

NOTATIONS UTILISÉES

Abréviations

ASP	Ammonium Sulfate Phosphate	OCP	Office Chérifien des Phosphates
BMP	Bungue Maroc Phosphore	PFE	Projet de Fin d'Etudes
BPL	Bone Phosphate of Lime (tricalcium phosphate)	PMP	Pakistan Maroc Phosphore
BT	Basse Teneur	PN	Phosphate Naturel
DAP	Di Ammonium Phosphate	SAA	Spectrométrie d'Absorption Atomique
Emaphos	Euro Maroc Phosphore	TBT	Très Basse Teneur
ERIL	Echantillon de Référence Interne du Laboratoire	TSP	Triple Super Phosphate
HT	Haute Teneur		
ICP	Spectrométrie plasma à couplage inductif		
Imacid	Indo Maroc Phosphore		
LD	Limite de Détection		
LQ	Limite de Quantification		
MP	Maroc Phosphore		
MAP	Mono Ammonium Phosphate		
MT	Moyenne Teneur		

Symboles

c	Concentration de l'analyte (mol.L^{-1})	V_{\max}	Valeur maximale dans la série de mesure
C	Coefficient de variation	V_{\min}	Valeur minimale dans la série de mesure
F	Rapport des écarts-types	\bar{x}	Moyenne ou moyenne arithmétique
F_{th}	Valeur critique		
Lim_r	Limite de répétabilité		
Lim_R	Limite de reproductibilité		
S, σ	Écart-type		
V	Variance		

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Fiche signalétique du Groupe OCP.....	5
Tableau 2. Historique du Groupe OCP	6
Tableau 3. Effectif du Département “Analyse et Assurance Qualité”	16
Tableau 4. Liste des équipements au niveau du Département “Analyse et Assurance Qualité”	17
Tableau 5. Résultats obtenus pour les tests de répétabilité pour le cas de la voie humide.	35
Tableau 6. Résultats obtenus pour les tests de répétabilité pour le cas de la voie sèche.	36
Tableau 7. Résultats obtenus pour les tests de reproductibilité pour le cas de la voie humide.	37
Tableau 8. Tests de Fisher pour le cas de la voie humide.	38
Tableau 9. Résultats obtenus pour les tests de reproductibilité pour le cas de la voie sèche.	39
Tableau 10. Tests de Fisher pour le cas de la voie sèche.....	40
Tableau 11. Résultats obtenus pour les tests de justesse pour le cas de la voie humide.....	41
Tableau 12. Résultats obtenus pour les tests de justesse pour le cas de la voie sèche.....	42

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Logo du Groupe OCP.....	3
Figure 2. Répartition des différents pôles miniers et chimiques de l'OCP sur le territoire marocain.....	7
Figure 3. Localisation géographique du site de Jorf Lasfar.....	11
Figure 4. Vue satellite du site de Jorf Lasfar.	11
Figure 5. Localisation des différentes unités du site de Jorf Lasfar.....	13
Figure 6. Vue satellite de MP III et IV indiquant les différents unités de production.....	14
Figure 7. Schéma de principe de la granulométrie laser.	22
Figure 8. Photo de l'instrument de granulomètre laser.....	30

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. PRÉSENTATION DE L'ORGANISME D'ACCUEIL	2
I. Présentation du Groupe OCP	3
I.1. Fiche signalétique.....	5
I.2. Historique	5
I.3. Sites de l'OCP	7
I.1.1. Sites miniers	8
I.1.2. Sites chimiques.....	9
II. Présentation du Complexe Industriel de Jorf Lasfar	10
II.1. Organisation	12
II.1.1. Maroc Phosphore	12
II.1.2. Filiales intégrées	12
II.2. Activités industrielles du complexe chimiques de Jorf Lasfar	13
III. Présentation de la Direction Recherche & Développement	14
IV. Présentation du Département “Analyse et Assurance Qualité”	16
IV.1. Analyse chimique et caractérisation physique.....	16
IV.2. Effectif du Département “Analyse et Assurance Qualité”	16
IV.3. Équipements	17
IV.4. Recherche analytique	17
CHAPITRE 2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA GRANULOMÉTRIE LASER	18
I. Présentation des différentes méthodes d'analyse de la granulométrie	19
II. Description du granulomètre laser.....	20
II.1. Principe.....	20
II.2. Appareillage	22
II.3. Aspect technique	22
II.3.1. Préparation de l'échantillon	22
II.3.2. Affichage et interprétation des résultats	23
III. Généralités sur la validation d'une méthode d'analyse	24
III.1. Définition	24

III.2. Notions statistiques.....	24
III.3. Tests statistiques utilisés pendant la validation d'une méthode.....	26
III.3.1. Intérêt de la comparaison de deux variances	26
III.3.2. Méthode de comparaison.....	26
III.3.2. Critères de validation d'une méthode.....	26
III.3.2.1. Domaine d'application	26
III.3.2.2. Linéarité.....	27
III.3.2.3. Sensibilité	27
III.3.2.4. Limite de détection.....	27
III.3.2.5. Limite de quantification.....	27
III.3.2.6. Spécificité	27
III.3.2.7. Robustesse	27
III.3.2.8. Justesse	27
III.3.2.9. Fidélité.....	27
III.3.2.9.1. Répétabilité selon la norme ISO 5725/86	28
III.3.2.9.2. Limite de répétabilité “ <i>Lim_r</i> ”	28
III.3.2.9.3. Reproductibilité selon la norme ISO 5725/86.....	28
III.3.2.9.4. Limite de reproductibilité “ <i>Lim_R</i> ”	28
CHAPITRE 3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE - VALIDATION D'UNE MÉTHODE DE GRANULOMÉTRIE LASER EN VOIES HUMIDE ET SÈCHE -	29
I. Protocole expérimental.....	30
I.1. Instrument de granulométrie laser	30
I.2. Démarche méthodologique	30
I.2.1. Préparation de l'échantillon de contrôle	30
I.2.2. Phase de pré-mesure	31
II. Résultats et discussion	31
II.1. Domaine d'application	31
II.2. Limite de détection (LD)	31
II.3. Limite de quantification (LQ)	33
II.4. Linéarité	33
II.5. Spécificité	33
II.6. Sensibilité.....	33
II.7. Tests de fidélité	33
II.7.1. Tests de répétabilité.....	33

Validation d'une méthode de granulométrie laser

II.7.2. Tests de reproductibilité	37
II.8. Tests de justesse	41
CONCLUSION	43

INTRODUCTION

L'originalité de la plateforme du Département “Analyse et Assurance Qualité” de la Direction Recherche & Développement du Pôle Industriel OCP est de couvrir un champ complet des techniques liées à l'analyse physico-chimique, du fait qu'elle offre un éventail de méthodes d'investigation et à avoir axé son développement autour de la complémentarité des techniques analytiques. Parmi ces techniques, nous allons particulièrement nous intéresser dans ce travail de Projet de Fin d'Etudes (PFE) à la méthode de granulométrie laser que le Département a tout récemment acquis afin de couvrir les besoins en prestation interne en termes de mesure de la taille des particules de manière simple et rapide.

Cependant, même si la granulométrie laser est une technique de plus en plus utilisée, elle reste cependant souvent méconnue en terme théorique, ainsi que dans ses possibilités au niveau pratique. De plus, l'interprétation des résultats ou leur transposition suivant les systèmes de mesure utilisés et les matrices assujetties à l'analyse, sont parfois mal maîtrisés. C'est pourquoi, dans le cadre de ce stage de PFE visant la caractérisation en composition élémentaire de différents gisements de phosphates du Maroc, nous avons procédé à la validation d'une méthode de granulométrie laser appliquée à la matrice phosphate naturel (PN).

Ce rapport est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre sera présenté l'organisme d'accueil, ses différentes activités et services qu'il offre et son fonctionnement. L'entité d'accueil, où a eu lieu précisément mon stage, sera également décrite.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique qui porte sur les différentes méthodes d'analyse de la granulométrie, une description de l'instrument “granulomètre laser” ainsi que sur la démarche méthodologique généralement adoptée pour la validation d'une méthode d'analyse physico-chimique.

Le troisième chapitre exposera l'aspect expérimental de la validation d'une méthode de granulométrie laser en voies humide et sèche, les résultats obtenus et leur discussion.

Rapport Gratuit.Com

CHAPITRE 1.

PRÉSENTATION DE L'ORGANISME D'ACCUEIL

I. Présentation du Groupe OCP

L'Office Chérifien des Phosphates (OCP) est un groupe spécialisé dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation du phosphate et de ses dérivés [1].

Principalement utilisé dans la fabrication des engrais, le phosphate provient du sous-sol marocain. Selon les cas, le minerai subit une ou plusieurs opérations de traitement (criblage, séchage, calcination, flottation, enrichissement à sec). Une fois traité, il est exporté tel quel ou bien livré aux industries chimiques du groupe, à Jorf Lasfar ou à Safi, pour être transformé en produits dérivés (commercialisables : acide phosphorique de base, acide phosphorique purifié, engrais solides (on parle alors de valorisation)) [1].

