

EXAMEN FINAL DUREE 2 heures

**TRAITEMENT DE DONNEES MSP
PLANS D'EXPERIENCES**

Documents autorisés: photocopiés cours "Exploitation de données industrielles", "Analyse de la variance", Plans d'expériences", "MSP" avec annexes

L'ensemble de l'étude porte sur divers aspects des problèmes rencontrés lors de l'industrialisation d'un médicament.

A/ ETUDES PRELIMINAIRES AU LABORATOIRE

1/ La filtration d'un intermédiaire réactionnel solide de la synthèse multi-étapes semble plus ou moins facile selon le pH du filtrat récupéré. La durée de la filtration est donc mesurée pour différents échantillons dont on note également le pH du filtrat.

Durée (min)	15	40	25	28	33	27	22	28	30	19	14	23
pH	4,2	4,8	4,6	4,9	4,7	4,4	4,3	4,9	4,8	4,2	4,3	4,4

Indiquer s'il existe une corrélation entre la difficulté de filtration et le pH du filtrat et préciser si cette corrélation est significative avec un seuil de signification de 5 %.

2/ Le pourcentage d'impuretés d'une étape de la synthèse est un critère important. On a le choix entre deux solvants nommés A et B pour la recristallisation. Les résultats de concentration en impuretés sont donnés ci-dessous:

Solvant A	Solvant B
3,86	3,91
3,84	3,99
3,95	4,06
3,99	4,03
3,96	3,99
4,06	4,1
4,05	3,89
4,02	3,99

On considèrera que les distributions sont normales.

a/ Donner pour les deux solvants l'écart type estimé ainsi qu'un intervalle de confiance de la moyenne avec un seuil de signification de 5 %.

b/ Déterminer si les deux solvants fournissent un résultat significativement différent avec un risque α de 5 %.

3/ On souhaite mesurer la concentration de la molécule active par HPLC avec deux appareils de constructeurs différents notés ici C et D. On réalise donc des solutions de la molécule à des concentrations différentes exprimées en mg.L^{-1} . Chaque solution est analysée avec les deux appareils. Indiquer si les deux appareils fournissent le même résultat avec un seuil de signification de 5 %.

appareil C	11,2	15,4	17,8	21,1	15,6	17,4	12,8	13,6	22,4	18,1	15,4	13,8
appareil D	9,9	13,9	19,2	20,9	14,1	13,8	14,6	17,3	19,5	20,5	17,1	11,9

B/ ETUDES DES PARAMETRES DE FABRICATION SUR PILOTE

Les premiers essais en pilote montre que les rendements sont très variables pour la dernière étape de la synthèse. On décide donc d'effectuer un plan d'expériences pour diminuer cette variabilité en déterminant les facteurs clés du procédé et pour trouver les conditions optimales permettant d'avoir le meilleur rendement possible. Le rendement en % constitue la réponse Y du plan.

Quatre facteurs ressortent d'après les discussions entre le laboratoire et les responsables du procédé au pilote. Les domaines de variation sont indiqués ci-dessous pour chaque facteur étudié à 2 niveaux:

- la vitesse d'agitation facteur A (1500 et 2500 t/min)
- la masse de catalyseur facteur B (500 et 1000 g)
- la température de réaction facteur C (50 et 70 °C)
- le pH facteur D (3 et 4)

1/ Quel est le nombre d'expériences nécessaires pour un plan factoriel complet ?

2/ On décide de réaliser un plan de Taguchi avec la table L_8 . Le facteur B appartient au groupe 1, le facteur C au groupe 2 et les facteurs A et D au groupe 3.

Le modèle recherché s'écrit: $Y = A + B + C + D + AB + BC + BD$

- Justifier le choix de la table L_8 .
- Indiquer quel est le graphe des effets de Taguchi qui s'applique à ce modèle.
- En fonction de quel critère les groupes sont affectés aux facteurs ?

3/ Chercher les alias du plan et en déduire la résolution du plan.

Que concluez-vous ?

4/ On réalise les essais du plan et on double ce plan.

- Quel est l'intérêt de doubler le plan ?
- Analyser ce plan avec l'analyse de variance fournie en déterminant les facteurs et les interactions significatifs (seuil de signification à 5 %).

Analyse de la variance pour Y

Source	DL	SC séq	SC ajust	CM ajust	F	P
A	1	72,250	72,250	72,250	44,46	0,000
B	1	132,250	132,250	132,250	81,38	0,000
C	1	16,000	16,000	16,000	9,85	0,014
D	1	1,000	1,000	1,000	0,62	0,455
A*B	1	441,000	441,000	441,000	271,38	0,000
B*C	1	2,250	2,250	2,250	1,38	0,273
B*D	1	2,250	2,250	2,250	1,38	0,273
Erreur	8	13,000	13,000	1,625		
Total	15	680,000				

- A partir de ce plan, calculer le rendement pour les conditions suivantes:

pH = 3
500 g de catalyseur

vitesse de 1500 t/min
température de 70°C

Terme	Coef	Er-T coef	T	P
Constante	84,0000	0,3187	263,58	0,000
A				
1	2,1250	0,3187	6,67	0,000
B				
1	-2,8750	0,3187	-9,02	0,000
C				
1	1,0000	0,3187	3,14	0,014
D				
1	-0,2500	0,3187	-0,78	0,455
A*B				
1 1	5,2500	0,3187	16,47	0,000
B*C				
1 1	-0,3750	0,3187	-1,18	0,273
B*D				
1 1	-0,3750	0,3187	-1,18	0,273

C/ MISE SOUS CONTROLE STATISTIQUE DE LA FABRICATION

Les deux parties sont indépendantes.

1/ On cherche à établir une carte de contrôle pour suivre le rendement d'une des réactions: le rendement visé (la cible) est de 81 % . La carte de contrôle est de type \bar{X} (moyennes glissantes). On effectue des regroupements de 3 valeurs.

A partir des valeurs individuelles suivantes obtenues sur une période de 10 jours, déterminer les limites de contrôle de la carte \bar{X} .

date	rendement (%)
15-oct	82,5
16-oct	80,6
17-oct	79,8
18-oct	84,9
19-oct	78,9
20-oct	81,5
21-oct	79,2
22-oct	78,9
23-oct	81,3
24-oct	82,7

2/ L'étalonnage des électrodes de pH pose manifestement de gros problèmes pour la réalisation des réactions. On vérifie donc après chaque étalonnage la valeur de pH donnée par l'électrode trempée dans une solution test. L'électrode est acceptée si la valeur se trouve dans un intervalle de tolérance compris entre 3,50 et 3,80 avec une valeur cible de 3,65. On met en place une carte de contrôle aux moyennes glissantes avec des limites inférieure et supérieure de 3,58 et 3,72.

Les valeurs de pH et la carte de contrôle sont fournies en annexe.

a/ Calculer les performances du procédé en calculant Pp et Ppk définies par:

$$Pp = \frac{IT}{6 \cdot \sigma_G} \text{ et } Ppk = \frac{|\text{moyenne} - \text{limite de tolérance la plus proche}|}{3 \cdot \sigma_G}$$

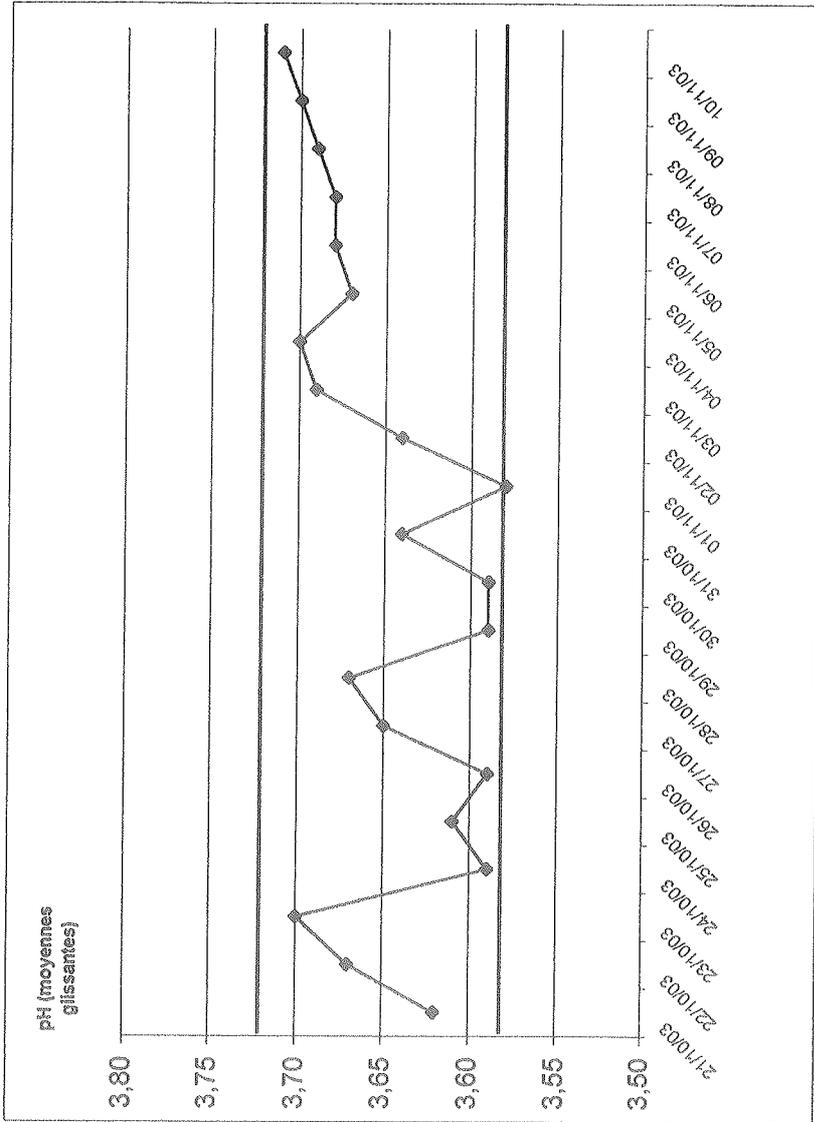
σ_G est la dispersion globale sur une période de 3 semaines .

b/ Que déduisez vous de ces valeurs ?

Que pensez-vous du choix de cette période de temps pour la détermination des capacités ?

Que suggérez-vous de faire avec les valeurs observées ?

date	moyenne glissante (pH)
21-oct	3,62
22-oct	3,67
23-oct	3,70
24-oct	3,59
25-oct	3,61
26-oct	3,59
27-oct	3,65
28-oct	3,67
29-oct	3,59
30-oct	3,59
31-oct	3,64
01-nov	3,58
02-nov	3,64
03-nov	3,69
04-nov	3,70
05-nov	3,67
06-nov	3,68
07-nov	3,68
08-nov	3,69
09-nov	3,70
10-nov	3,71



ANNEXE

EXAMEN STATISTIQUE

15 A/ 1/. On calcule $r = 0,788$
12 couples de valeurs $\Rightarrow v = 12 - 2 = 10$
 $\Rightarrow |r|_{\text{seuil}} = 0,576$
 $0,576 < 0,788$: La corrélation est significative

2/ a/ solvant A: $m_A = 3,966$ $s_A = 0,0818$
solvant B: $m_B = 3,995$ $s_B = 0,0705$

2 8 valeurs donc $t_{\text{student } 8-1} (0,975) = 2,765 \Rightarrow \pm t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$

soit $3,898 < m_A < 4,035$
 $3,936 < m_B < 4,054$

b/ comparaison des variances:

$$F_{\text{obs}} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = 1,346 \quad F_{\text{seuil}(8-1,8-1)} = 4,99 > F_{\text{obs}}$$

$\Rightarrow s_A$ et s_B ne sont pas significativement différentes

$$\Rightarrow s^2 = \frac{(8-1)s_A^2 + (8-1)s_B^2}{8+8-2} \Rightarrow s^2 = 0,00583$$

2 comparaison des moyennes: test de Student à $v = 8+8-2 = 14$ ddl

Test bilatéral: $m_A - m_B = -0,0288$

$$-0,0288 - t_{0,975} \cdot \sqrt{\frac{s^2}{n_A} + \frac{s^2}{n_B}} < (m_A - m_B) < -0,0288 + t_{0,975} \cdot \sqrt{\frac{s^2}{n_A} + \frac{s^2}{n_B}}$$

$$\Rightarrow -0,1707 < (m_A - m_B) < +0,0532$$

0 appartient à l'intervalle de confiance de $m_A - m_B$ donc

les 2 solvants fournissent un résultat identique.

$$3/ \quad m_D = 0,1583 \quad s_D = 2,3057$$

12 paires de données \Rightarrow test sur les données appariées

15 $12 < 30 \Rightarrow$ test de Student à $12 - 1 = 11$ ddl

$$0,1583 - t_{11, 0,975} \cdot \frac{sd}{\sqrt{n}} < (m_D) < 0,1583 + t_{11, 0,975} \cdot \frac{sd}{\sqrt{n}}$$

$$\Rightarrow -1,1306 < (m_D) < 1,1623$$

0 appartient à l'intervalle de confiance de m_D donc les

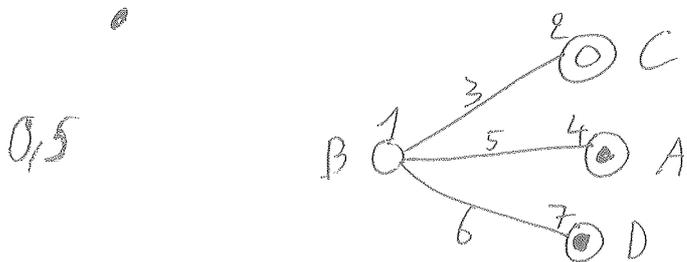
2 appareils fournissent un résultat identique.

B/1 1/ plan Factoriel complet : $2^4 = 16$ expériences

2/ table L_8 : $Y = M + A + B + C + D + AB + BC + CD$

ddl	1	1	1	1	1	1	1	1
-----	---	---	---	---	---	---	---	---

15 \Rightarrow 8 ddl
actions disjointes : $2^2 \times 2$ (AB et C) = 8



0,5 les groupes sont affectés aux facteurs en fonction de la difficulté à modifier les niveaux des facteurs.

3/ Utilisation de la Table L8

1 AB₅ AC₆ AD₃
 BC₃ BD₆
 CD₅

done

4	A	/
1	B	/
2	C	/
7	D	/
5	AB	CD
3	BC	AD
6	BD	AC

⇒ résolution IV donc alias: $\#$ avec $\#$

0,5 Pas de risques graves de confusion.

3,5 4/ Essais doubles pour une meilleure estimation de l'erreur

• Facteurs significatifs: vitesse, masse catalyseur, température
 A B C

1 Interaction significative: vitesse — masse de catalyseur
 AB

$$Y = 84 + 2,125 - 2,875 - 1 - 0,125 + 5,125 + 0,375 - 0,375$$

0,5 (A = B = D = 1 C = 2)

⇒ rendement de 87,3%

C/1/1 LIC \bar{x} = cible - A₂ · \bar{R}

cible = 81%

1 LSC \bar{x} = cible + A₂ · \bar{R}

A₂ par 3 = 1,023

1 On calcule les étendues à partir de la 3^{ème} valeur

0,5 $\bar{R} = 3,9 \Rightarrow \begin{cases} LIC\bar{x} = 77\% \\ LSC\bar{x} = 85\% \end{cases}$

$$\text{El a/ moyenne} = 3,65$$

$$\sigma = \sigma_{\text{global}} = 0,0443$$

$$1 \quad P_p = \frac{IT}{6\sigma} \Rightarrow P_p = \frac{0,130}{6 \times 0,0443} \Rightarrow P_p = 1,13$$

$$1 \quad P_{pk} = \frac{|\text{moyenne} - \text{limite la plus proche}|}{3\sigma} \Rightarrow P_{pk} = \frac{3,65 - 3,50}{3 \times 0,0443} \Rightarrow P_{pk} = 1,13$$

ors b/ • Procédé centré mais non capable car $P_p < 1,33$

ors • Pénurie pas très bien choisie à cause de la dérive visible

ors • Régler le procédé sur la cible car dérive apparente sur les dernières valeurs

EXAMEN FINAL	DUREE 2 heures
TRAITEMENT DE DONNEES	MSP
PLANS D'EXPERIENCES	

Documents autorisés: photocopie cours annotés "Exploitation de données industrielles", "Plans d'expériences" et "Maîtrise statistique des procédés" avec annexes

Le raisonnement et les explications (concises mais précises) constituent une part importante de la notation.

