catégorie des

Liquide

solide

Gaz

Classification de ces réactifs selon la propriété chimique

Acid

Base

Solide organique

Oxydan

Réducteur

Explosif

Classification de dernier groupe des réactifs selon l'incompatibilité  
de nature de danger (9 Pictogrammes)

Classe I

Classe II

Classe III

Classe IV

Classe V