Premier exportateur mondial de phosphate sous toutes ses formes, le Groupe OCP écoule 95% de sa production en dehors des frontières nationales, sur les cinq continents.

Le logo du Groupe OCP (Figure 1) symbolise une dent de requin, fossile courant des phosphates marocains. Cette figure est reproduite d'une part, l'étoile du drapeau continents où se retrouvent les est inscrit dans un cercle autour en arc de cercle, symboles de fertilité



cinq fois à l'identique rappelant, national et, d'autre part, les cinq marchandises de l'OCP. L'ensemble duquel sont disposés deux épis croisés et de croissance.

Figure 1. Logo du Groupe OCP.

L'activité industrielle des phosphates est répartie en deux catégories :

- L'activité minière qui consiste à l'extraction minière de phosphate et au traitement.
- L'activité chimique qui consiste à la valorisation du phosphate en produisant l'acide

phosphorique et les engrains phosphatés.

I.1. Fiche signalétique

Tableau 1. Fiche signalétique du Groupe OCP.

Dénomination	Groupe Office Chérifiens des Phosphates (OCP)
Siège	2, Rue El Abtal, Hay Raha Route d'El Jadida -20200 Casablanca
Date de création	07/08/1920
Actuel Président Directeur Général	M. Mustapha TERRAB
Forme juridique	Établissement publique relevant du droit privé
Effectif	Environ 21 000
Secteur d'activité	Extraction, valorisation et commercialisation des phosphates et produits divers
Centres de production	4 centres d'exploitations minières (Khouribga, Benguerir, Youssoufia, Boucraâ), 2 sites chimiques (Safi et Jorf Lasfar)
Produits	Phosphates, acide phosphorique et engrais

I.2. Historique

Le Maroc est certes le pays qui dispose des plus grandes réserves de phosphates, mais cela ne suffit guère pour assurer son développement industriel. De ce fait, le Maroc s'est lancé dans la valorisation locale d'une grande partie de ses phosphates.

Le Groupe OCP joue un rôle important sur le plan économique et social du pays. Il détient le monopole de la recherche, de l'exploitation de valorisation et de la commercialisation du phosphate et de ses dérivés.

Le sous-sol marocain renferme les plus importants gisements de la planète avec trois-quarts des réserves mondiales 98% dans le centre du pays et 2% dans le sud.

À nos jours, plus de 90% des quantités extraites de phosphates sont obtenus selon la méthode à ciel ouvert, le reste étant quasiment produit par le secteur souterrain mécanisé. La principale utilisation du phosphate est la production l'acide phosphorique et des engrais.

Le développement du Groupe OCP a été marqué par quelques grandes dates (Tableau 2).

Tableau 2. Historique du Groupe OCP.

1920	Création le 7 août de l'OCP
1921	Début de l'exploitation en souterrain du phosphate dans la région d'Oued Zem sur le gisement des Oulad Abdoun, le 1 ^{er} mars
1931	Début de l'extraction en souterrain à Youssoufia
1932	Ouverture du centre minier de Youssoufia. Premières expéditions du phosphate de Youssoufia vers le port de Casablanca
1936	Premier train de phosphate de Youssoufia vers le port de Safi
1942	Création d'une unité de calcination à Youssoufia
1951	Démarrage de l'extraction à Sidi-Daoui (Khouribga). Début du développement des installations de séchage et de calcination à Khouribga
1954	Démarrage des premières installations de séchage à Youssoufia
1959	Création de Smesi en mai
1961	Mise en service de la première laverie à Khouribga
1962	Introduction de la mécanisation de souterrain à Youssoufia en septembre
1965	Création de la société Maroc Chimie. Début de la valorisation avec le démarrage des installations de l'usine de Maroc Chimie à Safi
1967	Introduction de la mécanisation du souterrain à Khouribga
1969	Entrée en exploitation de la première recette de phosphate noir à Youssoufia
1973	Création de Sotreg en juillet, de Maroc Phosphore en août et de Marphocéan en octobre
1974	Lancement des travaux pour la réalisation du centre minier de Benguerir en mai
1975	Création du Groupe OCP (décision de création en juillet 1974 et mise en place en janvier 1975). Création du Cerphos en octobre
1976	Transfert au Maroc du siège social de la société Phousboucraâ, dont l'OCP détient 65% du capital (mai)
1978	Démarrage de la première unité de calcination à Youssoufia
1979	Transfert des bureaux de la Direction Générale au nouveau siège à Casablanca
1981	Démarrage de Maroc Phosphore II. l'OCP entre dans le capital de la société Prayon (Belgique)
1982	Début des travaux de construction du complexe chimique Maroc Phosphore III-IV à Jorf Lasfar (mars)
1986	Démarrage des différentes lignes d'acide sulfurique et d'acide phosphorique de Maroc Phosphore III-IV
1988	Chargement du premier navire de DAP de Jorf Lasfar (janvier)
1994	Démarrage du projet minier de Sidi Chennane
1996	Création de la société Euro-Maroc Phosphore (Emaphos). Lancement des travaux de construction de l'usine d'acide phosphorique purifié d'Emaphos, à Jorf Lasfar (janvier-février)
1997	Accord d'association entre le Groupe OCP et le Groupe indien Birla pour la réalisation, en joint venture, d'une unité de production d'acide phosphorique à Jorf Lasfar de 330 000 tonnes de P ₂ O ₅ par an (mars)
1998	Démarrage de la production d'acide phosphorique purifié (Emaphos, Jorf Lasfar) le 31 janvier. Le Groupe OCP obtient le Prix national de la qualité
1999	Démarrage de la production d'acide phosphorique de l'usine d'Imacid à Jorf Lasfar le 1 ^{er} novembre
2002	Prise de participation dans la société indienne PPL en joint-venture avec le Groupe Birla
2003	L'OCP est devenu le seul actionnaire de Phousboucraâ
2004	Création de la Société "Pakistan Maroc Phosphore" S.A. en joint-venture entre l'OCP et Fauji Fertilizer Bin Qasim Limited (Pakistan)

I.3. Sites de l'OCP

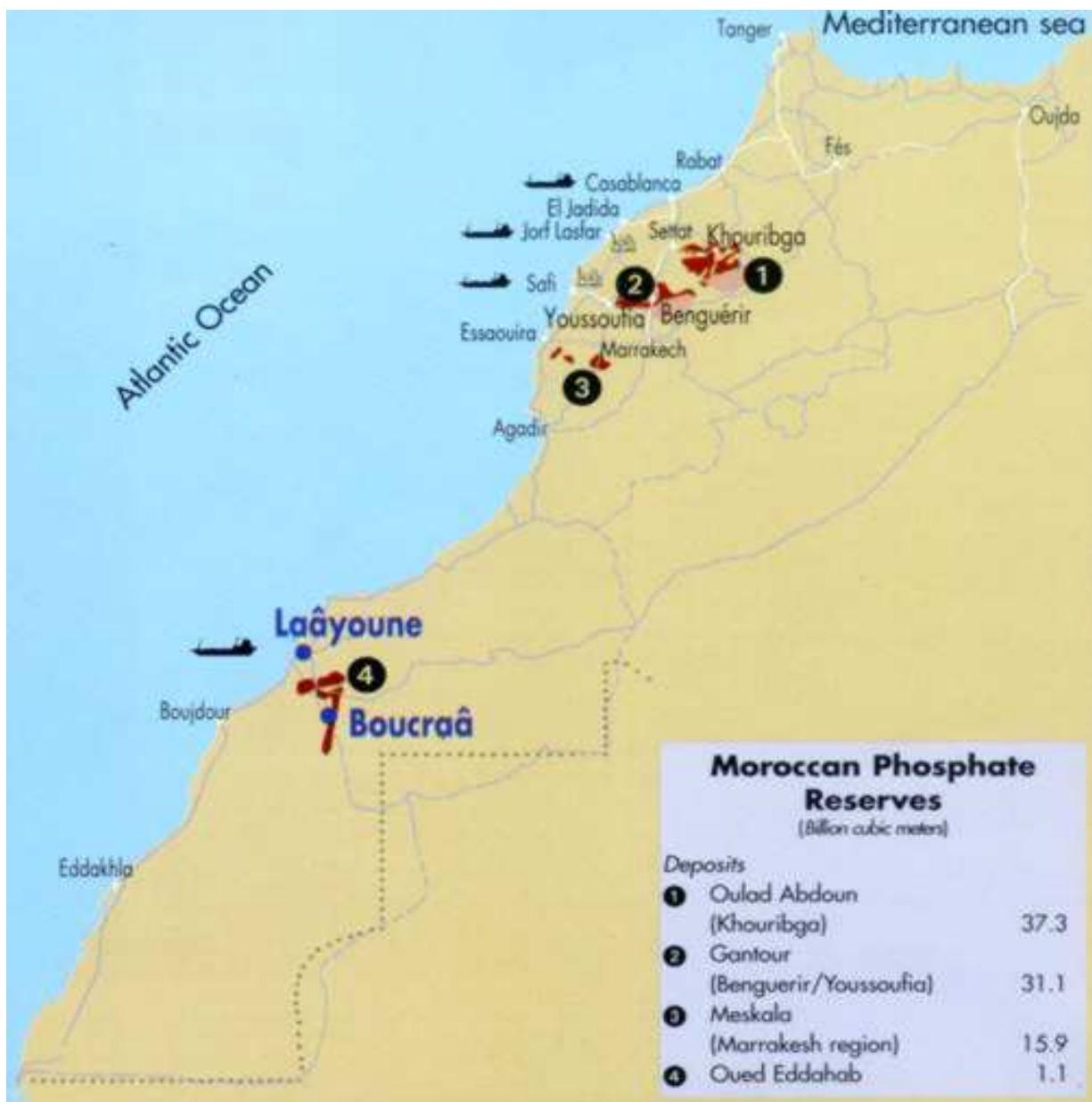


Figure 2. Répartition des différents pôles miniers et chimiques de l'OCP sur le territoire marocain.