L'ensemble de l'étude porte sur un traitement d'eaux chargées en cuivre.

A/ ETUDES DIVERSES AU LABORATOIRE

Les questions sont indépendantes; **les tests seront tous entrepris avec un seuil de signification de 5 %.**

1/ La concentration en cuivre des eaux industrielles traitées par la station d'épuration semble variable. Une étude est entreprise pour rechercher si cette concentration dépend du débit d'eaux traitées.

Les mesures suivantes ont été entreprises sur deux semaines.

concentration (ppm)	19	26	35	19	27	50	62	35	19	25	30	21	19	28
Débit (t.h⁻¹)	7	17	29	12	30	40	51	28	25	19	28	19	15	24

Indiquer s'il existe une corrélation entre la concentration et le débit d'eaux. Justifier votre réponse.

2/ La préparation des bidons de flocculant est examinée avec soin car on soupçonne une erreur sur une des deux balances servant à ajuster l'eau nécessaire à la dilution.

a/ Dans un premier temps on pèse 10 bidons sur chacune des balances. Déterminer d'après les résultats si les balances indiquent des masses significativement différentes.

Numéro bidon	balance A masse (kg)	balance B masse (kg)
1	58,5	60,4
2	57,0	57,8
3	61,4	59,4
4	63,4	61,0
5	61,5	62,5
6	59,8	60,6
7	60,4	60,9
8	61,6	62,1
9	62,3	60,8
10	61,8	61,4

On considèrera que les distributions sont normales.

b/ On décide de réaliser un étalonnage interne à l'entreprise d'une des deux balances après réglage de l'instrument. On pèse donc une masse "étalon" de 50 kg. Avec la balance on effectue 12 pesées dont on donne les valeurs.

Pesées (kg) Balance A	50,6	50,9	50,1	49,8	49,7	50,3	49,5	50,3	49,8	50,6	49,8	50,1
--------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

- Déterminer l'intervalle de confiance de la moyenne.
- Montrer s'il est ou non possible de considérer que la balance A a effectivement mesuré une masse de 50 kg.
- Pour un audit externe une dispersion D ($D = 6 \times \sigma$) de 5 au maximum est exigible. Peut-on accepter la balance A selon ce critère ?
- Avec la balance B, on réalise la même série de pesées de la masse étalon.

Pesées (kg) Balance B	50,8	50,3	49,7	49,5	50,2	50,1	50,5	49,8	49,8	50,1	49,7	50,2
--------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Peut-on considérer que nos deux balances ont des dispersions significativement différentes ?

B/ ETUDES SUR PILOTE DE NOUVELLES CONDITIONS DE FLOCCULATION

On teste sur un pilote de nouvelles conditions de floculation à l'aide d'un plan d'expériences. On décide de réaliser un plan factoriel complet. Dans la fabrication entre en jeu 3 facteurs:

- A: vitesse d'agitation
- B: durée d'agitation
- C: type de floculant

Les contraintes de fabrication imposent de faire varier les facteurs A et B dans les intervalles suivants:

A: 120 tr.min⁻¹ 200 tr.min⁻¹
 B: 2 min 5 min
 C: N90 N93

Le facteur C est un facteur qualitatif: N90 et N93 sont deux noms de flocculant.

La réponse étudiée Y est la pureté du surnageant exprimée en ppm de cuivre.

Les essais réalisés sont indiqués ci-dessous avec les réponses obtenues.

Numéro d'essai	A	B	C	Y (ppm)
1	-1	-1	-1	58,6
2	1	-1	-1	53,6
3	-1	1	-1	57,4
4	1	1	-1	52,8
5	-1	-1	1	53,3
6	1	-1	1	43,6
7	-1	1	1	51,7
8	1	1	1	42

L'incertitude sur les coefficients est de ± 1 .

1/ Indiquer la matrice des effets. Ecrire la forme générale du modèle polynômial de ce plan factoriel complet à 3 facteurs en négligeant toute interaction d'ordre supérieur à 2.

2/ Calculer les effets moyens.

3/ Ecrire le modèle en prenant en compte seulement les facteurs significatifs.

4/ Tracer le diagramme des interactions entre la vitesse et le type de flocculant. Interpréter le.

5/ Indiquer les conditions opératoires souhaitables pour diminuer la concentration finale en cuivre.

6/ Calculer la réponse prévue pour les conditions suivantes:

A: 160 tr.min⁻¹
 B: 4 min
 C: N90

L'essai a été réalisé; on obtient expérimentalement une réponse égale à 55 ppm. Que pouvez-vous en conclure sur le modèle ?

7/ On décide d'étudier une autre réponse: la vitesse de décantation

Pour gagner du temps on décide de réaliser un plan factoriel fractionnaire avec 4 expériences. Le générateur indépendant est défini par l'alias C = AB.

Les essais ainsi que les réponses obtenues sont notées ci-dessous.

Numéro d'essai	A	B	C	Y (min)
1	-1	-1	1	5,6
2	1	-1	-1	4,3
3	-1	1	-1	5,9
4	1	1	1	5,2

L'incertitude sur les coefficients est de $\pm 0,2$.

a/ Indiquer la notation conventionnelle de ce plan fractionnaire.

b/ A partir de la matrice des effets, donner les expressions des différents contrastes en fonction des effets des facteurs et des interactions.

c/ Quelle est la résolution de ce plan ?

d/ Peut-on définir sans ambiguïté les effets de chacun des facteurs ? Même question pour les effets des interactions.

C/ CONTROLE DE LA FABRICATION

On cherche à établir une carte de contrôle pour suivre l'efficacité du nouveau procédé de floculation sur un prétraitement. La concentration visée en cuivre (la cible) est de 30 ppm avec un intervalle de tolérance de ± 5 ppm. La carte de contrôle est de type \bar{X}/R (moyenne, étendue). On réalise toutes les 6 heures des échantillons de 4 prélèvements correspondant aux 4 bassins de traitement.

1/ A partir des valeurs suivantes obtenues sur une période de 48 heures, déterminer les limites de contrôle de la carte \bar{X}/R .

Temps	Bassin 1	Bassin 2	Bassin 3	Bassin 4
6	31	29	34	29
12	33	27	26	33
28	32	29	28	31
24	34	29	30	27
30	29	31	31	29
36	28	32	31	28
42	30	30	28	30
48	31	28	27	31

2/ Aucun réglage du procédé n'ayant été modifié dans ces 48 h, on cherche à utiliser ces résultats pour déterminer une capabilité court terme afin de suivre son évolution au cours des semaines suivantes.

Calculer C_p et C_{pk} . Vous utiliserez la moyenne des étendues de ces petits échantillons de 4 prélèvements pour le calcul de l'écart-type instantané.

Conclure sur la capabilité du procédé et le centrage sur la cible. Que suggérez-vous pour l'amélioration du procédé ?

EXAMEN FINAL	Durée 2 heures
TRAITEMENT DE DONNEES	PLANS D'EXPERIENCES

Documents autorisés: photocopiés cours annotés "Exploitation de données industrielles" et "Plans d'expériences" avec annexes

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

A/ ETUDES DANS UN LABORATOIRE MINIER

Les questions sont indépendantes.

1/ Afin de répondre à une demande d'accréditation, le laboratoire doit vérifier les résultats obtenus à l'aide d'un nouveau spectrophotomètre. Dans ce but on prépare une série de 15 échantillons d'une solution de zinc étalon à une concentration connue de 2,000 g.L⁻¹. Les résultats de l'analyse sont donnés ci-dessous.

Concentration en zinc (g.L ⁻¹)	2,010	1,987	1,998	1,991	2,005	1,988	2,009	2,013	1,998	2,006	2,004	1,996	2,015	2,011	1,992
--	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

a/ Donner l'intervalle de confiance de la concentration mesurée.

b/ Peut-on estimer que le spectrophotomètre fournit une concentration correspondant à la concentration de l'étalon ?

2/ Deux spectrophotomètres A et B sont livrés: on souhaite examiner si la concentration mesurée peut être considérée comme identique si on change l'appareil de mesure.

Pour cela on réalise 11 solutions de concentrations différentes: chaque solution est analysée sur les deux appareils. On obtient les résultats suivants:

solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Spectro A (g.L⁻¹)	0,485	0,513	0,525	0,468	0,551	0,510	0,492	0,529	0,536	0,481	0,489
Spectro B (g.L⁻¹)	0,479	0,529	0,512	0,482	0,541	0,500	0,503	0,539	0,551	0,489	0,499

Les distributions sont considérées comme normales.

Peut-on affirmer que les deux spectrophotomètres permettent d'atteindre l'objectif ?

3/ L'exploitation minière s'oriente vers une nouvelle carrière où le minerai de zinc n'a peut-être pas la même teneur en zinc ni la même homogénéité.

On réalise donc des prélèvements dans l'ancienne et la nouvelle carrière: dix analyses par carrière sont ensuite effectuées par spectrophotométrie. Les résultats sont indiqués ci-dessous.

Ancienne carrière (%)	2,95	3,03	3,14	3,05	3,16	3,08	3,25	3,27	2,98	3,17
Nouvelle carrière (%)	2,81	3,05	3,12	2,77	3,15	3,16	2,89	2,95	3,14	2,98

a/ Comparer la variabilité des teneurs dans les deux carrières.

b/ Comparer les teneurs des deux carrières.

4/ Des prélèvements de solution après le traitement du minerai parviennent au laboratoire. Le responsable examine les 8 mesures de concentrations en plomb exprimées en mg.L^{-1} . Il s'interroge pour savoir si une des mesures n'est pas entachée d'une erreur dans la procédure de prélèvement. Qu'en pensez-vous ?

170	172	186	168	215	185	190	179
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

5/ Le minerai de zinc contient aussi du plomb. On souhaite savoir si il existe une corrélation entre les teneurs en zinc et en plomb du minerai. Pour cela on effectue dans une carrière douze prélèvements qui sont analysés. On en tire les teneurs en zinc et en plomb suivantes.

Les deux grandeurs sont elles corrélées ?

Teneur Zn (%)	2,55	2,81	3,05	2,92	2,78	2,96	2,75	3,11	3,04	2,94	2,81	3,14
Teneur Pb (%)	0,48	0,60	0,52	0,51	0,44	0,47	0,39	0,51	0,59	0,42	0,46	0,58

B/ COUCHAGE SUR METAL PAR ELECTROPHORESE EN MILIEU AQUEUX

D'après Bull. Mater. Sci., Vol. 23, No. 2, April 2000, pp. 125–129. © Indian Academy of Sciences.

On souhaite appliquer sur un métal un dépôt verre-céramique pour résister à l'abrasion ou à la corrosion. La technique d'électrophorèse employée nécessite une étude préalable pour optimiser le procédé.

Le paramètre Y à optimiser est la vitesse de couchage pour obtenir un dépôt uniforme de $50 \mu\text{m}$.

Les facteurs étudiés sont les suivants:

A: titre massique en solution du matériau à déposer

B: durée du couchage

C: intensité du courant appliqué

On décide de réaliser un plan d'expériences de type factoriel complet.

Les contraintes de fabrication impliquent de faire varier les facteurs A, B et C dans les intervalles suivants:

A: 1 % 5 %
B: 1 min 5 min
C: 50 mA 150 mA

On obtient la matrice d'expériences suivante:

Numéro d'essai	A	B	C	Y (mg.cm ⁻² .min ⁻¹)
1	-1	-1	-1	0,71
2	1	-1	-1	0,58
3	-1	1	-1	0,37
4	1	1	-1	0,52
5	-1	-1	1	1,17
6	1	-1	1	2,11
7	-1	1	1	0,76
8	1	1	1	0,99

1/ Indiquer la matrice des effets. Ecrire la forme générale du modèle polynômial de ce plan factoriel complet à 3 facteurs en négligeant le terme d'ordre supérieur à 2.

2/ Tracer le diagramme des interactions entre le titre massique et la durée. Interpréter le.

3/ Calculer les effets moyens puis écrire le modèle en prenant en compte seulement les facteurs significatifs. Dans un premier temps on considérera comme significatif un effet supérieur à $\pm 0,12$.

4/ Indiquer les conditions opératoires souhaitables pour optimiser la vitesse de dépôt.

5/ Calculer la réponse prévue pour les conditions suivantes:

A: 4 %
B: 3 min
C: 150 mA

6/ Trois points expérimentaux ont été réalisés au centre du domaine: on a obtenu les valeurs de 0,90 , 1 et 0,81 mg.cm⁻².min⁻¹.

En déduire l'intervalle de confiance des coefficients du modèle. Ce résultat est-il compatible avec l'hypothèse faite au 3/ ?

7/ Un ingénieur fait remarquer qu'il aurait été plus judicieux d'effectuer la moitié seulement des expériences du plan précédent. On décide a posteriori d'examiner cette idée.

a/ Indiquer le nom du type de plan auquel il est fait allusion ainsi que sa notation.

b/ Définir une aliase possible et écrire la matrice des effets ainsi que la matrice d'expériences.

c/ Donner les expressions des différents contrastes puis indiquer la résolution de ce plan.

d/ Analyser le plan en utilisant les résultats des expériences précédentes. Comparer avec l'étude du plan factoriel complet.

e/ Si le raisonnement de l'ingénieur avait été suivi initialement, comment aurait-on pu mettre en évidence l'insuffisance du modèle ?

EXAMEN FINAL	Durée 2 heures 30
TRAITEMENT DE DONNEES	PLANS D'EXPERIENCES

Documents autorisés: photocopiés cours annotés "Exploitation de données industrielles" et "Plans d'expériences" avec annexes ainsi que les travaux dirigés

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

A/ ETUDES DE VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE DES SUCRES DANS LE VIN

L'objectif de cette étude statistique est de valider une méthode d'analyse des sucres dans le vin par HPLC. Les exercices suivants sont largement inspirés de l'étude publiée des laboratoires de la DGCCRF (ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie - DGCCRF - 20 novembre 2001).

Les questions sont indépendantes.

1/ Un vin est étudié par plusieurs laboratoires qui reçoivent un prélèvement issu de la même bouteille. Les résultats de l'analyse en fructose sont exprimés en g.L^{-1} . Ils sont reportés dans le tableau suivant.

12,6	12,3	12,2	13,0	14,2	12,6	12,7	12,7
11,6	12,9	13,9	13,0	13,1	13,1	12,5	11,6

a/ Examiner si il existe des valeurs aberrantes à l'aide d'un test (vous n'envisagerez qu'une seule valeur aberrante à chaque extrémité du domaine).

b/ Déterminer alors l'intervalle de confiance de la concentration mesurée.

c/ Est-il possible d'affirmer que la concentration en fructose est égale à $12,7 \text{ g.L}^{-1}$?

2/ Deux vins A et B sont analysés. On souhaite savoir si leurs concentrations en glucose sont identiques. Plusieurs analyses sont réalisées pour le même vin. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant en g.L^{-1} . On admet que la loi normale s'applique aux populations dont sont issus les deux échantillons de vins.

a/ Comparer la dispersion des mesures pour chaque vin.

b/ Peut-on dire que les deux vins ont la même concentration en glucose ?

vin A	2,6	2,2	3,4	2,9	2,9	3,0	3,0	2,9	2,6
vin B	2,9	2,2	3,1	3,0	2,5	3,1	3,9	3,0	2,8

3/ Pour des raisons commerciales, un des vins analysés doit avoir une teneur glucose + fructose supérieure à 8 g.L⁻¹. Les résultats d'analyse sont les suivants :

8,8	7,5	8,3	8,3	8,6	8,5	8,0	7,9	7,6
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Indiquer si on peut en être sûr.

4/ Une étude est entreprise pour examiner s'il existe une corrélation entre les teneurs en glucose et fructose. Qu'en pensez-vous d'après les résultats suivants exprimés en g.L⁻¹ ?

glucose	71,7	74,5	72,5	72,9	76,1	72,2	72,6	72,9	76,5
fructose	58,1	67,0	66,3	69,2	67,5	67,9	65,4	68,5	67,4

5/ Il est intéressant de comparer si sur des vins différents deux laboratoires fournissent la même valeur de concentration. On fournit donc à deux laboratoires C et D 12 vins différents numérotés de 1 à 12 et on relève les concentrations obtenues en glucose en g.L⁻¹.

N° vin	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
labo C	2,4	12,6	67,0	12,6	2,2	2,2	13,0	12,3	42,9	69,3	43,4	2,4
labo D	3	12,6	66,3	12,6	3,4	3,1	14,2	13,4	45,0	69,9	47,3	3,3

Que peut-on dire sur la manière dont les deux laboratoires travaillent ?

6/ Dans un lot de 12000 bouteilles vendues à un client étranger, on note que 15 étiquettes présentent un collage défectueux. Le propriétaire de la cave désire savoir si le défaut d'étiquetage a toujours un pourcentage de 0,1 %.

Indiquer votre opinion.

B/ ETUDE DES SOLUTIONS INJECTABLES D'AMIODARONE

Cette partie est fortement inspirée du mémoire de travail de diplôme d'analyse pharmaceutique de Noémie MARCOZ (Université de Genève) intitulé "Etude de stabilité des solutions injectables d'amiodarone".

L'étude de la robustesse d'une méthode permet de définir les variations admissibles des paramètres opératoires critiques c'est-à-dire des paramètres qui ont un effet sur la valeur de la réponse fournie. On analyse la concentration des solutions en amiodarone par HPLC.

Un plan factoriel complet à 3 facteurs est réalisé pour déterminer quels sont les facteurs et interactions importants ; on choisit comme réponse l'asymétrie du pic en amiodarone.

Les facteurs étudiés sont les suivants:

A: pH du tampon phosphate

B: % d'acétonitrile

C: concentration molaire du tampon phosphate

Les niveaux bas et hauts des facteurs sont les suivants:

A:	2,3	2,7
B:	45	55
C:	24	29

Le niveau 0 correspond aux valeurs utilisées dans le mode opératoire habituel.

On obtient la matrice d'expériences suivante :

Numéro d'essai	A	B	C	asymétrie
1	-	-	-	1,57
2	+	-	-	1,62
3	-	+	-	1,34
4	+	+	-	1,42
5	-	-	+	1,55
6	+	-	+	1,62
7	-	+	+	1,36
8	+	+	+	1,20

Pour étudier la signification des résultats, on réalise 6 points au centre du domaine ; on obtient les valeurs d'asymétrie suivantes.

1,38 1,56 1,34 1,51 1,48 1,47

- 1/ Construire la matrice des effets et donner l'expression générale du modèle.
- 2/ Calculer les effets moyens.
- 3/ A partir de la réplication des points, déduire comment on peut estimer qu'un effet sera significatif.
- 4/ Ecrire le modèle en prenant en compte seulement les termes significatifs.
- 5/ Quelles précautions dans le mode opératoire peut-on suggérer après cette étude ?
- 6/ On se demande en fait s'il serait possible d'étudier l'influence de 5 facteurs (A, B, C, D et E) au lieu de 3 avec toujours 8 expériences.

- a/ Indiquer le nom du type de plan ainsi que sa notation.
- b/ Définir alors les aliases possibles ainsi que les générateurs.
- c/ Ecrire la matrice d'expériences.
- d/ Donner les expressions des différents contrastes. Indiquer alors la résolution de ce plan.
- e/ Quels sont les inconvénients à prévoir pour ce plan ?

EXAMEN FINAL Durée 2 heures 30

TRAITEMENT DE DONNEES PLANS D'EXPERIENCES

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

A/ ETUDES DE LA QUALITE DES EAUX D'UN LAC

Les questions sont indépendantes.

1/ Les mesures de pH et de concentration en dioxygène dissous sont étudiées pour déterminer s'il existe une corrélation entre les deux grandeurs. On a donc relevé sur douze sites les valeurs suivantes :

n° de site	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
O ₂ (mg/L)	27,31	31,16	29,68	26,33	21,61	15,58	10,54	9,8	18,58	24,5	25,98	29,53
pH	6,08	6,37	6,45	5,39	7,2	6,78	6,51	7,22	6,63	6,39	6,95	6,64

Pensez-vous qu'il existe une corrélation ?

2/ Les prises d'échantillon pour le dosage du calcium sont effectuées au centre du lac. La détermination par une méthode complexométrique a permis d'obtenir les concentrations exprimées en mg.L⁻¹ du tableau ci-dessous.

1,4	1,6	1,5	1,2	1,4	1,1	1,3	1,7
1,2	2,4	1,3	1,1	1,6	1,3	1,3	1,5

a/ Examiner si il existe des valeurs aberrantes à l'aide d'un test.

b/ Déterminer alors l'intervalle de confiance de la concentration.

c/ Peut-on affirmer que cette concentration est inférieure à la norme autorisée de 1,6 mg.L⁻¹ ?

3/ On souhaite examiner si la concentration en chlorures n'est pas uniforme dans le lac et dépend donc du site de prélèvement. Pour cela on effectue le même jour 8 prélèvements sur chacun des deux sites. Les concentrations en mg.L^{-1} sont rassemblées dans le tableau suivant.

site 1	14,2	13,8	14,1	13,7	12,9	13,1	14,7	13,5
site 2	16,2	15,6	14,9	15,2	14,2	16,5	15,1	14,6

a/ Comparer les concentrations de chaque site après avoir bien vérifié les conditions d'application de votre test.

b/ Que pensez-vous de cette façon d'étudier la dépendance avec le lieu de la concentration en chlorures ? Que suggèreriez-vous de faire et par quelle technique analyseriez vous alors vos données ?

4/ Pour le dosage du magnésium on envisage de remplacer la méthode au laboratoire par une méthode de détermination in-situ plus facile à mettre en œuvre. La validation du changement ne sera possible que si on parvient à montrer que les deux méthodes fournissent le même résultat. Pour cela on effectue sur le même site 10 prélèvements qui sont soumis chacun aux deux méthodes.

Dans le tableau suivant on reporte les concentrations déterminées en magnésium exprimées en mg.L^{-1} .

N°prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
méth. labo	0,213	0,173	0,253	1,447	1,070	0,730	0,493	0,130	0,257	0,180
méth. in-situ	0,235	0,205	0,295	1,421	1,063	0,753	0,536	0,201	0,314	0,232

Peut-on adopter la méthode in-situ ? Vous indiquerez l'hypothèse que vous êtes conduits à faire.

5/ On étudie maintenant plus précisément la méthode au laboratoire. Un opérateur cherche à déterminer sa répétabilité. Pour cela il réalise 10 mesures sur un même prélèvement dans les strictes conditions de répétabilité. Ces mesures sont reportées ci-dessous.

1,33	1,13	1,16	1,09	1,49	1,32	1,24	1,23	1,27	1,36
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Quelle est l'incertitude de répétabilité selon la méthode GUM ?

En fait le responsable du laboratoire considère que la détermination de la répétabilité n'est pas représentative de l'incertitude liée à cette mesure dans le fonctionnement normal du laboratoire.

Expliquer son raisonnement et indiquer brièvement ce qu'il est envisageable de faire pour la détermination de cette incertitude.

B/ DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE PAR PHOTOLUMINESCENCE

Un expérimentateur désire étudier l'influence des paramètres de réglage sur la mesure de l'azote organique par une méthode basée sur la photoluminescence. L'échantillon à mesurer est introduit dans un four dont on choisit la vitesse de montée en température. Pendant la première partie de l'analyse l'échantillon est chauffé sous un courant d'Hélium.

Les produits azotés volatils sont entraînés vers un deuxième four dont la température est à 1000°C et qui est balayé par un courant de dioxygène. Les produits azotés sont transformés en oxydes d'azote. Ces oxydes d'azote sont oxydés par de l'ozone et conduisent à de l'oxyde nitrique excité. Cet oxyde se désactive en émettant un photon que l'on détecte avec un photomultiplicateur. Pendant la seconde partie de l'analyse le courant d'Hélium est remplacé par un courant de dioxygène. Le but de ce remplacement est d'épuiser l'échantillon de tout son azote.

Pour un échantillon donné, le nombre de photons détectés (c'est-à-dire la teneur en azote) devrait être indépendant des facteurs de réglage. Les premières expériences montrent que ce n'est pas le cas.

L'objectif de l'étude sera de déterminer les facteurs influents.

Le nombre de photons détectés constitue la réponse étudiée.

L'expérimentateur étudie quatre facteurs dont les niveaux extrêmes sont représentés dans le tableau suivant :

facteur	grandeur	unité	niveau bas	niveau haut
A	vitesse de montée en temp.	$^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	50	400
B	débit hélium	$\text{mL}.\text{min}^{-1}$	200	400
C	masse échantillon	mg	1,5	3,5
D	débit oxygène	$\text{mL}.\text{min}^{-1}$	400	600

Les parties A/ et B/ sont en fait indépendantes.

A/ Les expérimentateurs choisissent d'étudier les 4 facteurs avec un plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} . L'alias choisi est $D = ABC$

La matrice des expériences réalisées est la suivante :

A	B	C	D	nombre de photons détectés
-	-	-	-	3573
+	-	-	+	3315
-	+	-	+	3182
+	+	-	-	3901
-	-	+	+	3226
+	-	+	-	4047
-	+	+	-	3596
+	+	+	+	3494

1/ a/ Indiquer l'expression du générateur d'aliase.

b/ Réaliser la matrice des effets.

c/ Ecrire les expressions littérales de chacun des contrastes.

d/ En déduire la résolution du plan. Quels sont l'intérêt et le désavantage d'un tel plan a priori ?

2/ a/ Calculer les contrastes.

b/ Pour calculer l'incertitude des contrastes on réalise 4 essais au centre du domaine expérimental. On trouve les valeurs de réponse suivantes :

3555 3580 3472 3520.

En déduire l'expression de l'incertitude d'un contraste.

c/ Analyser vos résultats et en déduire quels sont les facteurs et interactions influents dans la réponse.

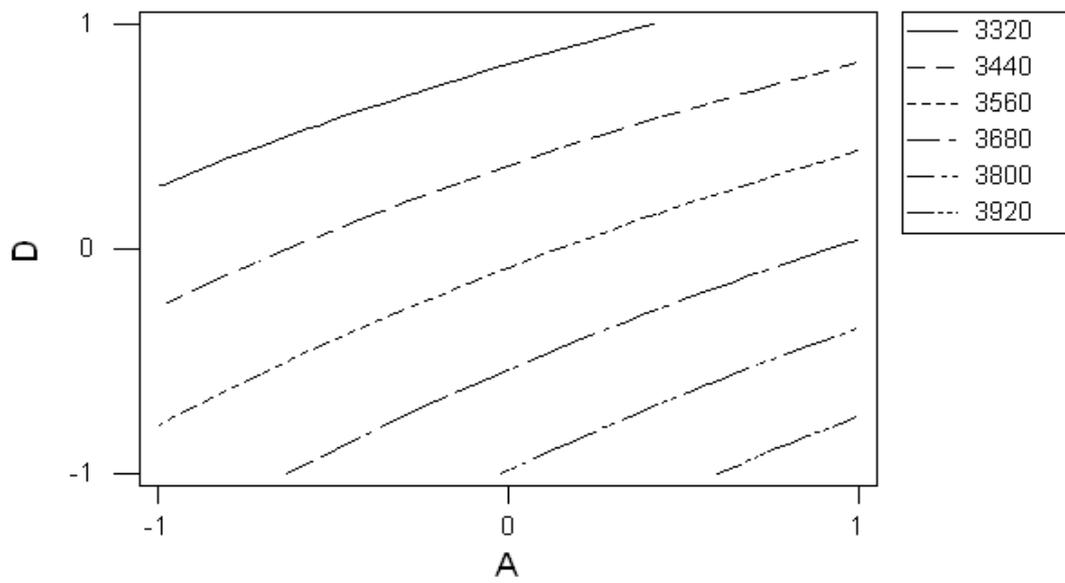
B/ En fait le responsable d'étude souhaite réaliser le plan complémentaire du premier plan fractionnaire pour éliminer tous les doutes concernant certains facteurs. Finalement cela revient bien à avoir effectué le plan complet dont on donne ci-dessous la matrice d'expériences.

A	B	C	D	nombre de photons détectés
-	-	-	-	3573
+	-	-	-	4054
-	+	-	-	3537
+	+	-	-	3901
-	-	+	-	3587
+	-	+	-	4047
-	+	+	-	3596
+	+	+	-	3868
-	-	-	+	3210
+	-	-	+	3315
-	+	-	+	3182
+	+	-	+	3415
-	-	+	+	3226
+	-	+	+	3492
-	+	+	+	3161
+	+	+	+	3494

1/ Calculer seulement les effets de C, AC et BC.

En considérant que tous les autres sont négligeables à l'exception des effets de A et D et en utilisant le critère du A/2/b/, indiquer finalement si la réalisation du plan complémentaire a apporté des résultats contradictoires.

2/ En vous servant du diagramme d'isorréponse suivant que suggérez vous d'utiliser comme conditions opératoires pour l'analyse de l'azote ? Justifier votre raisonnement.



3/ Vérifier qu'il n'y avait pas d'effet de bloc entre les deux plans (fractionnaire et complémentaire).

EXAMEN FINAL	Durée 3 heures
TRAITEMENT DE DONNEES	PLANS D'EXPERIENCES

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PREMIERE PARTIE

ETUDES DE LA TENEUR DES AIGUILLES DE PINS EN DIVERS ELEMENTS

Les questions sont indépendantes.

1/ La teneur en soufre d'aiguilles de pin est mesurée sur 14 différents prélèvements issus d'une même parcelle. L'analyse a permis d'obtenir les teneurs exprimées en mg.g^{-1} du tableau ci-dessous.

1,25	1,17	1,12	1,30	1,20	1,18	1,29
1,43	1,23	1,14	1,32	1,19	1,21	1,25

a/ Examiner si il existe des valeurs aberrantes à l'aide d'un test.

b/ Déterminer alors l'intervalle de confiance de la teneur.

c/ Une étude effectuée deux ans auparavant avait montré que la teneur moyenne était de $1,27 \text{ mg.g}^{-1}$. Peut-on affirmer que la teneur actuelle est inférieure ?

2/ On souhaite examiner si la teneur en magnésium dépend de la position de la parcelle à l'intérieur d'une forêt apparemment homogène. On compare donc deux parcelles situées à la plus grande distance possible. On réalise alors des séries de 9 prélèvements d'aiguilles de pins par parcelle. Les teneurs en mg.g^{-1} sont rassemblées dans le tableau suivant.

parcelle 1	0,88	0,89	0,89	0,89	0,90	0,91	0,88	0,88	0,90
parcelle 2	0,89	0,92	0,92	0,90	0,91	0,92	0,91	0,93	0,90

a/ Comparer les dispersions à l'intérieur d'une parcelle.

b/ La concentration en magnésium dépend-elle de la position de la parcelle ?

Vous indiquerez les hypothèses nécessaires.

3/ On soupçonne un lien entre les teneurs en fer et en cadmium. On effectue 11 prélèvements d'aiguilles de pins sur lesquels on effectue un dosage du fer et un dosage du cadmium. On a relevé les valeurs suivantes :

n° prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
teneur Cd (mg/g)	49,59	60,78	70,25	70,50	72,20	75,40	76,25	76,75	77,25	78,50	78,80
teneur Fe (mg/g)	39,00	29,93	35,78	42,75	36,51	34,45	35,00	37,99	40,88	40,25	38,26

Pensez-vous qu'il existe une corrélation entre les teneurs en fer et en cadmium ?