I.1.1. Sites miniers

Le minerai de phosphate est extrait du sous-sol marocain qui possède les trois-quarts des réserves mondiales. On peut citer comme sites d'extraction et de traitement :

- **Khouribga**

Khouribga constitue la plus importante zone de production de phosphate du Groupe OCP dont les réserves sont estimées à plus de 35 milliards de m³. La capacité de production s'élève à 19 millions de tonnes par an.

Après son extraction, le phosphate épierré est stocké avant d'être repris pour alimenter les usines de traitement. En fonction de sa teneur en BPL (Bon Phosphate of Lime), le minerai est classé en quatre catégories : HT (haute teneur), MT (moyenne teneur), BT (basse teneur), TBT (très basse teneur).

Les phosphates HT et MT sont considérés comme des produits marchands sans enrichissement. Par contre, les phosphates BT et TBT doivent subir un enrichissement avant leur utilisation dans la fabrication des qualités marchandes.

- **Benguérir**

À 17 km à l'est de Benguérir se situe une mine à ciel ouvert. Une série d'études vise à faire passer le potentiel d'extraction de 3,10 à 4,5 millions de tonnes par an à l'horizon 2018.

Après son extraction, la production de Benguérir est acheminée par camions et par trains jusqu'aux industries chimiques de Safi ou à l'usine de traitement de Youssoufia. Une partie de la production destinée à l'exportation est expédiée via les ports de Jorf Lasfar et de Casablanca.

- **Youssoufia**

Les réserves sont de l'ordre de 10,2 milliards de m³. Le gisement de phosphate de Youssoufia est constitué de deux types de minerais. Un phosphate "clair" contenant peu de matières organiques, dont l'exploitation a commencé en 1931 et mis en valeur à la fin des années 60, et le phosphate "noir" qui est riche en matières organiques.

À Youssoufia, l'exploitation se fait en souterrain à l'aide de techniques modernes. Le potentiel d'extraction avoisine les 1,2 million de tonnes de phosphate par an. Le site dispose par ailleurs de deux stations de chargement de trains dont la capacité totale approche les 20 millions de tonnes par an. Le phosphate traité est ainsi transporté par rail jusqu'à Safi pour alimenter les usines de fabrication d'engrais et d'acide phosphorique. Une partie de la production destinée à l'exportation est expédiée via les ports de Safi, Jorf Lasfar et Casablanca. Depuis 1998, le Groupe OCP exploite également la mine de Bouchane, située à 40 km du site de Youssoufia. L'extraction du phosphate en découvert est réalisée au moyen de bulldozers. La production est ensuite traitée entièrement à Youssoufia.

▪ **Boucraâ-Laâyoune**

Les gisements de phosphate d'Oued Eddahab sont situés dans les provinces du Sud, à 50 km au sud-est de la ville de Laâyoune et à 1 200 km de Casablanca. Leurs réserves sont estimées à 1,13 milliard de m³.

Seul le gisement de Boucraâ est actuellement en exploitation compte tenu de ses réserves et de sa teneur; La capacité de production est de l'ordre de 2,4 millions de tonnes par an. L'exploitation se fait à ciel ouvert. Une fois criblé, le phosphate est transporté de Boucraâ jusqu'aux usines de traitement situées à Laâyoune-Plage; Sur place, le phosphate est lavé par l'eau de mer, rincé par l'eau douce (provenant d'une usine de dessalement) et est ensuite séché. Cette opération est destinée essentiellement à améliorer la teneur en BPL du produit et abaisser le taux d'humidité. Le phosphate est ensuite acheminé jusqu'aux quais de chargement des navires, avant d'être exporté.

I.1.2. Sites chimiques

Depuis 1965, le Groupe OCP s'est doté de complexes chimiques spécialisés dans la production d'acide phosphorique et d'engrais. Ces derniers se trouvent sur deux sites géographiques distincts : Safi et Jorf Lasfar. La moitié de la production environ est concentrée puis exportée comme produit semi-fini (acide phosphorique marchand) tandis que l'autre moitié est transformée localement en engrains solides. La majeure partie de ces engrains est exportée, la faible partie vendue aux agriculteurs locaux est amplement suffisante.

Actuellement, la plupart des unités d'acide phosphorique du Groupe OCP subissent un "revamping" qui a permis d'augmenter sensiblement leur capacité de production.

▪ **Safi**

Premier site chimique du Groupe OCP, le complexe de Safi a démarré en 1965 pour valoriser les phosphates de Gantour (région englobant les sites de Benguerir et de Youssoufia). Il se compose de trois unités : Maroc Chimie, Maroc Phosphore I et Maroc Phosphore II. L'unité peut produire chaque année 400 000 tonnes d'acide phosphorique et trois types d'engrais : 500 000 tonnes de TSP (Triple Super Phosphate), 30 000 tonnes d'ASP (Ammonium Sulfate Phosphate) et 250 000 tonnes de NPK (Azote Phosphate Potassium). Maroc Phosphore I et Maroc Phosphore II ont, quant à eux, une capacité annuelle de production de 1,1 million de tonnes d'acide phosphorique (630 000 tonnes pour la première unité et 470 000 pour la seconde) et 400 000 tonnes d'engrais MAP (Mono Ammonium Phosphate).

- **Jorf Lasfar**

S'agissant du site d'accueil, le complexe industriel de Jorf Lasfar sera décrit d'une manière plus détaillée dans le paragraphe suivant.

II. Présentation du Complexe Industriel de Jorf Lasfar

Situé sur le littoral atlantique (Figure 3), à 20 km au sud-ouest d'El Jadida, le complexe industriel de Jorf Lasfar a démarré sa production en 1986. Cette nouvelle unité a permis au Groupe OCP de doubler sa capacité de valorisation des phosphates. Le site a été choisi pour ses multiples avantages : proximité des zones minières, existence d'un port profond, disponibilité de grandes réserves d'eau et présence de terrains pour les extensions futures (Figure 4). Cet ensemble, qui s'étend sur 1 700 hectares, permet de produire chaque année 2 millions de tonnes de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique, nécessitant la transformation de 7,7 millions de tonnes de phosphate (extrait des gisements de Khouribga), 2 millions de tonnes de soufre et 0,5 million de tonnes d'ammoniac.

Les besoins en énergie du complexe sont satisfaits par une centrale de 111 MW utilisant la chaleur de récupération. Une partie de la production est transformée localement en engrais DAP (Di Ammonium Phosphate), MAP, éventuellement NPK et TSP, ainsi qu'en acide phosphorique purifié. L'autre partie est exportée sous forme d'acide phosphorique marchand via les installations portuaires locales.

Le complexe de Jorf Lasfar compte quatre entités, dont l'unité Maroc Phosphore III-IV créée en 1986. Avec la construction de l'usine Emaphos en 1997, en partenariat avec Prayon (Belgique) et CFB (Chemische Fabrik Budenheim, Allemagne), le Groupe OCP a inauguré une nouvelle ère dans la diversification de ses produits finis par la production d'un acide à haute valeur ajoutée : l'acide phosphorique purifié.

Deux ans plus tard, la mise en service d'Imacid, en partenariat avec le Groupe indien Birla, lui a permis d'accroître sa capacité de production d'acide phosphorique de 25% sur le site de Jorf Lasfar. En 2008 et 2009, les unités de Pakistan Maroc Phosphore (PMP, Pakphos) et de Bunge Maroc Phosphore (BMP, Bunge), qui sont aussi des partenariats avec des sociétés étrangères, démarrent à Jorf Lasfar. Ces partenariats fonctionnent de la sorte : l'OCP construit les unités de production et fournit la matière première, les deux parties se répartissent les bénéfices des ventes. D'ici dix ans il est d'ailleurs prévu que des dizaines de sites de la sorte voient le jour. Pour acheminer ses produits, le Groupe OCP s'appuie sur quatre ports qui desservent une quarantaine de pays à travers le monde.

Validation d'une méthode de granulométrie laser



Figure 3. Localisation géographique du site de Jorf Lasfar.



Figure 4. Vue satellite du site de Jorf Lasfar.

II.1. Organisation

Concentré sur ses métiers de base, le Groupe OCP s'appuie sur une structure organisée qui s'articule autour de filiales intégrées dans le cadre de sa stratégie de développement à l'international.