4/ Les mesures de teneurs en plomb sont délicates. On décide donc d'examiner la répétabilité-reproductibilité à l'aide de la méthode R&R rapide. Pour cela deux opérateurs analysent chacun 10 prélèvements identiques d'aiguilles de pins. Dans le tableau suivant on reporte les concentrations déterminées en plomb exprimées en mg.g^{-1} .

N°prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
opérateur 1	0,32	0,40	0,46	0,42	0,74	0,69	1,40	1,20	2,12	2,84
opérateur 2	0,25	0,41	0,48	0,36	0,86	0,80	1,30	1,40	2,68	2,42

a/ Vérifier d'abord si on peut estimer que les deux opérateurs travaillent de façon identique.

b/ Calculer σ_{RR} .

SECONDE PARTIE

OPTIMISATION DU FINISHING D'UN NYLON AVEC DE LA BERBERINE

Les données sont tirées et adaptées de la publication suivante :

Design of experiments for the optimization and statistical analysis of Berberine finishing of polyamide substrates, K. Ravikumar , Sung-Hoon Kim, Young-A. Son, Dyes and Pigments 75 (2007) 401-407

La berberine est une substance naturelle connue pour ses propriétés de colorant jaune et d'agent antimicrobien. A cet effet on cherche à l'utiliser pour fonctionnaliser les textiles et apporter ainsi des propriétés antimicrobiennes.

L'objectif de l'étude sera de déterminer les facteurs influents dans la phase de finishing dont la qualité est mesurée par le pourcentage de berberine absorbée par les fibres du textile.

La mesure de l'absorption est effectuée par spectrophotométrie UV-visible. On en déduit la réponse qui est le pourcentage de berberine absorbée par le textile.

Dans la phase de finishing quatre facteurs sont envisagés comme pouvant influencer le procédé ; ces facteurs ainsi que les niveaux extrêmes sont indiqués dans le tableau suivant :

facteur	grandeur	unité	niveau bas	niveau haut
A	pH		10	12
B	température	°C	60	100
C	concentration du bain	% massique	0,5	6
D	durée de mise en contact	min	10	60

Les parties A/ et B/ sont en fait indépendantes.

A/ Pour diminuer le travail expérimental, les expérimentateurs choisissent d'étudier les 4 facteurs avec un plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} . L'alias choisi est $D = ABC$

1/ a/ Indiquer l'expression du générateur d'alias.

b/ Réaliser la matrice des effets.

c/ Ecrire les expressions littérales de chacun des contrastes.

d/ En déduire la résolution du plan. Quel est a priori le risque d'un tel plan ?

Les résultats sont présentés dans la matrice des expériences suivante :

A	B	C	D	% absorption
-	-	-	-	44,35
+	-	-	+	65,78
-	+	-	+	78,36
+	+	-	-	65,84
-	-	+	+	61,45
+	-	+	-	48,65
-	+	+	-	62,45
+	+	+	+	84,96

Six points expérimentaux ont été réalisés au centre du domaine ; les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6
80,1	80,4	79,5	80,3	79,8	80,2

2/ a/ Calculer les contrastes.

b/ A partir des essais au centre du domaine, justifier que le critère choisi pour admettre qu'un contraste h_i soit significatif (risque de 5%) est : $|h_i| > 0,31$

Indiquer l'intervalle de confiance du contraste de votre choix.

c/ Analyser vos résultats en indiquant les hypothèses : quels sont les facteurs influents dans l'absorption de la berberine par le textile ?

Justifier la nécessité d'effectuer un plan complémentaire.

B/ On effectue le plan complémentaire et on rassemble les résultats ; on dispose donc maintenant du plan factoriel complet 2^4 dont on donne ci-dessous la matrice d'expériences.

A	B	C	D	% absorption
-	-	-	-	44,35
+	-	-	-	49,52
-	+	-	-	62,54
+	+	-	-	65,84
-	-	+	-	45,25
+	-	+	-	48,65
-	+	+	-	62,45
+	+	+	-	66,25
-	-	-	+	60,25
+	-	-	+	65,78
-	+	-	+	78,36
+	+	-	+	83,21
-	-	+	+	61,45
+	-	+	+	66,85
-	+	+	+	77,20
+	+	+	+	84,96

1/ Calculer seulement les effets de C, AD et BC.

Conclure sur l'étude en indiquant les facteurs et interactions influents. Vous conserverez le critère indiqué au 2/b/.

2/ Exprimer le modèle en variables codées (vous pourrez utiliser pour les termes non recalculées celles obtenues avec le plan fractionnaire).

3/ Vérifier qu'il n'y a pas d'effet de bloc.

4/ Comparer les valeurs expérimentales au centre du domaine et la valeur tirée du modèle. Que peut-on en conclure ?

5/ Une étude ultérieure montrera finalement que le pourcentage absorbé de berberine vérifie la relation suivante exprimée en unités codées :

$$\% \text{absorbé} = 80,2 + 2,5 \cdot A - 6,5 \cdot A^2 + 7,6 \cdot B - 4 \cdot C^2 + 6,3 \cdot D - 3,5 \cdot D^2$$

On choisit finalement de travailler dans les conditions suivantes :

pH = 11,5

température = 100°C

% massique = 0.7 %

durée = 60 min

Après conversion de ces valeurs en unités codées, calculer la valeur obtenue en pourcentage absorbé de berberine.

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée :3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PREMIERE PARTIE

ETUDES DE LA TENEUR EN ACRYLAMIDE DE DIFFERENTS PRODUITS ALIMENTAIRES

Les questions sont indépendantes.

1/ Les titres massiques en acrylamide d'une purée de pommes de terre est mesurée sur 12 prélèvements par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les titres massiques suivants exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dans le tableau ci-dessous.

7376	8410	8615	8860	8327	6478
7220	8430	7618	5407	7500	5912

a/ Examiner si il existe des valeurs aberrantes à l'aide du test de Dixon.

b/ Déterminer alors l'intervalle de confiance de la teneur.

c/ Déterminer ensuite si la teneur est supérieure à la valeur maximale tolérée de $8000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2/ Une purée de pommes de terre issue d'un procédé de fabrication différent est analysée par chromatographie en phase gazeuse comme au 1/. Le fabricant revendique une teneur nulle en acrylamide.

Déterminer si cette affirmation est vraie au moyen des résultats (exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) du tableau suivant.

23	20	87	7	72	73
40	10	20	25	30	15

3/ Le cacao est analysé au moyen de deux techniques chromatographiques différentes : CPG et HPLC. On souhaite savoir si les deux techniques donnent des résultats identiques.

Pour cela on effectue 16 prélèvements dans un lot de cacao. Huit sont analysés par CPG et les huit autres par HPLC. Les teneurs obtenues en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sont regroupées dans le tableau suivant.

CPG	129	158	299	248	172	200	250	151
HPLC	206	143	225	159	220	100	128	69

a/ Comparer les dispersions de chaque méthode.

b/ Déterminer si la teneur en acrylamide dépend de la technique utilisée.

Vous indiquerez les hypothèses de votre raisonnement.

4/ Pour l'analyse de l'acrylamide dans le pain braisé on décide de travailler avec 2 appareils en CPG pour pouvoir effectuer le grand nombre d'analyses nécessaires. Il reste à vérifier si les appareils fournissent le même résultat.

A cet effet on effectue des prélèvements dans 10 lots différents. Chacun de ces lots est analysé par les 2 appareils. On a relevé les valeurs suivantes en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$:

n° prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CPG 1	162	229	165	182	178	165	159	188	201	260
CPG 2	166	395	190	271	174	150	157	194	196	232

Indiquer si les deux appareils peuvent être utilisés indifféremment. Vous préciserez les hypothèses que vous pourriez être amenés à faire.

5/ Pour le dosage de l'acrylamide dans les biscuits on examine si la préparation des échantillons influe sur le résultat de l'analyse par HPLC. Trois modes de préparation sont envisagés, ils seront nommés A, B et C.

Pour chaque mode de préparation trois essais sont réalisés.

Les résultats de l'analyse par HPLC sont donnés dans le tableau suivant, exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$:

N°essai	1	2	3
préparation A	580	547	613
préparation B	519	654	458
préparation C	615	580	620

Déterminer si le mode de préparation influe sur le résultat de l'analyse en utilisant une analyse de variance.

On indique que $T = \sum_{i,j=1}^{k,n} (y_{ij} - \bar{y})^2 = 28954$ dans cet exemple.

SECONDE PARTIE

ELIMINATION DE L'ATRAZINE

Les données sont tirées et adaptées de la publication suivante :

Evaluation of atrazine degradation in UV/FeZSM-5/H₂O₂ system using factorial experimental design, Ivana Grcic, Marko Muzic, Dinko Vujevic, Natalija Koprivanac, Chemical Engineering Journal 150 (2009) 476–484

L'atrazine est un des pesticides les plus fréquemment rencontrés dans les nappes d'eaux souterraines. Une étude a été entreprise sur un réacteur photochimique fermé dans le but de chercher à optimiser les conditions d'élimination de l'atrazine en présence de peroxyde d'hydrogène comme catalyseur et d'une zéolite pour l'adsorption.

L'étude a été réalisée en utilisant une méthodologie par plan d'expériences. Trois facteurs ont été examinés : la concentration initiale en atrazine, la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la concentration massique en zéolite.

Ces facteurs ainsi que leurs niveaux extrêmes sont indiqués dans le tableau suivant :

facteur	grandeur	unité	niveau bas	niveau haut
A	concentration initiale en atrazine	mg.L ⁻¹	1	10
B	concentration initiale en H₂O₂	mL.L ⁻¹	1,3	1,7
C	concentration massique en zéolite	mg.L ⁻¹	200	1500

Deux réponses sont étudiées : la concentration finale en atrazine (dosage par HPLC) et la consommation en peroxyde d'hydrogène (dosage par iodométrie). Il est souhaitable de pouvoir minimiser la consommation en peroxyde d'hydrogène dans le procédé.

Un plan factoriel complet 2³ est conçu avec **réplication** des essais.

Les parties A/ et B/ sont indépendantes.

A/ Etude de la concentration finale en atrazine

1/ Réaliser la matrice des effets et écrire l'expression du modèle théorique.

2/ Calculer les effets et interactions.

Les résultats sont présentés dans la matrice des expériences suivante :

A	B	C	concentration finale en atrazine (mg.mL ⁻¹)	
			essai 1	essai 2
-	-	-	0,891	0,832
+	-	-	9,63	9,81
-	+	-	0,939	0,939
+	+	-	9,99	9,89
-	-	+	0,941	0,951
+	-	+	9,73	9,94
-	+	+	0,892	0,951
+	+	+	9,92	9,83

3/ En utilisant la réplication des résultats, justifier que le critère choisi pour admettre qu'un coefficient soit significatif (risque de 5%) est : $|a_i| > 0,46$

4/ Indiquer le modèle pour la concentration finale en atrazine.

5/ Que peut-on conclure de cette étude ?

6/ On veut maintenant examiner les résultats qui auraient été obtenus si on avait effectué un plan factoriel fractionnaire à la place du plan factoriel complet précédent.

a/ Indiquer l'alias choisi puis en déduire le générateur d'alias.

b/ Donner la matrice des effets.

c/ Déterminer alors la matrice d'expériences nécessaire.

d/ En utilisant les valeurs des essais obtenus avec le plan complet, indiquer si il était possible de conclure avec ce plan fractionnaire.

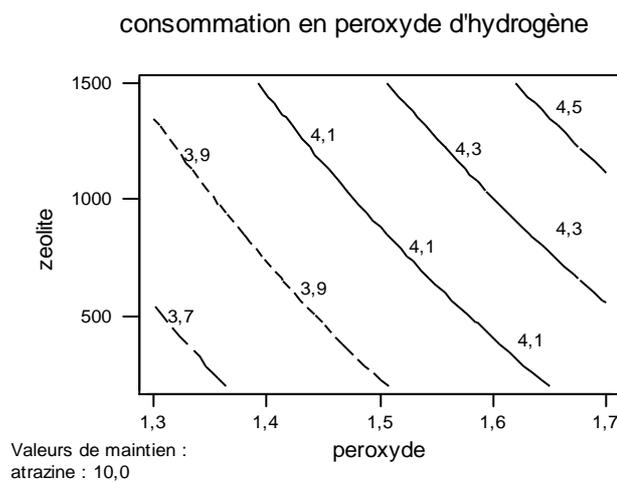
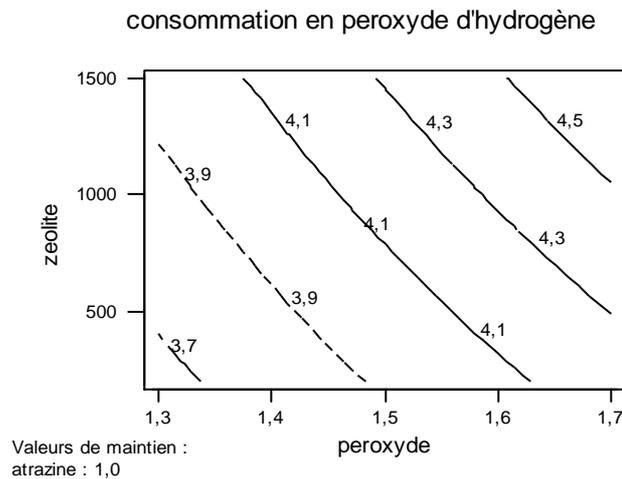
B/ Etude de la consommation en peroxyde d'hydrogène

Les résultats de l'étude sur la consommation en peroxyde d'hydrogène ont permis d'aboutir au tableau suivant obtenu avec le logiciel MINITAB.

Terme	Effet	Coef	Er-T coef	T	P
Constante		4,10438	0,01454	282,22	0,000
atrazine	-0,02875	-0,01438	0,01454	-0,99	0,349
peroxyde	0,62375	0,31187	0,01454	21,44	0,000
zeolite	0,39625	0,19813	0,01454	13,62	0,000
atrazine*peroxyde	0,00625	0,00313	0,01454	0,21	0,835
atrazine*zeolite	0,00375	0,00187	0,01454	0,13	0,900
peroxyde*zeolite	0,07125	0,03562	0,01454	2,45	0,037

1/ Déterminer le modèle pour la consommation en peroxyde d'hydrogène exprimé en mmol.L⁻¹.

2/ Justifier le choix des axes pour les graphiques des surfaces de réponses suivants.



3/ Conclure sur les conditions favorisant une moindre consommation en peroxyde d'hydrogène.

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée :3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PREMIERE PARTIE

Mesures de demande chimique en oxygène (DCO)

Les questions sont indépendantes.

La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. Elle est d'autant plus élevée que l'eau est plus "polluée".

La DCO est une des mesures principales des effluents pour les normes de rejet. Elle s'exprime en mg.L^{-1}

1/ La méthode de référence de la DCO est utilisée dans un premier temps pour des eaux usées. Les huit DCO suivantes ont été relevées.

1920	1880	2010	1795
1860	1830	2085	1905

a/ Après avoir vérifié l'absence de valeur aberrante à l'aide du test de Dixon, indiquer l'intervalle de confiance de la DCO.

b/ Une valeur limite de 2000 mg.L^{-1} est imposée pour un rejet en station d'épuration urbaine. Déterminer si cette condition est respectée.

2/ A partir d'eaux industrielles sortant de papeterie, des analyses de DCO sont entreprises. On prélève 2 tubes qui sont analysées chacun plusieurs fois selon deux méthodes (notées ici H et V).

Le même nombre d'analyses est réalisé avec chaque tube.

Les DCO en mg.L^{-1} sont regroupées dans le tableau suivant.