II.1.1. Maroc Phosphore

Société anonyme créée en 1973 et détenue à 100% par l'OCP. Ses activités consistent en la production d'acide phosphorique et d'engrais à Safi et Jorf Lasfar et leur exportation.

II.1.2. Filiales intégrées

Des partenariats ont été réalisés avec des sociétés étrangères (Figure 5) :

- Emaphos

Euro-Maroc-Phosphore (Emaphos) est une filiale dont les capitaux sont détenus en trois parts égales par l'OCP, PRAYON (Belgique) et par la CFB. Emaphos, sur le site marocain de Jorf Lasfar, produit environ 200 000 tonnes d'acide phosphorique par an.

- Imacid

Indo-Maroc Phosphore (Imacid) est créée par l'OCP et la société Chambal Fertilizers and Chemicals Ltd du Groupe Birla (Inde) et est une usine d'acide phosphorique dont la capacité de production annuelle a été portée à 370 000 tonnes de P₂O₅. Un tel volume nécessite 1,2 million de tonnes de phosphate de Khouribga et 330 000 tonnes de soufre.

En mars 2005, un troisième actionnaire fut introduit dans le capital d'Imacid, Tata Chemicals Ltd, filiale du Groupe Indien Tata. La totalité de la production d'Imacid en acide phosphorique est destinée à ces deux actionnaires indiens.

- Pakphos

"Pakistan Maroc Phosphore" S.A. en joint-venture entre l'OCP et Fauji Fertilizer Bin Qasim Limited. Capacité de production est de l'ordre de 375 000 tonnes d'acide phosphorique par an.

- Bunge

Joint-venture entre l'OCP et une société brésilienne. Sa capacité de production est également de l'ordre de 375 000 tonnes d'acide phosphorique par an.

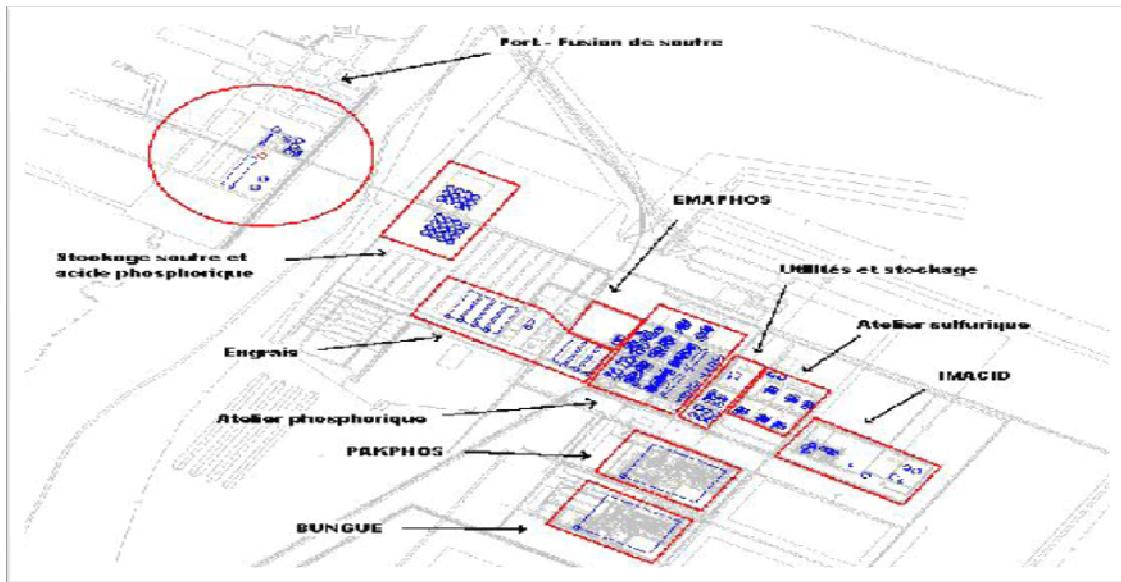


Figure 5. Localisation des différentes unités du site de Jorf Lasfar.

II.2. Activités industrielles du complexe chimiques de Jorf Lasfar

Les principales activités sont : la production de l'acide phosphorique et des engrains destinés essentiellement à l'exportation.

Ce complexe comprend plusieurs ateliers (Figure 6).



Légende :

- █ Atelier de production d'acide sulfurique (6 unités en tout).
- █ Atelier phosphorique, unités de broyage et attaque filtration.
- █ Atelier phosphorique, unités de concentration et stockage.

- Atelier engrais, unités de production et stockage.
- Atelier engrais, nouvelle ligne de production.
- Emaphos, purification d'acide phosphorique.

Figure 6. Vue satellite de MP III et IV indiquant les différents unités de production.

- **Atelier de production d'acide sulfurique**

Cet atelier est consacré à la fabrication de l'acide sulfurique selon trois étapes essentielles :

- La combustion : pour former l'anhydre sulfurique (SO_2).
- La conversion : pour former l'anhydre sulfurique (SO_3).
- L'absorption : pour former l'acide sulfurique (H_2SO_4).

- **Atelier de production d'acide phosphorique**

La fonction essentielle de cet atelier est la production d'acide phosphorique à partir de la réaction du phosphate broyé avec l'acide sulfurique.

- **Atelier de production d'engrais**

Les processus de la fabrication d'acide phosphorique à partir des autres ateliers aboutissent au superphosphate simple ou triple qui est utilisé directement comme engrais ou associé à d'autres sources d'azote ou de potassium pour produire des engrais composés de :

- DAP : Diammonium Phosphate avec une teneur de 46% en P_2O_5 .
- TSP : Triple Super Phosphate avec un seul élément fertilisant qui est le phosphate.
- ASP : Ammonium Super Phosphate, c'est un engrais binaire avec deux éléments fertilisants qui sont le phosphate et l'azote.
- NPK : Ammonium phosphate de potassium, c'est un engrais avec trois éléments fertilisants (Azote, Phosphate, Potassium).

III. Présentation de la Direction Recherche & Développement

La Direction Recherche & Développement comprend plusieurs entités :

- **Département “Analyse et Assurance Qualité”**

S'agissant de l'entité d'accueil, ses activités seront décrites, en détail, plus loin dans ce chapitre (cf. §IV).

- **Unité R&D“ Procédés et Technologies de Séparation”**

Son activité consiste à effectuer des études et recherches dans le domaine de la chimie et du génie chimique.

- **Unité R&D “Matériaux et Corrosion”**

Elle procède à toute étude et recherche relatives aux comportements d'équipements et d'installation dans tous les milieux à caractères corrosifs et/ou abrasifs. Elle apporte conseil, soutien et assistance technique aux industries concernées par les problèmes de corrosion et la tenue des matériaux.

- **Unité R&D “Minéralurgie et Traitement des Phosphates”**

Son activité principale consiste à :

- Réaliser des essais concernant l'étude et la mise au point des différentes étapes du traitement de minerai (lavage, séchage, broyage, flottation et calcination).
- Améliorer les performances des unités de traitement (diagnostic, optimisation, réaménagement des schémas de traitement).
- Réaliser des bilans énergétiques des installations thermiques (unités de séchage, grillage, calcination et générateurs de vapeur).

- **Unité R&D “Acide Phosphorique”**

Elle a pour activité des études et recherches dans le domaine de la valorisation des matières minérales et de la fabrication de l'acide phosphorique : réalisation de divers travaux et essais depuis le stade laboratoire ou pilote jusqu'à la conception des installations de fabrication d'acide phosphorique.

- **Unité R&D “Engrais & Fertilisation”**

Elle s'occupe de :

- Développement de procédés de fabrication des engrains : essais laboratoires, essais pilotes, optimisation du procédé, évaluation des matières premières, gestion des effluents, etc.
- Fabrication de lots et d'échantillons d'engrais pour validation et essais agronomiques : production batch et pilote de 1 à 500 Kg.
- Études d'amélioration de la qualité des engrains.
- Élaboration et formulation de nouveaux produits fertilisants ou engrains à usage spécifique.
- Valorisation des substances naturelles, autres que les phosphates, en tant que fertilisants.

- **Unité R&D “Eau, Environnement, Energie”**

Ses principales activités consistent à l’accompagnement des partenaires exploitants, au niveau des sites miniers et chimiques, dans l’évaluation environnementale et la mise en œuvre de moyens simples et efficaces de lutte contre les différentes formes de pollution à l’émission des sites de l’OCP.

- **Unité R&D “Modélisation & Simulation”**

Son activité principale concerne les travaux de recherche quant à la simulation et la modélisation relatives aux processus d'évaluation des phosphates minéraux, surveillance de processus industriels, etc.

- **Unité de Recherche Documentaire, Veille Scientifique & Technologique**

Elle permet de suivre des actualités concernant le phosphate et les nouvelles technologies dans le but d'améliorer systématiquement le fichier bibliographique de la Direction R&D, du Groupe OCP et de répondre aux besoins des chercheurs en matière d'information et de documentation.

IV. Présentation du Département “Analyse et Assurance Qualité”

IV.1. Analyse chimique et caractérisation physique

Le Département “Analyse et Assurance Qualité” s’occupe des analyses chimiques et de la caractérisation physique principalement des phosphates et dérivés (acide phosphorique, engrais), mais également de tous autres éléments pouvant être contenus dans les sous-produits de l’industrie des phosphates (déchets solides tels que le phosphogypse, éléments contenus dans les effluents liquides ou gazeux), etc.

IV.2. Effectif du Département “Analyse et Assurance Qualité”

Tableau 3. Effectif du Département “Analyse et Assurance Qualité”.

Personnel	Total
Responsables	2
Cadres &Techniciens	14
Autres : Ouvriers	3
Total	19

IV.3. Équipements

Tableau 4. Liste des équipements au niveau du Département “Analyse et Assurance Qualité”.

Désignation de l'équipement	Application
Analyseur Karl Fischer	Titrage volumétrique ou coulométrique
Balances d'analyse	Pesée d'échantillons
Balances d'étalonnage	Etalonnage ou homologation en métrologie
Calcimètre de Bernard	Mesure du volume de CO ₂
Centrifugeuses	Séparation des liquides et des matières solides
Conductivimètre	Mesure de la conductivité
Densimètre	Mesure de la densité des liquides
Dessiccateur halogène	Mesure du taux d'humidité
Diffraction X	Caractérisation de la matière cristallisée
Distillateur d'azote	Détermination de l'azote ammoniacal
Granulomètre laser	Mesure de la taille des particules
Microscope électronique à balayage	Caractérisation microstructurale des matériaux
Spectromètre d'absorption atomique	Dosage de nombreux éléments
Spectromètre plasma à couplage inductif	Dosage de nombreux éléments
Spectrophotomètre UV-visible	Analyse quantitative
Turbidimètre	Mesure de la turbidité

IV.4. Recherche analytique

La recherche développée par le Département “Analyse & Assurance Qualité” est à caractère appliqué :

- Mise au point de nouvelles méthodes d'analyse chimique et de caractérisation physique : mise au point de l'analyse du bore dans les phosphates, mise au point de la granulométrie laser, etc.
- Validation des méthodes d'analyse mises au point : validation de la granulométrie laser (le présent travail), etc.

- Amélioration des méthodes d'analyse chimiques et de caractérisation physique existantes.

CHAPITRE 2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA GRANULOMÉTRIE LASER

I. Présentation des différentes méthodes d'analyse de la granulométrie

L'analyse granulométrique est l'opération consistant à étudier la répartition de différents grains d'un échantillon en fonction de leurs caractéristiques (poids et taille).

En fonction de la dimension et du nombre des grains composant un granulat, on dénomme les granulats : fins, sables, gravillons ou cailloux.

Cependant, pour un granulat donné, tous les grains qui le constituent n'ont pas tous la même dimension. Dans ce cas, on procède au classement des grains par d'autres méthodes.

Il y a plusieurs méthodes d'analyse granulométrique parmi ces méthodes :

- **Tamisage** : qui se base sur le principe de la séparation mécanique.
 - Le tamisage est une méthode d'analyse granulométrique et aussi l'une des plus largement utilisée car peu coûteux.
 - Son principe de base consiste à deviser un matériau pulvérulent en le faisant passer à travers un ou plusieurs tamis dont les caractéristiques sont connues.

Les facteurs susceptibles d'influer sur les résultats du tamisage sont reliés :

- Aux tamis : forme et régularité des ouvertures, rugosité et épaisseur des fils, surface ouverte, planéité de la taille et mise à la masse.
- Aux produits : humidité, température, formes des particules, électrostatique, quantité, fiabilité et cohésion de la poudre.
- Aux conditions au laboratoire : hygrométrie, température et vibration.
- Aux trajectoires, vitesse, amplitude et durée.

N.B. : Même si cette méthode est très répandue et peu coûteuse, elle ne convient pas pour tous les produits, surtout lorsque leur structure est hétérogène car les masses volumiques sont différentes au sein d'un même produit et les particules ont une forme lamellaire ou fibreuse.

- **Sédimentation** (sédimentométrie) : cette méthode utilise la loi de Stokes décrivant la chute d'une particule dans un liquide, cette méthode peu coûteuse est très ordinaire.

- **Le compteur Coulter** : il est basé sur la variation de résistance provoquée par les particules placées dans un champ électrique, les particules sont au préalable mises en suspension dans un liquide électrolyte. La résistance est mesurée entre deux électrodes placées de part et d'autre d'un orifice calibré à travers lequel les particules sont aspirées.

N.B. : Même si cette technique reste simple et rapide, l'inconvénient principal de la technique est la mise en suspension dans un liquide, un étalonnage de l'appareil est nécessaire à chaque changement d'orifice ou d'électrolyte.

- **Analyse par imagerie** : l'imagerie permet de visualiser des objets en deux dimensions et l'analyse des images permet d'apprécier non seulement la taille mais aussi la forme des particules.
- **Granulométrie laser** : est une méthode qui n'est pas si différente des méthodes citées précédemment étant donné qu'elle permet aussi de mesurer la dispersion granulométrique des différentes matrices (soufre, engrais, phosphates, ...) mais elle se base sur l'intégration de l'interaction de la lumière avec la matrice.

N.B. : Il faut savoir que les méthodes d'analyse par diffraction laser sont largement utilisées pour différentes applications granulométriques et dans différents domaines (industriel, cosmétique, pharmaceutique, ...) d'où l'origine du succès de ces méthodes.

Les analyses classiques (tamisage et sédimentation) ne permettent pas l'élaboration des courbes de la distribution granulométrique surtout si la quantité des échantillons est faible. Ceci est aisément et rapidement faisable par la diffraction laser, sans oublier que l'analyse en suspension ne prend qu'une minute par le granulomètre laser par contre les autres méthodes prennent plus de temps.

II. Description du granulomètre laser

II.1. Principe

Un échantillon représentatif, dispersé à une concentration adéquate dans un liquide ou un gaz adapté, passe à travers le faisceau d'une source lumineuse monochromatique généralement un laser (Figure 7). La lumière diffusée par les particules à divers angles est mesurée par un détecteur multicanaux, et les valeurs numériques liées au motif de diffusion sont alors enregistrées pour être ensuite analysées. Ces valeurs numériques de diffusion sont ensuite transformées à l'aide d'un modèle optique approprié et suivant une procédure mathématique, de façon à repartir la proportion du volume total dans un nombre discret de catégories de taille formant une distribution granulométrique volumétrique.

Toutefois la technique s'est beaucoup développée en intégrant maintenant la diffusion de la lumière à des angles plus grands ainsi que l'application de la théorie de Mie qui vient de s'ajouter aux théories plus approximatives telles que la diffraction de Fraunhofer ou la diffraction anormale.

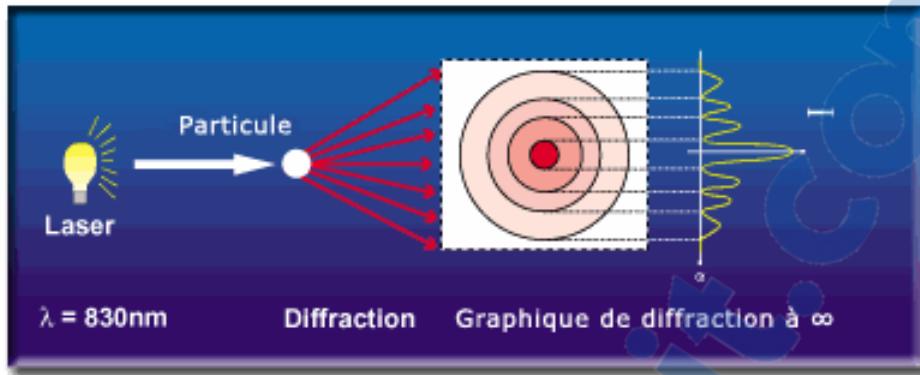


Figure 7. Schéma de principe de la granulométrie laser.

II.2. Appareillage

Un instrument de diffraction laser est typiquement constitué de différents éléments :

- Une source laser : génère un faisceau lumineux généralement un laser.
- Deux dispositifs de dispersion particulaire : un pour présenter l'échantillon à l'appareil sous une voie humide par laquelle on ne peut passer qu'une gamme entre 0,02 et 2000 μm , l'autre pour présenter l'échantillon en voie sèche à condition que la gamme soit entre 0,2 et 2000 μm .
- Un banc optique : comprenant une source laser hélium-néon, une cellule de mesure relié à une cuve contenant la suspension à analyser, une lentille et un détecteur composé de 32 diodes concentrique.
- Un micro-ordinateur PC : utilisé pour asservir le banc optique, récolte les données, calculer et stocker les résultats.

II.3. Aspect technique

II.3.1. Préparation de l'échantillon

Le produit à étudier est préalablement dispersé dans un milieu liquide (ultrasons) ou mis en suspension dans un courant d'air, et ensuite circulé à travers une cellule de verres à faces parallèles éclairées par un faisceau de lumière laser.