H	103	107	109	112	107	111	100
V	106	103	105	109	112	108	110

Après avoir comparé les écarts-types des deux méthodes, déterminer si les deux méthodes fournissent des résultats comparables.

Vous indiquerez clairement les hypothèses de votre raisonnement.

3/ La mesure des matières en suspension (MES en mg.L^{-1}) est réalisée en parallèle avec la mesure de DCO à la sortie d'une papeterie. Après 9 mois on entreprend d'examiner si il y a un lien entre la DCO et la MES. Pour cela on rassemble les moyennes obtenues chaque mois pour les deux méthodes.

Indiquer si il existe une corrélation entre DCO et MES à partir des moyennes du tableau suivant.

mois	janvier	février	mars	avril	mai	juin	juillet	août	septembre
DCO (mg.L^{-1})	533	396	423	426	472	464	452	204	414
MES (mg.L^{-1})	39	21	24	27	25	28	27	12	28

4/ Les chlorure constituent une source connue d'interférences dans la méthode préparative des échantillons avant le passage sur spectrophotomètre.

Pour huit prélèvements différents d'eau à l'entrée de la station d'épuration, on prépare deux échantillons pour chacun : l'un sans chlorure et l'autre avec 1 g.L^{-1} en chlorure. On mesure alors les absorbances qui sont regroupées ci-dessous.

n° prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8
avec chlorure	0,846	0,945	1,032	1,256	1,468	1,712	1,864	2,015
sans chlorure	0,914	1,001	1,045	1,119	1,512	1,698	1,910	1,987

En déduire si les chlorure présentent une interférence pour la mesure de DCO ou si au contraire ils n'ont aucune influence.

Vous préciserez vos hypothèses.

5/ La mesure de la répétabilité de la DCO permet d'avoir une indication sur l'incertitude de mesure. Cette détermination est réalisée ici par la méthode R&R rapide à partir des résultats obtenus par deux opérateurs avec 10 prélèvements différents.

N° de prélèvement	Opérateur 1 (mg.L ⁻¹)	Opérateur 2 (mg.L ⁻¹)
1	40,6	41,0
2	40,2	40,9
3	39,6	41,1
4	40,2	40,3
5	40,9	40,2
6	40,9	40,6
7	40,8	40,8
8	40,9	40,8
9	40,3	40,9
10	40,5	40,8

Calculer l'écart-type de répétabilité.

SECONDE PARTIE

Récupération du manganèse des batteries par attaque chimique

Résultats tirés de la publication suivante : « Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries in acidic media », E. Sayilgan, T. Kukrer , F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio , M. Kitis, Hydrometallurgy 97 (2009) 73 –79

Les batteries contiennent des métaux valorisables. Dans cette étude des batteries sont démontées manuellement et les parties métalliques sont réduites en poudre avant de subir une attaque acide.

L'étude réalisée vise à déterminer l'influence de 4 facteurs pour cette attaque chimique. Ils sont indiqués ci-dessous avec les bornes des domaines d'étude.

- A: % massique de poudre en solution (10% et 20%)
- B: % en acide oxalique par rapport à la stœchiométrie (- 30% et + 30%)
- C: % en acide sulfurique par rapport à la stœchiométrie (- 30% et + 30%)
- D : température (45°C et 75°C)

Le rendement de récupération en manganèse (exprimé en %) est étudié.

On décide de réaliser un plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} .

L'alias utilisée est D = ABC.

Les essais réalisés sont indiqués ci-dessous avec les réponses obtenues.

essai	A	B	C	D	Rendement (%)
1	10	-30	-30	45	77,5
2	20	-30	-30	75	45,8
3	10	+30	-30	75	50,1
4	20	+30	-30	45	68,9
5	10	-30	+30	75	80,8
6	20	-30	+30	45	82
7	10	+30	+30	45	80,3
8	20	+30	+30	75	69,8

1/ Réaliser la matrice des effets de ce plan fractionnaire.

2/ Indiquer les expressions littérales des contrastes obtenus.

3/ En déduire la résolution de ce plan fractionnaire en justifiant.

4/ Calculer les contrastes.

5/ Cinq essais ont été effectués dans les conditions expérimentales suivantes :

% massique de poudre en solution :	15 %
% en acide oxalique par rapport à la stœchiométrie :	0 %
% en acide sulfurique par rapport à la stœchiométrie :	0 %
température :	60°C

On a obtenu les valeurs suivantes : 69,8 70,1 68,0 69,7 69,5

a/ Indiquer à quel point du domaine correspondent ces essais.

b/ Calculer l'incertitude de mesure.

c/ En déduire la valeur limite à laquelle les coefficients sont à prendre en compte.

6/ Vous admettez de prendre en compte uniquement les coefficients a_i tels que la valeur absolue soit supérieure à 0,80 (risque α de 5%). Analyser le plan factoriel fractionnaire.

Peut-on déterminer les effets de tous les facteurs et de toutes les interactions ?

7/ Indiquer la matrice d'expériences du plan complémentaire.

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée :3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PREMIERE PARTIE

ANALYSE DES EAUX DE RIVIERE DANS UNE RÉSERVE NATURELLE

Les questions sont indépendantes.

Différents aspects traitant de la qualité des eaux d'une rivière traversant une réserve naturelle sont entrepris dans cette étude.

1/ Sur une partie de l'année 2002 où la rivière coule avec un débit suffisant, les températures de l'eau et les températures de l'air ont été enregistrées afin de déterminer si il existait effectivement une corrélation entre les deux températures.

Les températures relevées sont regroupées dans le tableau suivant :

Date	08/ 05	15/ 05	22/ 05	29/ 05	05/ 06	12/ 06	19/ 06	26/ 06	03/ 07	24/ 07	07/ 08	21/ 08	11/ 09
Temp. eau (°C)	4,6	6,0	5,5	10,2	10,2	12,2	10,7	12,8	10,9	15,5	11,3	11,5	9,8
Temp. air (°C)	9,5	16,2	7,7	20,0	15,9	23,3	15,2	23,5	17,7	21,5	20,6	17,0	15,0

Déterminer à partir de ces données si la corrélation linéaire constitue une hypothèse satisfaisante.

2/ La mesure de la concentration en nitrite (mg.L^{-1}) est mise au point avec un appareil portable. Douze mesures sont effectuées alors sur un même prélèvement.

a/ Montrer à l'aide d'un test qu'il n'existe pas de valeur aberrante dans la série de données.

0,012	0,016	0,019	0,015	0,011	0,016
0,008	0,011	0,013	0,017	0,013	0,012

b/ Déterminer ensuite l'intervalle de confiance de la concentration en nitrite.

3/ Une pollution accidentelle en amont de la réserve a entraîné un rejet de phosphate. Des mesures sont alors entreprises pour examiner si les rejets dépassent la limite admise de $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$.

Les huit concentrations suivantes de phosphate en mg.L^{-1} ont été obtenues.

0,22	0,26	0,27	0,17
0,18	0,23	0,25	0,16

Indiquer si la norme de rejet a été dépassée.

4/ Le laboratoire d'analyses souhaite examiner si la turbidité (exprimée en NTU) est modifiée après une augmentation de température de l'eau. Pour cela six mesures sont effectuées avant l'établissement d'un anticyclone pour des températures de l'eau inférieures à 7°C . Six autres mesures sont réalisées quand la température de l'eau dépasse 10°C .

Les mesures en NTU sont indiquées dans le tableau suivant.

Température < 7°C	0,48	0,39	0,45	0,91	0,78	0,42
Température > 10°C	1,07	0,48	0,38	1,08	0,61	0,45

Etudier si la température de l'eau modifie la turbidité de l'eau.

5/ La rivière traverse la réserve sur 20 km. Les responsables de la réserve souhaitent montrer qu'aucune source de pollution permanente en phosphate n'intervient à l'intérieur de la réserve. Pour cela, ils choisissent trois sites sur la rivière nommés A, B et C : ces sites sont placés respectivement à l'entrée, au centre et à la sortie de la réserve.

Le même jour, trois prélèvements sont effectués sur chaque site. Les teneurs en phosphate en mg.L^{-1} sont mesurées et reportées dans le tableau suivant.

N°prélèvement	1	2	3
site A	30	39	44
site B	23	38	19
site C	33	17	34

Déterminer en utilisant une analyse de variance si la teneur en phosphate est constante dans la réserve.

On indique que la somme des carrés des écarts $T = \sum_{i,j=1}^{k,n} (y_{ij} - \bar{y})^2 = 700$ dans cette analyse.

SECONDE PARTIE

OPTIMISATION DE L'EXTRACTION D'UNE HUILE ESSENTIELLE

*Les résultats sont adaptés de la publication suivante : "Optimisation de l'extraction de l'huile essentielle de Cymbopogon citratus grâce à un plan factoriel complet 2³"
Thomas Silou, Marc Malanda et Laurent Loubaki, Journal of Food Engineering 65 (2004) 219–223*

L'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de Cymbopogon Citratus est étudiée afin de déterminer les paramètres permettant d'obtenir le meilleur rendement d'hydrodistillation.

Ce rendement correspond au volume d'huile essentielle extraite de 250 g de matériel végétal.

Les paramètres étudiés dans le plan d'expérience sont décrits dans le tableau suivant :

facteur	grandeur	unité	niveau bas	niveau haut
A	% d'eau perdue par le végétal	%	23	70
B	Débit de condensat	mL	110	210
C	Longueur des feuilles coupées	cm	1,7	6,3

1/ Ecrire l'expression théorique du modèle du volume d'huile essentielle recueillie Y dans le cadre de ce plan factoriel complet.

2/ Représenter la matrice des effets d'un tel plan.

3/ Quatre mesures de volume ont été réalisées dans les conditions suivantes :

% d'eau perdue par le végétal : 46,5 %
Débit de condensat : 160 mL.h⁻¹
Longueur des feuilles coupées : 4 cm

Les résultats sont en μm : 2,0 2,3 2,3 1,9

a/ Indiquer à quoi correspondent les conditions expérimentales choisies.

b/ Calculer l'écart type de ces mesures.

c/ En déduire la limite à partir de laquelle les coefficients du modèle seront significativement différents de 0 avec un risque de 5 %.

4/ Vous admettez de prendre en compte uniquement les coefficients a_i tels que $|a_i|$ soit supérieur à 0,23 (risque α de 5%).

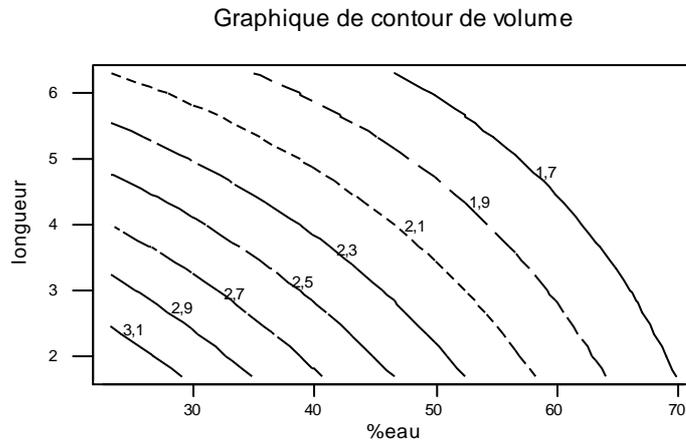
La matrice d'expériences est indiquée ci-dessous avec les réponses obtenues.

essai	A	B	C	volume (mL)
1	23	110	1,7	3,4
2	70	110	1,7	1,8
3	23	210	1,7	3,2
4	70	210	1,7	1,6
5	23	110	6,3	2,2
6	70	110	6,3	1,5
7	23	210	6,3	2,0
8	70	210	6,3	1,1

a/ Calculer les effets et interactions.

b/ En déduire le modèle pour le volume d'huile extrait.

5/ A partir de la courbe de surface de réponse suivantes, indiquer les conditions à utiliser pour optimiser le volume d'huile essentielle recueilli.



6/ En fait deux autres facteurs auraient pu être étudiés ; il s'agit de la durée d'extraction (facteur D) et du rapport masse de végétal / masse d'eau (facteur E).

a/ Quel aurait été alors le nombre d'expériences de ce plan complet ?

b/ Si on ne souhaite réaliser que 8 expériences, indiquer la notation du plan fractionnaire à réaliser.

c/ Après avoir indiqué les aliases choisis, indiquer une matrice d'expérience possible.

d/ Justifier rapidement quelle serait la résolution d'un tel plan.

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée :3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PREMIERE PARTIE

ANALYSE DES HUILES ESSENTIELLES D'ORIGANUM

Les parties 1/, 2/, 3/ et 4/ sont indépendantes.

Le genre Origanum est composé de plantes aromatiques réparties sur le pourtour méditerranéen. Des huiles essentielles peuvent être obtenues à partir de ces plantes.

Dans cette étude on s'intéressera à divers aspects de l'analyse de ces huiles. Les analyses sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

1/ Le composé α -thujène a été identifié et mesuré sur un échantillon regroupant 9 prélèvements. Les titres massiques suivants ont été relevés.

1,08	0,95	0,92	0,40	0,94	0,65	0,86	0,77	0,97
------	------	------	------	------	------	------	------	------

a/ On soupçonne la valeur 0,40 d'être aberrante. Vérifier si cette hypothèse est correcte.

b/ Déterminer ensuite l'intervalle de confiance du titre massique en α -thujène.

2/ Les analyses en α -thujène et α -pinène laissent à penser qu'il existe une corrélation entre les titres de ces deux huiles.

Vérifier l'hypothèse de corrélation.

On utilisera les données issues de deux échantillons de 8 plantes.

plante	1	2	3	4	5	6	7	8
α-thujène	2,42	0,47	0,24	1,12	2,18	1,74	3,31	2,92
α-pinène	1,66	0,90	0,47	1,23	0,37	0,95	1,49	1,27

3/ Deux variétés A et B du genre *Origanum* récoltées en plusieurs lieux sont analysées pour comparer leur teneur en carvacrol un des constituants de l'huile essentielle.

Dans chacun des huit lieux choisis, un plant de A et un plant de B sont récoltés.

A partir des résultats du tableau suivant exprimés en pourcentage, déterminer si le titre massique en carvacrol est identique pour les deux variétés.

On fera l'hypothèse que le choix du lieu n'intervient pas dans la teneur en carvacrol.

N°de lieu	1	2	3	4	5	6	7	8
variété A	71,4	78,4	79,9	78,7	82,1	79,1	75,8	59,6
variété B	75,9	80,6	79,5	78,7	76,5	78,9	81,3	63,5

4/ Le laboratoire d'analyses souhaite vérifier que les pourcentages massiques en α -pinène sont supérieurs à ceux obtenus en limonène.

Pour cette étude neuf mesures de teneurs en α -pinène et limonène sont effectuées sur une plante. Les valeurs des pourcentages obtenus sont indiquées dans le tableau suivant.

α-pinène	0,66	0,49	0,47	0,55	0,58	0,39	0,61	0,41	0,57
limonène	0,49	0,40	0,46	0,40	0,48	0,29	0,54	0,37	0,42

a/ Etudier si la variabilité des analyses des deux composés est identique.

b/ Montrer que l'hypothèse du laboratoire est justifiée par les résultats.

SECONDE PARTIE

DURÉE DE VIE D'ACCUMULATEURS

On étudie trois marques d'accumulateurs au plomb. On soupçonne que la durée de vie moyenne des accumulateurs diffère de manière significative selon la marque.

Pour s'en assurer, on a testé quatre accumulateurs de chaque marque. Voici les résultats :

Les durées de vie des accumulateurs sont exprimées en semaines.

N°accumulateur	marque 1	marque 2	marque 3
1	100	76	108
2	96	80	100
3	92	75	96
4	96	84	98

Déterminer en utilisant une analyse de variance si la durée de vie moyenne des accumulateurs diffère significativement selon la marque.

On indique que la somme des carrés des écarts $T = \sum_{i,j=1}^{k,n} (y_{ij} - \bar{y})^2 = 1220$ dans cette analyse.