En voie liquide, le liquide porteur doit être transparent à la longueur d'onde utilisée, neutre chimiquement, et l'indice de réfraction différent de celui de la particule.

Il peut contenir un dispersant (tensioactif) mais ne doit pas dissoudre les grains.

Pour les poudres nanométriques, il est nécessaire d'utiliser les ultrasons afin d'éliminer les agglomérats, les particules ne sont pas analysées individuellement, mais dans leur ensemble.

Il est nécessaire de faire appel à des algorithmes de traitement d'images pour convertir le signal en informations granulométriques, distribution en taille et nombre de particules correspondants à chaque taille. La grandeur mesurée est un diamètre équivalent de diffraction.

II.3.2. Affichage et interprétation des résultats

Une fois collectées et analysées, les informations de mesure peuvent être affichées sous de nombreuses formes :

- Rapport “analyse des résultats” : ce rapport présente la distribution granulométrique calculée pour l'enregistrement sélectionné.
- Rapport “Fit” : ce rapport indique dans quelle mesure les données d'analyse ont été correctement adaptées aux données de mesure, et donne une idée sur la quantité des valeurs des propriétés optiques des particules.
- Rapport “données échantillon” : ce rapport présente les intensités enregistrées lors de la mesure, on verra un signal de bruit de fond mesuré et les données de la mesure proprement dite. Ce rapport est utilisé pour identifier d'éventuels problèmes au niveau des données de mesure, par exemple si les composants optiques sont sales, on obtient un signal de fond de mauvaise qualité.
- Le résiduel : indique la justesse de l'adaptation des données calculées aux données mesurées, une bonne adaptation est indiquée par un résiduel inférieur à 2% . Si le résiduel est supérieur à 2%, il y a une erreur dans les propriétés optiques.
- $d(0,5)$, $d(0,1)$, $d(0,9)$: sont des lectures standard définies par certains centiles elles sont tirées de l'analyse :
 - $d(0,5)$: est la taille en microns, à laquelle 50% de l'échantillon en est supérieur. Cette valeur est aussi désignée sous le nom de diamètre médian en masse.
 - $d(0,1)$: est la taille de particule en dessous de laquelle se trouve 10% de l'échantillon.
 - $d(0,9)$: est la taille de particule en dessous de laquelle se trouve 90% de l'échantillon.

- Obscuration : l'obscuration aide l'utilisateur à définir la concentration de l'échantillon, ce paramètre mesure la quantité de lumière laser perdue à la suite de l'introduction de l'échantillon dans le faisceau du granulomètre.

III. Généralités sur la validation d'une méthode d'analyse

III.1. Définition

La validation d'une méthode est la procédure par laquelle on démontre que les performances de la méthode permettent de répondre aux exigences de l'usage auquel elle est destinée.

Selon la norme ISO/CEI 17025 [2], la validation se définit comme la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies.

Pour valider une méthode d'analyse, on doit appliquer un ensemble de notions et tests.

III.2. Notions statistiques

- **Moyenne**

La moyenne ou moyenne arithmétique \bar{X} est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées (Équation (1)) [3].

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \text{Équation (1)}$$

- **Étendue**

L'étendue d'une distribution observée est définie comme étant la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale de la série de mesure (Équation (2)) [3].

$$\text{Étendue} = X_{\max} - X_{\min} \quad \text{Équation (2)}$$

- **Variance**

La variance est la dispersion des valeurs X_i autour de leur moyenne. Elle est définie par (Équation (3)) [3].

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n} \quad \text{Équation (3)}$$

- **Écart-type**

L'écart-type représente la dispersion de mesures autour de la moyenne, il est calculé par la racine carrée de la variance [3].

- **Coefficient de variation**

Le coefficient de variation est un nombre sans dimension, exprimé en % représentant la dispersion relative (Équation (4)) [3].

$$C.V = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{Équation (4)}$$

▪ Corrélation linéaire

Le coefficient de corrélation représente l'ajustement des points à la droite et mesure la dépendance linéaire des variables (X, Y) de chaque paire et donne le signe de la pente de régression (Équation (5)).

$$r = \frac{\sum_{n} xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[\sum n x^2 - (\sum x)^2] \times [\sum n y^2 - (\sum y)^2]}} \quad \text{Équation (5)}$$

III.3. Tests statistiques utilisés pendant la validation d'une méthode

Il y a lieu d'effectuer une comparaison de la prise de mesure qui est un test d'égalité de deux variances [3].

III.3.1. Intérêt de la comparaison de deux variances

L'utilité de la comparaison des moyennes est de vérifier l'homogénéité des variances. Pour comparer la précision de deux méthodes ou de deux séries de mesures, nous disposons de deux séries, de n_1 et n_2 mesures, extraites de deux populations à distribution normale [3].

III.3.2. Méthode de comparaison

On calcule d'abord les deux écart-types S_1 et S_2 , puis on basera le test sur le rapport F avec la plus grande variance au numérateur. D'où la règle générale (Équation (6)) :

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{Équation (6)}$$

Ce rapport est comparé à la valeur critique F_{th} de Fisher donnée par la table de Fisher (cf. Annexe) à l'intersection de la colonne (n_1-1) et la ligne (n_2-1).

- Si $F < F_{th}$, les deux variances ne diffèrent pas significativement.
- Si $F \geq F_{th}$, les deux variances diffèrent significativement.

III.3.2. Critères de validation d'une méthode

III.3.2.1. Domaine d'application

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

III.3.2.2. Linéarité

La linéarité est l'aptitude que présente une méthode à donner, dans la gamme de mesure retenue, des résultats proportionnels à la concentration du composé recherché. Cette proportionnalité peut être directe ou obtenue après application d'une formule mathématique définie à priori.

III.3.2.3. Sensibilité

À une concentration donnée, la sensibilité est le rapport entre la variation de la grandeur mesurée (Δx) et la variation correspondante de la concentration en élément à doser (Δc).

III.3.2.4. Limite de détection

C'est la concentration en l'élément à doser pour laquelle l'intensité ou l'absorbance présente une valeur égale à 3 fois celle de l'écart-type d'une suite de valeurs observées sur une solution, dont la concentration est nettement supérieure à la valeur détectable, mais proche des valeurs d'intensité ou d'absorbance de la solution d'essai à blanc.

III.3.2.5. Limite de quantification

C'est la plus basse concentration d'analyte qui peut être déterminée avec un niveau acceptable d'exactitude et de précision.

III.3.2.6. Spécificité

C'est l'aptitude d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la caractéristique ou l'analyte, avec la garantie que le résultat de l'analyse ne provient que de l'analyte.

III.3.2.7. Robustesse

C'est la capacité d'une méthode à fournir des résultats constants dans des conditions changeantes. Les cartes de contrôle permettent de suivre la stabilité de la méthode au cours du temps.

III.3.2.8. Justesse

C'est l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

III.3.2.9. Fidélité

La fidélité décrit l'écart aléatoire de valeurs par rapport à une valeur moyenne. Elle représente l'écart-type d'une série de données. Il faut impérativement veiller à ce que toutes les étapes importantes de la

méthode d'essai soient prises en compte car chaque étape contribue à la fidélité. Elle se subdivise en répétabilité et reproductibilité.

III.3.2.9.1. Répétabilité selon la norme ISO 5725/86

Selon la norme ISO 5725/86 [4], la répétabilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'analyse indépendants entre eux obtenus avec la méthode considérée, dans le même laboratoire, par le même opérateur utilisant le même matériel et dans un court intervalle de temps.

III.3.2.9.2. Limite de répétabilité “ Lim_r ”

C'est la valeur en dessous de laquelle on peut estimer la différence absolue entre deux résultats d'analyse unique, obtenus dans les conditions de répétabilité et ce avec une probabilité de 95%.

L'écart-type de répétabilité “ S_r ” est l'écart-type des résultats obtenus dans les conditions de la répétabilité. C'est un paramètre de la dispersion des résultats obtenus dans les conditions de la répétabilité (Équation (7)).

$$r = S_r \times 2 \times \sqrt{2}$$

Équation (7)

III.3.2.9.3. Reproductibilité selon la norme ISO 5725/86

Selon la norme ISO 5725/86 [4], la reproductibilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais, indépendants entre eux, obtenus dans des conditions de reproductibilité.

III.3.2.9.4. Limite de reproductibilité “ Lim_R ”

C'est la valeur en dessous de laquelle on peut espérer que la différence absolue entre deux résultats d'essai unique, obtenus dans des conditions de reproductibilité, se situe avec une probabilité de 95% (Équation (8)).

$$R = S_R \times 2 \times \sqrt{2}$$

Équation (8)

**CHAPITRE 3.
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
- VALIDATION D'UNE MÉTHODE DE GRANULOMÉTRIE LASER
EN VOIES HUMIDE ET SÈCHE -**

Cette étude de validation de la méthode de granulométrie laser pour la mesure de la granulométrie du Phosphate Naturel s'est déroulée conformément au protocole normalisé [5]. Ce chapitre renseigne sur les éléments constitutifs de ce protocole, à savoir le matériel utilisé et le processus méthodologique suivi. Le bilan des résultats obtenus pour les différentes étapes de la validation ainsi que leur discussion seront également présentés à la fin de ce chapitre.