TROISIEME PARTIE

OPTIMISATION DES PROPRIETES ELECTROCHROMES DE COUCHES MINCES D'OXYDES DE NIOBIUM

Les résultats sont adaptés de la publication suivante : "Optimisation of the electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films produced by sol-gel route using factorial design" A.V. Rosario, E.C. Pereira, Solar Energy Materials & Solar Cells 71 (2002) 41-50

La réalisation de couches minces de Nb₂O₅ intervient dans la fabrication de dispositifs électrochromes dont la couleur est modifiée en fonction du champ électrique appliqué. Une des voies de préparation est un procédé sol-gel.

Deux propriétés optiques sont essentielles pour ces dispositifs : la transmission optique T et l'efficacité de coloration EC qui doivent être les plus élevées possibles.

On sait que les propriétés optiques finales dépendent fortement des paramètres de synthèse suivants :

- (A) rapport molaire acide citrique / éthylène glycol noté AC/EG
- (B) rapport molaire acide citrique / niobium noté AC/Nb
- (C) température de traitement thermique

Un plan d'expériences factoriel complet a été conçu avec deux réponses (T et EC) et deux réplifications du plan

Les paramètres étudiés dans le plan d'expérience sont décrits dans la matrice d'expériences suivante :

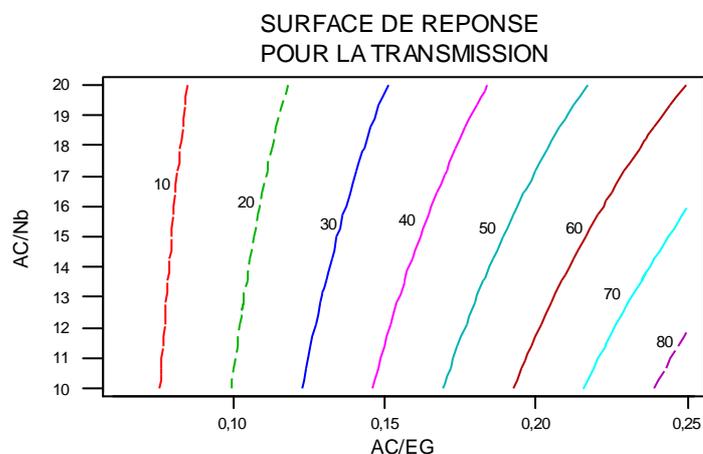
essai	A	B	C (°C)	T (%) essai 1	T (%) essai 2	CE (cm ² .C ⁻¹) essai 1	CE (cm ² .C ⁻¹) essai 2
1	0,0625	10	500	5,7	3,2	5,2	5,8
2	0,2500	10	500	84,3	84,8	27,1	19,8
3	0,0625	20	500	2,0	4,6	4,3	9,3
4	0,2500	20	500	63,1	56,6	8,4	8,3
5	0,0625	10	580	4,4	5,9	4,1	4,2
6	0,2500	10	580	70,0	72,0	12,8	13,9
7	0,0625	20	580	0,0	0,0	0,0	0,0
8	0,2500	20	580	46,0	43,0	5,2	10,4
niveau bas	0,0625	10	500				
niveau haut	0,2500	20	580				

1/ Ecrire l'expression théorique du modèle de la transmission optique T de ce plan factoriel complet.

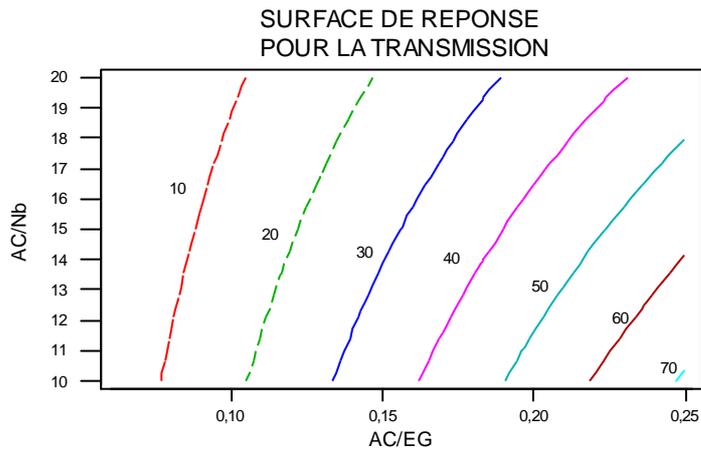
2/ Représenter la matrice des effets d'un tel plan puis calculer les effets et interactions pour la transmission T.

3/ Vous admettez de prendre en compte uniquement les coefficients a_i tels que $|a_i|$ soit supérieur à 1,2. En déduire le modèle pour la transmission.

4/ A partir des graphiques des surfaces de réponse suivantes, indiquer les conditions à utiliser pour optimiser la transmission en justifiant votre réponse.



Valeurs de maintien : températ : 500,0



Valeurs de maintien : températ : 580.0

5/ On étudie maintenant la seconde réponse, l'efficacité de coloration.

On cherche à savoir si un plan fractionnaire 2^{3-1} (toujours avec la réplication) avec comme aliase $C = AB$ aurait pu permettre de déterminer sans ambiguïté tous les coefficients du modèle.

- a/** Représenter la matrice d'expériences de ce plan fractionnaire.
- b/** Représenter la matrice des effets de ce plan fractionnaire.
- c/** Indiquer les expressions littérales des contrastes.
- d/** Calculer les contrastes à partir des résultats fournis dans le tableau au début du problème.
- e/** Analyser le plan et conclure.

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée :3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PREMIERE PARTIE

COMBUSTIBLES ALTERNATIFS DANS UNE CIMENTERIE

Les parties **1/**, **2/**, **3/** et **4/** sont indépendantes.

La production de clinker dans une cimenterie nécessite une forte consommation de combustibles. Des combustibles alternatifs sont envisagés à partir de pneus récupérés ou d'huiles usagées.

Il faut néanmoins s'assurer que les caractéristiques du clinker ne sont pas modifiées et que les émissions de gaz polluants (NO_x et SO_2) restent en dessous des normes permises.

1/ Dix analyseurs infra-rouge sont placés à la sortie d'un évent pour mesurer au même instant la teneur en NO_x . Les valeurs en mg/Nm^3 sont reportées dans le tableau suivant :

740	800	830	920	910	1150	1100	520	1080
-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-----	------

a/ Vérifier à l'aide d'un test si la valeur inférieure est à exclure.

b/ Déterminer ensuite l'intervalle de confiance de la teneur en NO_x .

2/ Les normes de rejet en SO₂ imposent une valeur limite de 650 ppm à ne pas dépasser. Les mesures suivantes ont été réalisées dans l'intervalle d'une heure.

Teneur SO₂ (ppm)	520	810	830	820	530	490	500	480	550
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Etudier si les normes sont respectées.

3/ Un nouveau procédé de combustible utilisant notamment des pneus usagés est utilisé. Ce nouveau procédé est plus économique mais il reste à vérifier que ce procédé ne modifie pas la teneur en NO_x des rejets gazeux.

On rassemble dans le tableau suivant des mesures de teneur en NO_x (ppm) effectuées sur 20 jours : les dix premiers jours en utilisant un combustible classique et les dix jours suivants avec le nouveau combustible.

N° jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Type combustible	Combustible classique									
Teneur NO_x (ppm)	1620	1610	1450	1230	1450	1220	1380	1210	1390	1180

N° jour	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Type combustible	Nouveau combustible									
Teneur NO_x (ppm)	1410	1620	1050	1100	1130	1180	1380	1410	1230	1380

Examiner si les deux procédés présentent des rejets identiques.

Pour répondre à cette question, vérifier au préalable que l'hypothèse utilisée est correcte.

4/ Un ingénieur a l'impression que les teneurs en SO₂ et NO_x évoluent maintenant indépendamment quand on utilise le nouveau combustible. Pour valider son hypothèse il décide de rassembler dans le tableau suivant les teneurs mesurées en SO₂ et NO_x au même instant sur les dix derniers jours.

jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Teneur SO₂ (ppm)	310	680	630	190	340	350	230	310	420	830
Teneur NO_x (ppm)	1410	1620	1050	1100	1130	1180	1380	1410	1230	1380

Indiquer si il existe une relation entre les deux teneurs quand le nouveau combustible est employé.

SECONDE PARTIE

MESURAGE DE DIAMETRES

Trois techniciens sont chargés de mesurer le diamètre de pièces cylindriques à l'aide d'un nouvel appareil.

On souhaite déterminer la répétabilité et la reproductibilité de la méthode avec le nouvel appareil par la méthode R&R complète.

Six pièces ont donc été mesurées à deux reprises par chacun des techniciens. Les résultats (exprimés en mm) sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Calculer la répétabilité puis la reproductibilité.

numéro pièce	technicien 1		technicien 2		technicien 3	
	mesure 1	mesure 2	mesure 1	mesure 2	mesure 1	mesure 2
1	52,21	52,19	52,08	52,10	52,15	52,15
2	52,25	52,22	52,15	52,17	52,21	52,19
3	52,21	52,21	52,35	52,32	52,27	52,30
4	52,15	52,15	52,25	52,28	52,21	52,18
5	52,21	52,19	52,31	52,30	52,25	52,20
6	52,20	52,21	52,33	52,31	52,27	52,24

TROISIEME PARTIE

ADSORPTION D'UN COLORANT AVEC LA SEPIOLITE

Les résultats sont adaptés de la publication suivante : "Brilliant yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design" D. Bingol, N. Tekin M. Alkan", *Applied Clay Science* 50 (2010), 315-321

La sépiolite est une argile à structure fibreuse dont l'utilisation est possible comme substance adsorbante. Dans l'étude présentée, elle est testée en présence d'un colorant anionique nommé "Brilliant Yellow".

Des expériences en mini-réacteur de 50 mL sont entreprises avec des masses de sépiolite et des concentrations en colorant identiques. L'étude vise à déterminer les meilleures conditions d'adsorption. Les paramètres envisagés sont les suivants :

- (A) pH entre 2 et 9
- (B) température entre 25 et 55°C
- (C) force ionique avec 0,0 et 1,0 mol/L en NaCl

La mesure de l'adsorption s'effectue par spectrophotométrie à 400 nm. Les valeurs obtenues sont transformées en masse (mg) de colorant adsorbé.

Un plan d'expériences factoriel complet a été conçu avec les paramètres précédents. On donne ci-dessous la matrice d'expériences :

essai	A	B	C	Masse de colorant adsorbé (g)
1	2	25	0	2,37
2	9	25	0	2,06
3	2	55	0	1,16
4	9	55	0	1,07
5	2	25	1	2,22
6	9	25	1	1,69
7	2	55	1	1,81
8	9	55	1	1,59

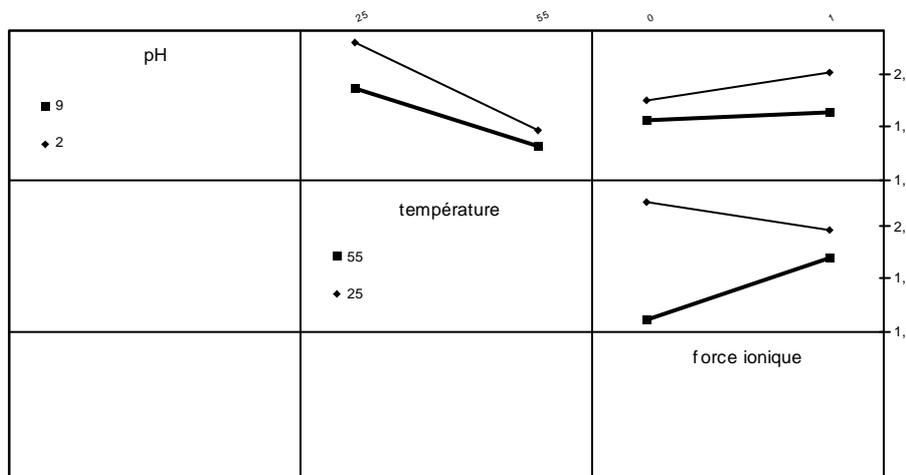
1/ Ecrire l'expression théorique du modèle de la masse de colorant adsorbé de ce plan factoriel complet.

2/ Représenter la matrice des effets d'un tel plan puis calculer les effets et interactions.

3/ Vous admettez de prendre en compte uniquement les coefficients a_i tels que $|a_i|$ soit supérieur à 0,12. En déduire le modèle pour la masse de colorant adsorbé.

4/ Indiquer en quoi le diagramme suivant des interactions est en accord avec les résultats du **3/**.

Diagramme d'interaction pour la masse adsorbée



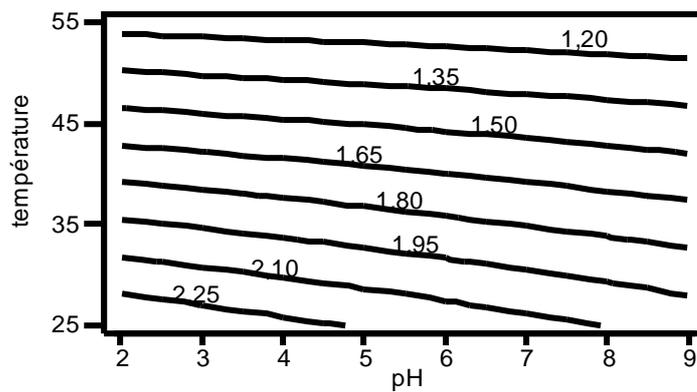
5/ Pour confirmer ce modèle, il est décidé de réaliser une expérience dans les conditions suivantes :

pH = 5,5 température = 25° C force ionique : 1,0 mol/L NaCl

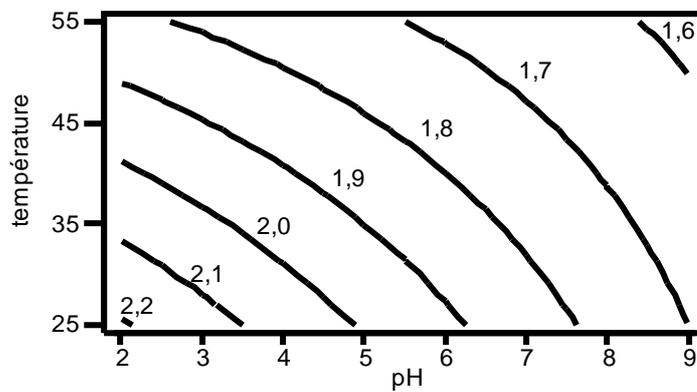
On obtient une masse de 1,8 g de colorant adsorbé.

Comparer cette valeur avec celle donnée par le modèle et conclure.

6/ A partir des graphiques des surfaces de réponse suivantes, indiquer précisément les conditions permettant d'obtenir la meilleure adsorption en justifiant votre réponse.



force ionique : 0,0 mol/L



force ionique : 1,0 mol/L

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée :3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PREMIERE PARTIE

ANALYSE DES NUTRIMENTS EN MILIEU MARIN

Les parties **1/**, **2/**, **3/**, **4/** et **5/** sont indépendantes.

Les nutriments marins sont nécessaires à la croissance des algues. Néanmoins des apports excédentaires en azote et en phosphore, provenant des activités humaines, induisent un déséquilibre responsable du phénomène d'eutrophisation.

Un laboratoire situé dans une ville côtière est spécialisé dans les analyses en milieu marin de nitrates, nitrites et phosphates.

Les études suivantes portent sur l'activité quotidienne de ce laboratoire.

1/ Sept prélèvements effectués en un même point à la sortie de l'estuaire sont reçus au laboratoire. Les analyses des nitrates par méthode spectrophotométrique (spectrophotomètre vérifié quotidiennement) ont permis d'obtenir les résultats suivants en $\mu\text{mol/L}$. :

14,3	15,3	14,7	13,1	14,8	15,0	14,5
------	------	------	------	------	------	------

a/ Vérifier à l'aide d'un test si un des prélèvements ne présente pas un caractère aberrant.

b/ Déterminer ensuite l'intervalle de confiance de la concentration en nitrates.

2/ Afin de pouvoir éventuellement changer d'appareil en cas d'indisponibilité pour cause de maintenance, la mesure des nitrates est l'objet d'une comparaison entre trois appareils différents qui seront référencés A, B et C.

Le but est de déterminer si le choix de l'appareil influe sur le résultat.

Une étude par analyse de variance est donc envisagée. Cinq essais sont réalisés pour chaque appareil avec un standard interne en nitrate.

N°ESSAI	Appareil A	Appareil B	Appareil C
1	13,7	15,1	13,5
2	15,0	14,9	15,7
3	14,3	14,3	14,8
4	14,7	14,2	14,7
5	14,9	14,5	15,0

On indique que la somme des carrés des écarts total (SCE_{tot}) est égale à **4,384** dans cette analyse.

Conclure en indiquant si on peut effectivement changer d'appareil sans conséquence sur le résultat.

3/ Les concentrations en phosphates et en nitrates sont relevées quotidiennement à proximité d'un port. Afin de mieux connaître le rôle des engrais dans ces apports, il est décidé d'examiner une possible corrélation entre les deux concentrations.

Le tableau ci-dessous rassemble les données recueillies chaque mois.

Mois	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Concentration phosphate ($\mu\text{g/L}$)	0,81	0,76	0,51	1,03	1,71	1,82	1,59	1,73	2,08	2,22	2,39	2,21
Concentration nitrate ($\mu\text{g/L}$)	6,42	7,57	2,96	3,42	5,65	3,24	2,57	3,11	2,32	2,27	2,05	2,31

Conclure sur la corrélation entre ces deux concentrations.

4/ La stabilité des matériaux de référence utilisés pour la calibration des appareils est un problème récurrent dans le laboratoire.

La valeur certifiée d'une solution standard de nitrite est de 0,95 µg/L.

Au bout de 3 mois, le laboratoire suspecte un manque de stabilité de la solution.

Le fabricant réalise alors 6 analyses de son standard et envoie les résultats obtenus dans son propre laboratoire en µg/L.

0,85	0,94	1,04	0,93	0,90	0,95
------	------	------	------	------	------

Conclure sur la stabilité de la solution dans le temps.

5/ Deux procédures (notée A et B) sont testées pour la conservation des prélèvements d'eau de mer avant l'analyse des phosphates.

Un prélèvement à analyser (solution de 2 litres) est divisé en deux lots. Un lot subit la procédure de conservation A, l'autre la procédure de conservation B.

Après une semaine, chaque lot est analysé six fois avec le même appareil. On obtient les résultats suivants :

Procédure A	1,65	1,40	1,53	1,53	1,47	1,49
Procédure B	1,53	1,55	1,41	1,37	1,49	1,60

Indiquer si la dispersion des concentrations ainsi que leurs valeurs moyennes sont influencées par le mode de conservation.

DEUXIEME PARTIE

RECUPÉRATION DE TITANE A PARTIR DE BOUES ROUGES

Les résultats sont adaptés de la publication suivante : "Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure", S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, Ch. Markopoulos, *Journal of Hazardous Materials* 257 (2008), 579-586

Les boues rouges provenant de l'exploitation de la bauxite (procédé Bayer) contiennent une quantité de titane qu'il est intéressant de valoriser. Les boues contiennent également de l'aluminium et du fer.

Des essais en réacteur pilote sont envisagés pour optimiser le procédé à la pression atmosphérique en employant de l'acide sulfurique dilué. La durée de réaction est fixée à 4 heures et la vitesse d'agitation à 700 t/min.

Un plan d'expériences factoriel complet est conçu.

Les trois facteurs étudiés et leurs domaines de variation sont les suivants :

A	concentration acide sulfurique	1,5 mol/L	3 mol/L
B	température	40	60
C	rapport : masse solide / masse liquide	5	20

Les analyses effectuées sur le milieu réactionnel après 4 heures permettent de déterminer les rendements de récupération en titane et aluminium.

On donne ci-dessous la matrice d'expériences :

essai	A	B	C	rendement titane (%)	rendement aluminium (%)
1	1,5	40	5	47,5	45,9
2	3,0	40	5	53,6	36,2
3	1,5	60	5	50,8	40,4
4	3,0	60	5	64,5	37,1
5	1,5	40	20	9,3	35,2
6	3,0	40	20	53,3	41,0
7	1,5	60	20	11,4	39,3
8	3,0	60	20	62,9	34,7

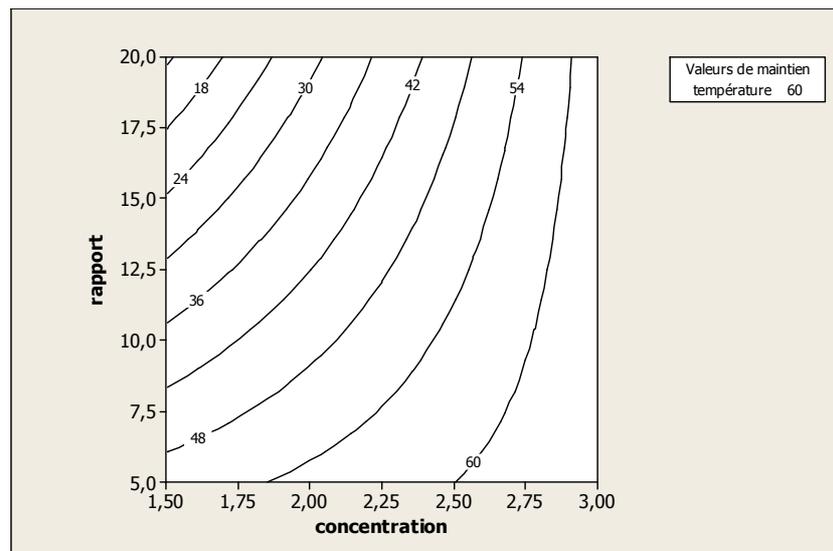
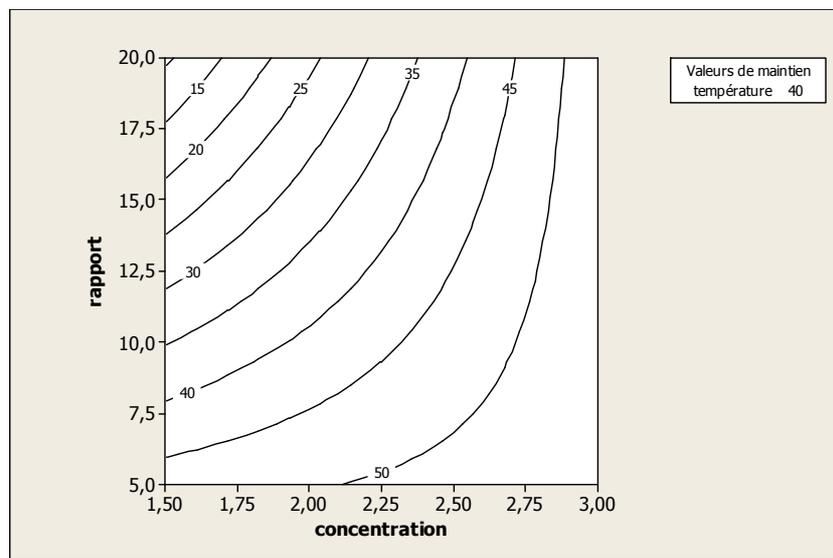
1/ Etude de la récupération du titane

a/ Ecrire l'expression théorique du modèle du rendement de récupération en titane.

b/ Représenter la matrice des effets d'un tel plan puis calculer les effets et interactions.

c/ Vous admettez de prendre en compte uniquement les coefficients a_i tels que $|a_i|$ soit supérieur à 1,5. En déduire le modèle du rendement en titane.

d/ A partir des graphiques des surfaces de réponse suivants, indiquer précisément les conditions optimales permettant d'optimiser le rendement en titane.



2/ Etude de la récupération de l'aluminium

Le modèle obtenu pour le rendement de récupération en aluminium est le suivant exprimé en unités codées :

$$R_{\text{aluminium}} (\%) = 38,7 - 1,475 \cdot A - 0,85 \cdot B - 1,175 \cdot C + 1,775 \cdot A \cdot C$$

a/ Pour confirmer ce modèle, il est décidé de réaliser une expérience dans les conditions suivantes :

concentration acide = 1,5 température = 45° C rapport = 20,0

On obtient expérimentalement un rendement de 46 %.

Comparer cette valeur avec celle donnée par le modèle.

b/ Conclure et proposer une démarche.

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCÉDES**

Durée : 3 h

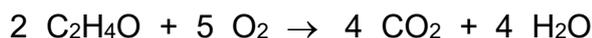
Documents autorisés: photocopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les 2 parties sont complètement indépendantes.

Les ANNEXES 2 et 3 sont à rendre avec la copie.

PARTIE A FABRICATION DE L'OXYDE D'ETHYLÈNE

On étudie la fabrication de l'oxyde d'éthylène par oxydation directe de l'éthylène par l'air. La réaction a lieu en phase gazeuse. Les deux réactions principales mises en jeu sont les suivantes :



Le schéma du procédé avec les différents flux est donné en **ANNEXE 1**.

Le réacteur a une alimentation constituée par un appoint (air et éthylène) et un recyclage. A la sortie du réacteur, les produits de la réaction sont dirigés vers une tour d'absorption.

Les débits molaires connus sont indiqués dans le tableau de l'**ANNEXE 2**.

Les renseignements complémentaires suivants sont fournis :

composition molaire de l'air de l'appoint : O₂ : 19 % N₂ : 81 %

taux de conversion en éthylène : 29 %

1/ Compléter le tableau de l'ANNEXE 2.

Vos calculs devront **absolument être justifiés**, notamment à l'aide d'un tableau d'avancement.

2/ le rendement de la synthèse en oxyde d'éthylène en considérant l'éthylène comme le réactif clé.

PARTIE B HYDROLYSE DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE EN ACIDE ACÉTIQUE

L'étude suivante vise à choisir le type de réacteur le plus performant pour un mode de synthèse de l'acide acétique.

Des expériences réalisées à 25 °C à partir de solutions aqueuses diluées d'anhydride acétique ont montré que dans ces conditions l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique s'effectue selon la réaction suivante :



Cette réaction peut être considérée comme d'ordre 1 par rapport à l'anhydride.

La vitesse de réaction s'exprime donc sous la forme :

$$r = k \cdot C_a$$

où C_a est la concentration en anhydride acétique.

La constante de vitesse k de la réaction à 25 °C est égale à 0,137 min⁻¹.

Des mesures complémentaires ont permis de déterminer les valeurs suivantes relatives à la constante cinétique :

$$\begin{aligned} \text{Facteur de fréquence :} & \quad 3,19 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1} \\ \text{Energie d'activation :} & \quad 53400 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{On rappelle que : } R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

1/ Dans un premier temps, un réacteur fermé pilote de 1,8 L est utilisé. Le réacteur est thermostaté à 25 °C. La concentration initiale d'anhydride est égale à 0,187 mol.L⁻¹

a/ Déterminer la durée nécessaire pour obtenir un taux de conversion de 60 % en anhydride acétique.

b/ Quelle est alors la production molaire en acide acétique ?

c/ En déduire le rendement de la réaction.

2/ Afin d'envisager une production en continu, un réacteur agité continu de 1,8 L est alimenté par une solution aqueuse d'anhydride acétique de concentration égale à 0,187 mol.L⁻¹.

a/ Avec un réacteur thermostaté à 25 °C et un débit d'alimentation de 0,5 L.min⁻¹, calculer le taux de conversion en anhydride.

b/ Calculer alors le débit molaire en acide acétique obtenu avec ce réacteur continu.

c/ Comparer cette productivité avec celle du réacteur fermé et conclure en effectuant un choix justifié du type de réacteur.

3/ Pour augmenter le taux de conversion en anhydride à 60 %, on se propose d'envisager deux solutions :

- modifier le débit d'alimentation
- modifier la température du réacteur

Dans chacun des cas, vous calculerez les nouvelles valeurs pour ces deux paramètres et vous indiquerez la modification qui vous semble préférable.

PARTIE C

DISTILLATION D'UN MELANGE EAU-ACIDE ACETIQUE

A la sortie du réacteur continu (**partie B**), on obtient une solution contenant de l'acide acétique, de l'eau et de l'anhydride acétique n'ayant pas réagi. Ce dernier est éliminé du mélange par un traitement que nous ne détaillerons pas ici.

A la sortie de ce traitement, le mélange eau-acide acétique, mélange dilué contenant 25 % massique d'acide acétique doit être concentré. On étudiera la faisabilité de la distillation.

La colonne utilisée est une colonne à plateaux fonctionnant en discontinu pour ces premiers tests. Le bouilleur est un échangeur monté en thermosiphon alimenté en vapeur de chauffe à une pression de 6 bars absolus. Le débit massique moyen de vapeur de chauffe est de $7,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (on considère que la vapeur de chauffe ne fait que se condenser dans l'échangeur).

L'objectif est d'obtenir l'acide acétique avec une pureté de 85 % massique en acide acétique, un rendement d'au moins 90% et un coût de fonctionnement inférieur à 10,2 kWh/kg d'acide acétique obtenu.

Vous chargez un stagiaire de réaliser les premiers essais avec 10 kg de mélange. Ceux-ci ont donné les résultats reportés dans le tableau suivant :

	Test 1	Test 2	Test 3
Masse de distillat (kg)	8,04	7,36	7,20
Masse de résidu (kg)	1,96	2,64	2,80
Titre massique du distillat (%)	0,11	0,0312	0,015
Titre massique du résidu (%)	0,83	0,86	0,86
Durée de la manipulation (min)	130	210	300
Taux de reflux moyen	1	2,9	4,2

Remarque : les titres massiques sont des titres massiques en acide acétique

I/ Calculs préliminaires au vu des objectifs attendus

Cette étude sera effectuée uniquement à partir du diagramme isobare et du diagramme d'équilibre.

- 1/ Que peut-on espérer obtenir en tête et en pied de colonne lors de la distillation d'un tel mélange, en supposant la colonne suffisamment efficace ?
- 2/ Au vu de ce que l'on attend comme pureté en acide acétique, indiquer la température donnée par le thermomètre. Vous préciserez si cette température est une température de tête de colonne ou de pied de colonne ; si c'est une température minimale ou maximale.

3/ A partir de la valeur du rendement, déterminer la masse de solution d'acide acétique concentrée que l'on est en droit d'attendre. On rappelle qu'on attend un rendement de 90 % et une pureté de la solution concentrée de 85 % massique.

4/ A l'aide d'un bilan matière, déterminer le titre massique en acide acétique du distillat que l'on devrait obtenir en théorie. En déduire le taux de reflux minimum de l'opération (prendre un titre massique de 4 % en acide acétique si la question précédente n'a pas été résolue).

II/ Etude de la distillation

Cette partie fait référence aux trois tests effectués.

1/ Réaliser les calculs nécessaires pour aider au choix des conditions opératoires judicieuses. Détaillez votre raisonnement.

2/ Lors du test 3, pour un taux de reflux de 3,2, le stagiaire a relevé, au bout de 140 minutes de fonctionnement, une composition au distillat de 78 % molaire et à ce moment là, la composition du bouilleur était de 27 % molaire. Déterminer l'efficacité de la colonne sachant que la colonne comporte 8 plateaux réels.

3/ Pour compléter l'étude (test 2), votre stagiaire a pris l'initiative de réaliser les mesures nécessaires pour la détermination du coefficient global d'échange du condenseur (valeurs données ci-dessous). Calculer la puissance thermique cédée par les vapeurs du mélange en tête de colonne. Calculer ensuite la valeur du coefficient global d'échange du condenseur.