I. Protocole expérimental

I.1. Instrument de granulométrie laser



Figure 8. Photo de l'instrument de granulomètre laser.

I.2. Démarche méthodologique

I.2.1. Préparation de l'échantillon de contrôle

Quatre étapes sont nécessaires pour la préparation de l'échantillon de contrôle (PN) dont la granulométrie comprise entre 40 et 1000 µm :

- Séparation : l'échantillon de contrôle est soumis à une agitation mécanique pendant 1h afin de calibrer les grains de phosphate, ensuite, laissé décanter pendant 24h pour séparation des grains.
- Lavage : en utilisant une série de six tamis (respectivement de 40, 80, 100, 630,800 et 1000 µm), on effectue un lavage des grains de phosphate pour éliminer tous les grains de tailles inférieure à 40 µm et supérieure à 1000 µm.
- Séchage : une fois lavé, l'échantillon de phosphate est étuvé pendant 24h pour séchage.
- Tamisage : consiste à isoler et à éliminer les grains de tailles inférieure à 40 µm et supérieure à 1000 µm.

I.2.2. Phase de pré-mesure

La phase de pré-mesure peut être une étape critique étant donné qu'une préparation incomplète ou incorrecte de l'échantillon est considérée parmi les problèmes rencontrés lors de la mesure. Pour cette raison, il est impératif de se rendre compte des facteurs pouvant potentiellement influer sur chaque voie (sèche ou humide). En effet, avoir un échantillon représentatif conduit à un bon démarrage de l'analyse. Pour cette raison, il est nécessaire de bien mélanger l'échantillon avant la prise d'essai et d'effectuer un prélèvement représentatif.

- Cas de la voie sèche

Pour éviter les agglomérations ou endommagement de l'échantillon, il faut respecter les points suivants :

- L'échantillon ne peut être mesuré que sec.
- L'échantillon ne doit pas être humide sinon il doit être séché dans l'étuve.

- Cas de la voie humide

L'analyse de l'échantillon dépend particulièrement de certains éléments intervenants lors de la mesure. Il faut tout d'abord choisir le dispersant convenable qui va assurer une bonne dispersion de l'échantillon. Pour notre cas, nous avons choisi l'eau distillée comme dispersant car l'échantillon de PN y est insoluble. Ainsi, un volume suffisant d'échantillon est mélangé à l'eau distillée dans un bêcher. Le mélange est ensuite placé dans la cuve afin de démarrer l'analyse.

II. Résultats et discussion

Dans le cadre de la validation des méthodes d'essais physico-chimiques, l'identification et l'élimination des erreurs systématiques (justesse) ainsi que la réduction de la dispersion des résultats des mesures (fidélité) sont au premier plan. La sensibilité croisée due à des interférences dans la matrice et l'influence des différentes conditions (fidélité intermédiaire) sont également exigées. Ainsi et pour procéder à la validation de la granulométrie laser, nous avons réalisé les tests susmentionnés.

II.1. Domaine d'application

La méthode est applicable pour les poudres dont les dimensions sont de l'ordre de :

- 0,02 et 2000 μm pour le cas de la voie humide.
- 0,2 et 2000 μm pour le cas de la voie sèche.

II.2. Limite de détection (LD)

La limite de détection est de l'ordre de :

- 0,02 pour le cas de la voie humide.

- 0,2 pour le cas de la voie sèche.

II.3. Limite de quantification (LQ)

En prenant comme niveau acceptable d'exactitude et de pression 5 fois la limite de détection ($LQ = 5*LD$), la limite de quantification est de l'ordre de :

- Cas de la voie humide : $LQ = 5*0,02$
- Cas de la voie sèche : $LQ = 5*0,2$

II.4. Linéarité

Pour le cas des systèmes de diffraction laser, l'étalonnage au sens strict n'est pas imposé. Pour notre cas, le granulomètre laser réalise un étalonnage automatique avant chaque mesure, le test de linéarité n'est donc pas nécessaire à réaliser.

II.5. Spécificité

Le granulomètre laser est destiné à analyser tout type de poudre (fine ou grosse) sous réserve que la dimension des grains ne dépasse pas $2000 \mu\text{m}$.

II.6. Sensibilité

La sensibilité de la distribution granulométrique pour les petites quantités de particules d'une certaine taille est limitée par les facteurs suivants :

- Le nombre, la position et la géométrie des éléments du détecteur.
- Le rapport signal/bruit.
- La structure fine du motif de diffusion entre les catégories de taille.
- La plage de tailles réelles du matériau particulaire.
- L'adéquation du mode optique.

Ces facteurs empêchent la technique de diffraction laser, dans sa conception habituelle, de devenir une technique de haute résolution : la largeur minimale est généralement d'environ 1,1 à 2 (rapport de la limite supérieure/la limite inférieure de la catégorie de taille).

II.7. Tests de fidélité

II.7.1. Tests de répétabilité

- Cas de la voie humide

La répétabilité de cette analyse a été testée sous les conditions suivantes :

- Même échantillon, même opérateur, même appareil et même laboratoire.

Validation d'une méthode de granulométrie laser

- Agitation : 800 tour/min, vitesse de pompe : 1 500 tour/min.

Les résultats sont reportés sur le Tableau 5.

Tableau 5. Résultats obtenus pour les tests de répétabilité pour le cas de la voie humide.

N° d'essai	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
1	118,29	239,66	484,85
2	122,39	229,28	500,10
3	122,27	236,19	499,36
4	120,44	231,63	497,12
5	123,14	247,47	481,81
6	121,01	233,22	474,17
7	127,94	233,70	543,65
8	123,83	242,06	535,26
9	124,72	232,47	522,86
10	123,95	229,65	511,20
\bar{x}	122,80	236,19	505,04
S	2,63	5,82	23,04
CV	2,14	2,47	4,56
V _{max}	127,94	247,47	543,65
V _{min}	118,29	229,28	474,17
R	7,43	16,47	65,18
Valeur supérieure de répétabilité	130,23	252,65	570,22
Valeur inférieure de répétabilité	115,36	219,72	439,86
Conclusion	Répétabilité prouvée	Répétabilité prouvée	Répétabilité prouvée

Les résultats reportés sur le Tableau 5 montrent que les valeurs maximales et minimales pour les lectures d(0,1), d(0,5) et d(0,9) entrent dans le domaine des valeurs inférieures-supérieures de répétabilité.

- Cas de la voie sèche

Validation d'une méthode de granulométrie laser

La répétabilité de cette analyse a été testée sous les conditions suivantes :

- Même échantillon, même opérateur, même appareil et même laboratoire.
- Pression 1 bar, taux de vibration 100%.

Tableau 6. Résultats obtenus pour les tests de répétabilité pour le cas de la voie sèche.

N° d'essai	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
1	142,84	258,53	475,5
2	149,70	277,49	540,94
3	151,38	267,05	498,67
4	141,44	271,32	562,82
5	133,55	256,69	558,11
6	120,49	237,46	546,37
7	140,55	247,60	583,14
8	122,02	268,49	547,28
9	140,64	241,34	506,46
10	123,96	228,47	582,05
\bar{x}	136,66	255,44	540,13
S	9,32	13,38	27,95
CV	6,82	5,24	5,18
V _{max}	151,38	277,49	583,14
V _{min}	120,49	228,47	475,50
R	26,37	37,85	79,07
Valeur supérieure de répétabilité	163,02	293,29	619,20
valeur inférieure de répétabilité	110,29	217,60	461,07
Conclusion	Répétabilité prouvée	Répétabilité prouvée	Répétabilité prouvée

Les résultats reportés sur le Tableau 6 montrent que les valeurs maximales et minimales pour les lectures d(0,1), d(0,5) et d(0,9) entrent dans le domaine des valeurs inférieures et supérieures de répétabilité.

II.7.2. Tests de reproductibilité

Nous avons réalisé deux séries de dix essais par deux opérateurs différents. La reproductibilité de cette analyse a été testée sous les conditions suivantes :

- Même échantillon, même appareil, même laboratoire, mais pas le même opérateur.
- Voie humide : agitation 800 tour/min vitesse de pompe : 1 500 tour/min.
- Voie sèche : pression 1 bar, taux de vibration 100%.

Les résultats obtenus sont reportés sur les Tableaux 7-10.

Tableau 7. Résultats obtenus pour les tests de reproductibilité pour le cas de la voie humide.

N°d'essai	Série 1			Série2		
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
1	130,96	274,53	609,71	123,82	219,31	495,85
2	130,49	279,41	642,75	121,20	233,22	472,57
3	132,73	276,90	636,98	119,75	223,69	443,37
4	125,22	256,99	525,93	124,12	232,47	448,18
5	130,75	270,17	561,48	126,81	224,56	483,60
6	130,26	274,25	586,98	124,39	219,95	420,86
7	127,62	265,02	541,00	126,79	225,19	407,53
8	131,72	274,01	581,11	121,00	226,00	456,40
9	130,77	271,32	601,26	126,90	221,78	482,98
10	130,85	275,41	573,70	122,68	229,65	465,07
\bar{X}	130,65	271,62	583,46	124,00	225,31	455,41
S	1,37	4,33	26,99	1,88	3,47	20,52
CV	1,05	1,60	4,63	1,52	1,54	4,51
V	4,65	42,61	1447,25	6,70	23,64	801,40

Validation d'une méthode de granulométrie laser

Tableau 8. Tests de Fisher pour le cas de la voie humide.

	Série 1	Série2
	d(0,1)	d(0,1)
\bar{X}	130,65	124,00
V	4,65	6,70
Observations	10	10
Degré de liberté	9	9
F	1,44	
F_{th}	3,18	

	Série 1	Série2
	d(0,5)	d(0,5)
\bar{X}	271,62	124,00
V	42,61	23,64
Observations	10	10
Degré de liberté	9	9
F	1,80	
F_{th}	3,18	

	Série 1	Série2
	d(0,9)	d(0,9)
\bar{X}	583,46	455,41
V	4892,69	4370,33
Observations	10	10
Degré de liberté	9	9
F	1,81	
F_{th}	3,18	

Validation d'une méthode de granulométrie laser

On constate que pour les deux séries d'analyse, la valeur observée F est inférieure à la valeur critique F_{th} correspondante. La condition d'égalité des variances est vérifiée. La méthode d'analyse de notre échantillon est donc reproductible pour le cas de la voie humide.

Tableau 9. Résultats obtenus pour les tests de reproductibilité pour le cas de la voie sèche.

N°d'essai	Série 1			Série2		
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
1	140,55	265,31	553,18	140,64	232,06	499,08
2	116,417	222,39	700,84	137,48	264,90	560,49
3	98,00	222,63	484,26	141,51	266,07	593,67
4	101,36	224,69	578,55	140,73	287,97	567,06
5	109,88	239,43	593,92	117,99	278,62	591,48
6	113,45	248,60	573,00	121,29	244,38	609,00
7	107,77	251,07	655,72	118,61	249,89	573,18
8	107,73	240,12	614,22	121,17	235,71	607,46
9	101,31	218,47	592,45	108,40	238,13	618,95
10	98,03	223,89	570,91	97,65	226,15	591,94
\bar{x}	109,45	235,66	591,71	125,00	252,39	581,23
S	12,61	15,70	58,22	12,43	20,95	34,48
CV	11,52	6,66	9,84	9,98	8,30	5,93
V	158,99	246,47	3389,41	228,92	439,05	1188,99
Étendue	15,45	32,60	171,46	43,86	61,82	119,87

Tableau 10. Tests de Fisher pour le cas de la voie sèche.

	Série 1	Série2
	d(0,1)	d(0,1)
\bar{X}	109,45	125,00
V	158,99	228,92
Observations	10	10
Degré de liberté	9	9
F	1,44	
F_{th}		3,18

	Série 1	Série2
	D(0,5)	D(0,5)
\bar{X}	235,66	252,39
V	246,49	439,05
Observations	10	10
Degré de liberté	9	9
F	0,56	
F_{th}		3,18

	Série 1	Série2
	d(0,9)	d(0,9)
\bar{X}	591,70	581,23
V	3389,41	1188,99
Observations	10	10
Degré de liberté	9	9
F	0,35	
F_{th}		3,18

On constate que pour les deux séries d'analyse, la valeur observée F est inférieure à la valeur critique F_{th} correspondante. La condition d'égalité des variances est vérifiée. La méthode d'analyse de notre échantillon est donc reproductible pour le cas de la voie sèche également.

II.8. Tests de justesse

La justesse est déterminée selon les essais interlaboratoires pilotés par le Département “Analyse et Assurance Qualité” de la Direction R&D. Les résultats des tests de justesse sont reportés sur les Tableaux 11 et 12.

Tableau 11. Résultats obtenus pour les tests de justesse pour le cas de la voie humide.

N° d'essai	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
1	124,79	259,46	553,88
2	126,34	267,19	638,95
3	130,62	306,87	886,74
4	126,40	264,79	563,94
5	126,09	277,90	669,88
6	128,28	271,01	624,64
7	132,21	291,26	755,09
8	133,00	308,30	803,24
9	129,19	275,31	692,63
10	127,24	265,81	567,37
\bar{x}	128,42	278,79	675,64
S	2,77	17,51	110,78

L'intervalle de tolérance pour les essais interlaboratoires pour chaque diamètre est de :

- Pour d(0,1) : 128,42 entre dans l'intervalle [127,86 - 140,68], donc la justesse est prouvée.
- Pour d(0,5) : 278,79 entre dans l'intervalle [240,03 - 299,80], donc la justesse est prouvée.
- Pour d(0,9) : 675,64 entre dans l'intervalle [405,26 - 774,93], donc la justesse est prouvée.

Ainsi, la justesse est prouvée pour le cas de la voie humide.

Tableau 12. Résultats obtenus pour les tests de justesse pour le cas de la voie sèche.

N° d'essai	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
1	105,55	224,14	529,20
2	96,98	208,62	489,76
3	117,42	219,60	542,27
4	120,44	224,99	539,11
5	109,51	206,55	673,47
6	137,89	195,66	546,24
7	132,35	217,83	566,76
8	132,36	196,66	531,02
9	135,78	219,91	541,95
10	131,38	211,14	607,85
\bar{x}	120,20	212,51	556,76
S	13,87	10,60	50,66

L'intervalle de tolérance pour les essais interlaboratoires pour chaque diamètre est de :

- Pour d(0,1) : 120,19 entre dans l'intervalle [105,13 - 156,02], donc la justesse est prouvée.
- Pour d(0,5) : 212,51 entre dans l'intervalle [202,64 - 294,53], donc la justesse est prouvée.
- Pour d(0,9) : 556,76 entre dans l'intervalle [455,71 - 649,83], donc la justesse est prouvée.

Ainsi, la justesse est prouvée pour le cas de la voie sèche.

CONCLUSION

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre de mon stage de PFE au sein du Département “Analyse et Assurance Qualité” de la Direction Recherche & Développement du Pôle Industriel OCP, touche à sa fin et il va me falloir mettre en évidence les points saillants des résultats obtenus. Cependant, avant d'établir le bilan, un rappel des objectifs s'impose et qui consistaient à mettre au point une méthode de granulométrie laser pour la mesure de la taille des particules de phosphate. Ainsi, le protocole de validation de la méthode granulométrique pour un échantillon de contrôle a été réalisé tout en prenant compte les paramètres de performances ayant pu être examinés au niveau du Département (en fonction des moyens à disposition).

L'examen de la littérature a montré que la technique de la granulométrie laser est de plus en plus utilisée, mais encore méconnue en terme théorique, ainsi que dans ses possibilités au niveau pratique de part l'interprétation des résultats ou leur transposition selon les systèmes de mesure utilisés et les matrices assujetties à l'analyse qui sont parfois mal maîtrisés. D'où l'intérêt de ce travail, en l'occurrence la validation de la méthode qui vient en complément à sa mise au point réalisée auparavant par une autre étudiante stagiaire.

Cet examen de la littérature a été complété par le volet expérimental concernant une série de tests telle que préconisée par les normes en vigueur. Le dépouillement de l'ensemble des résultats obtenus a mis en évidence que les essais de répétabilité et de reproductibilité sur des échantillons de phosphate naturel sont inclus dans les intervalles tolérés (limites de répétabilité et de reproductibilité).

La justesse de la méthode a été vérifiée à l'aide d'un échantillon de phosphate issu des essais interlaboratoires, les valeurs obtenues sont incluses dans le domaine de tolérance. En globalité, les résultats obtenus ont été validés et nous ont permis de conclure que notre échantillon peut servir de contrôle pour le granulomètre laser.

Dans la suite logique du travail présenté ici, il serait éventuellement intéressant de compléter cette étude par la mise en place d'un contrôle interne de la qualité des mesures, en construisant une carte de contrôle et en utilisant l'échantillon ERIL.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES & NETOGRAPHIQUES

- [1] Plaquette Institutionnelle OCP (<http://www.ocpgroup.ma/>).
- [2] Norme ISO/CEI 17025 : (1999) - Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais.
- [3] Pr. M. Ijjaali, Document de formation, Validation d'une méthode d'analyse, Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Bretagne Occidentale, France, Juin 2005.
- [4] Norme NF ISO 5725 : 1986 - Fidélité des méthodes d'essai - Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires.
- [5] Norme NF ISO 13320-1 :2000 - Analyse granulométrique – Méthodes par diffraction laser. Partie 1 : Principes généraux.

ANNEXE.
FONCTION DE RÉPARTITION DE LA LOI DE FISHER

Validation d'une méthode de granulométrie laser

La loi de Fisher est présentée sur le tableau dans un test unilatéral pour le niveau de risque $\alpha = 0,01$ et correspond à la notation $F(v_1, v_2, 1 - \alpha)$ où v_1 et v_2 sont les deux degrés de liberté.

$v_2 \setminus v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
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

Validation d'une méthode de granulométrie laser

∞	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
---	------	---	-----	------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------