Données :

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : eau : 18 acide acétique : 60

Masse volumique de l'eau de refroidissement : $\rho = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Rappel sur le rendement : le rendement correspond au rapport entre la quantité d'acide acétique dans la phase concentrée et la quantité d'acide acétique introduite

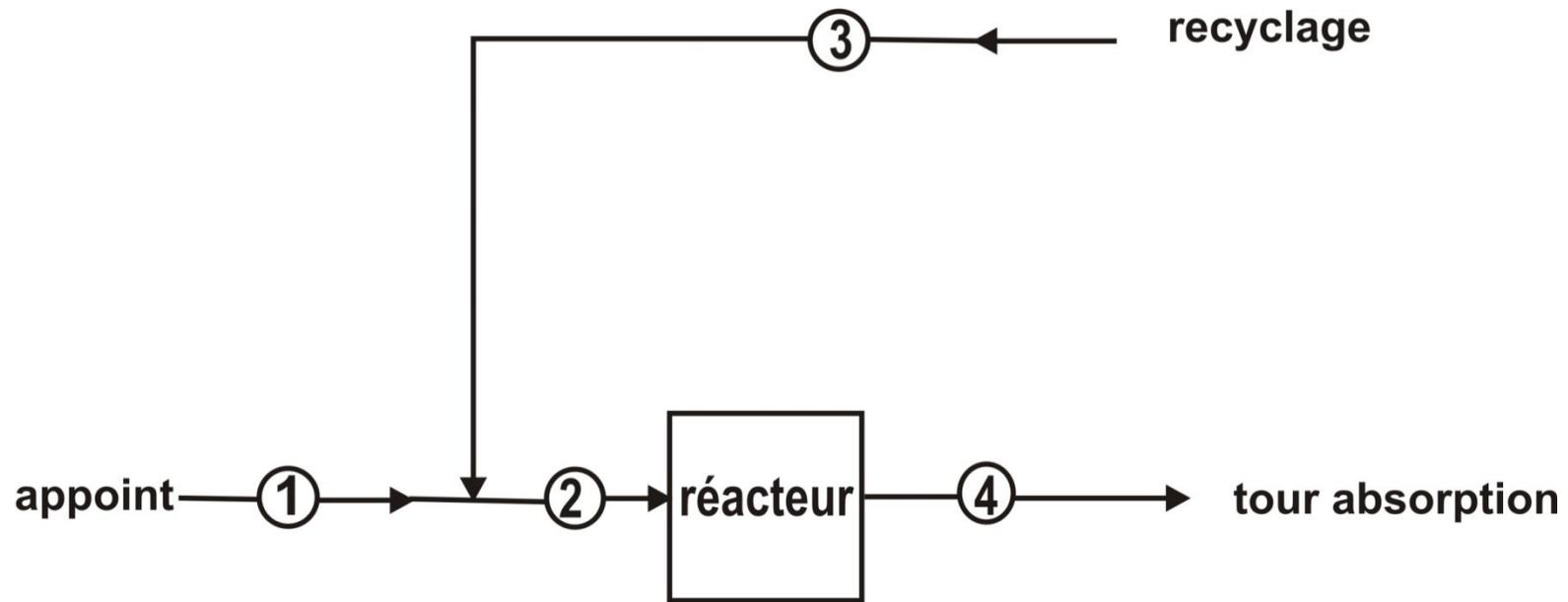
Condenseur : Surface d'échange $S = 2,5 \text{ m}^2$

Eau de refroidissement : $\theta_{\text{entrée}} = 15^\circ\text{C}$; $\theta_{\text{sortie}} = 29^\circ\text{C}$

Température des vapeurs en tête de colonne : $100,5^\circ\text{C}$

Chaleur latente de vaporisation des vapeurs : $2200 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

ANNEXE 1



PROCÉDÉ DE FABRICATION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE

ANNEXE 2

Les flux sont indiqués en kmol.h⁻¹

N° flux	1	2	3	4
C ₂ H ₄	297		507	
C ₂ H ₄ O				167
O ₂			610	
N ₂	1390		11555	
CO ₂			1078	
H ₂ O			94	

ANNEXES 3

Courbe d'équilibre liquide-vapeur
eau-acide acétique

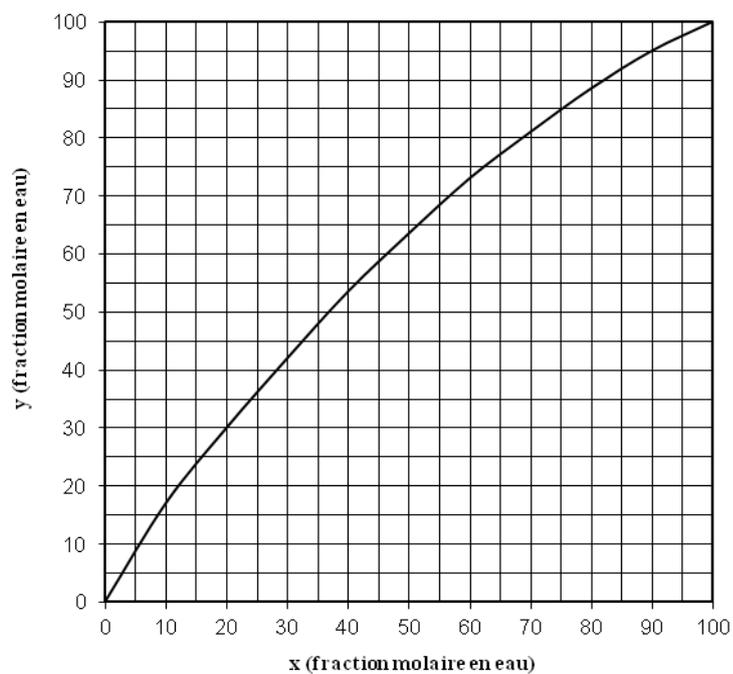
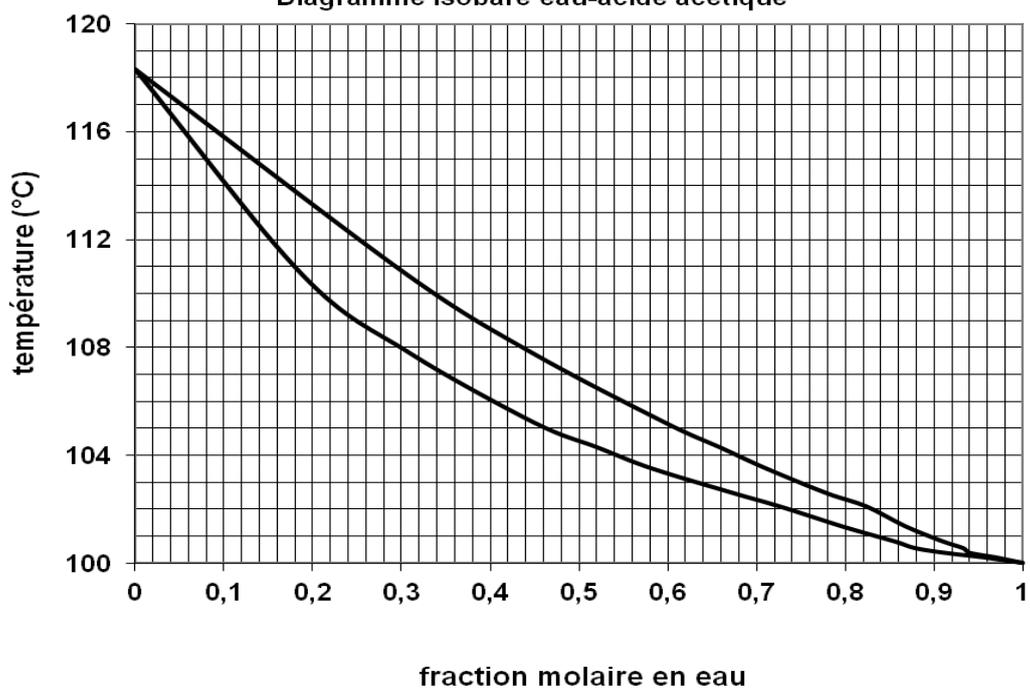


Diagramme isobare eau-acide acétique



Session : 1

EPREUVE : TRAITEMENT DE DONNEES PLANS D'EXPERIENCES

Durée : 3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

A/ CONSERVATION D'UNE SOLUTION DE SOUDE

Les solutions de soude sont soumises à la carbonatation quand elles sont conservées dans de mauvaises conditions comme par exemple dans un flacon non parfaitement fermé.

Il a donc été décidé de tester leur conservation après 10 jours quand elles sont au contraire conservées de manière optimale à l'abri de l'air.

Dans un premier temps la même solution de soude est analysée à dix reprises. Les concentrations obtenues sont reportées dans le tableau suivant :

<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 4</i>	<i>Essai 5</i>
0,04819	0,04801	0,04801	0,04830	0,04813

<i>Essai 6</i>	<i>Essai 7</i>	<i>Essai 8</i>	<i>Essai 9</i>	<i>Essai 10</i>
0,04824	0,04819	0,04789	0,04822	0,04815

1/ Vérifier à l'aide d'un test si une des mesures est aberrante.

2 / Indiquer l'intervalle de confiance pour ces mesures.

Après 10 jours la même solution est analysée à six reprises. Les concentrations obtenues sont reportées dans le tableau suivant :

<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 4</i>	<i>Essai 5</i>	<i>Essai 6</i>
0,04819	0,04810	0,04780	0,04802	0,04807	0,04796

3/ Déterminer statistiquement si la concentration de la solution de soude a évolué après 10 jours.

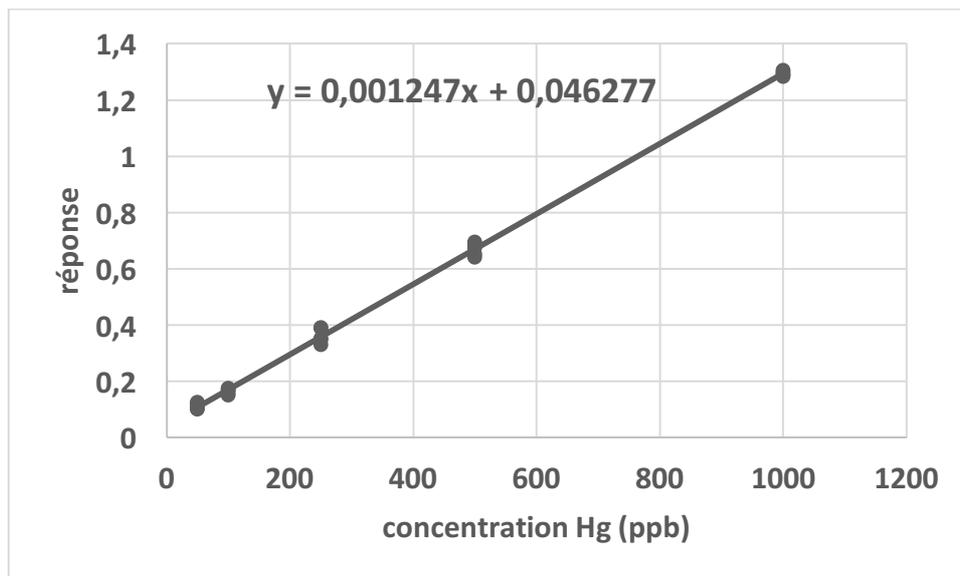
B/ DOSAGE DE MERCURE PAR SAA

Les traces de mercure contenu par les poissons marins sont recherchées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

1/ Dans un premier temps la linéarité de la méthode sera vérifiée.

Concentration en Hg (ppb)	Réponse essai 1	Réponse essai 2	Réponse essai 3	Réponse essai 4	Réponse essai 5
50	0,125	0,113	0,102	0,118	0,104
100	0,169	0,175	0,168	0,150	0,157
250	0,392	0,349	0,390	0,329	0,352
500	0,695	0,652	0,676	0,641	0,683
1000	1,298	1,284	1,290	1,290	1,305

La droite de régression de l'étalonnage a été déterminée à partir du graphique suivant indiquant l'équation de cette droite.



Les termes suivants ont été calculés :

$$\bar{y} = 0,52028 \quad \sum_{i=1}^p \left(\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \right) = 0,006078 \quad \sum_{i=1}^p n \cdot (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 = 0,000424$$

Réaliser le tableau d'analyse de variance et conclure quant à la linéarité de la méthode.

2/ La limite de quantification de la méthode a été vérifiée pour une valeur prédéterminée de 50 ppb.

A cet effet 12 solutions ont été élaborées avec une concentration connue de 50 ppb de mercure. Les valeurs obtenues par analyse sont regroupées dans le tableau suivant :

46,29	51,22	48,99	44,26	48,76	47,02
46,06	46,14	46,41	45,38	42,88	48,99

Déterminer si on peut accepter la limite de quantification à 50 ppb.

3/ La méthode de préparation des échantillons avant l'analyse étant complexe, un nouveau technicien doit donc subir un test avant de pouvoir effectuer une analyse de manière autonome.

Le test consiste à faire réaliser sur douze prélèvements différents la même analyse par le nouveau technicien et un technicien confirmé.

Les résultats des tests sont indiqués dans le tableau suivant :

N° prélèvement	Technicien nouveau (ppb)	Technicien confirmé (ppb)
1	105,2	101,2
2	104,1	114,7
3	99,3	104,2
4	100,5	101,8
5	94,8	97,1
6	101,9	95,9
7	96,2	98,2
8	95,3	103,2
9	98,2	108,5
10	93,7	97,8
11	108,1	105,2
12	100,0	98,3

Déterminer si le nouveau technicien obtient les mêmes résultats que le technicien confirmé.

C/ TRAITEMENT AVEC L'OZONE D'UNE EAU CONTENANT DES COLORANTS

Les résultats sont tirés et adaptés de : " Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment", M. Muthukumar, D. Sargunami, N. Selvakumar, J. Venkata Rao. Dyes and Pigments 63 (2004) 127-134

Les industries textiles produisent de grands volumes d'effluents qui sont très toxiques et peu biodégradables. Cette non-biodégradabilité est due à la teneur importante en colorants qui sont généralement des composés organiques. Ces colorants causent de grandes variations de couleurs et de DCO (Demande Chimique en Oxygène) dans les eaux usées. L'ozone est très efficace pour décolorer ces eaux car il attaque les doubles liaisons conjuguées. En chimie environnementale, la mesure de DCO est très courante pour mesurer indirectement la quantité de composés organiques dans l'eau. Si la DCO diminue, cela signifie que la qualité de l'eau s'améliore.

L'objectif de ce travail est d'étudier la diminution de DCO après traitement à l'ozone d'un effluent contenant le colorant Red88.

Un plan factoriel complet à trois facteurs a été conçu afin de vérifier si les trois facteurs pressentis et leurs interactions ont effectivement une influence sur le traitement.

Les trois facteurs de ce traitement à l'ozone sont les suivants :

- concentration en sulfate de sodium (A)
- pH (B)
- durée (C)

La concentration en ozone est maintenue constante pendant toutes les expériences. La DCO est mesurée à la fin de chacune des expériences : la réponse est le pourcentage de diminution de la DCO entre le début et la fin de l'expérience.

Les facteurs étudiés et leurs niveaux sont indiqués dans le tableau suivant :

facteur	variable	Niveau bas	Niveau haut	unité
A	concentration en sulfate de sodium	7	13	g/L
B	pH	4,6	9,4	
C	durée	97	293	s

Les pourcentages de réduction en DCO sont donnés dans la matrice d'expériences suivante.

N°essai	A	B	C	Diminution de DCO (%)
1	7	4,6	97	42,6
2	13	4,6	97	38,5
3	7	9,4	97	52,6
4	13	9,4	97	46,4
5	7	4,6	293	55,7
6	13	4,6	293	56,8
7	7	9,4	293	52,2
8	13	9,4	293	54,6

Six points au centre ont aussi été testés. Les pourcentages de diminution en DCO sont indiqués ci-dessous :

55,4 54,2 54,2 52,8 52,4 55,4

1/ Ecrire la matrice des effets.

2/ En déduire le calcul des coefficients.

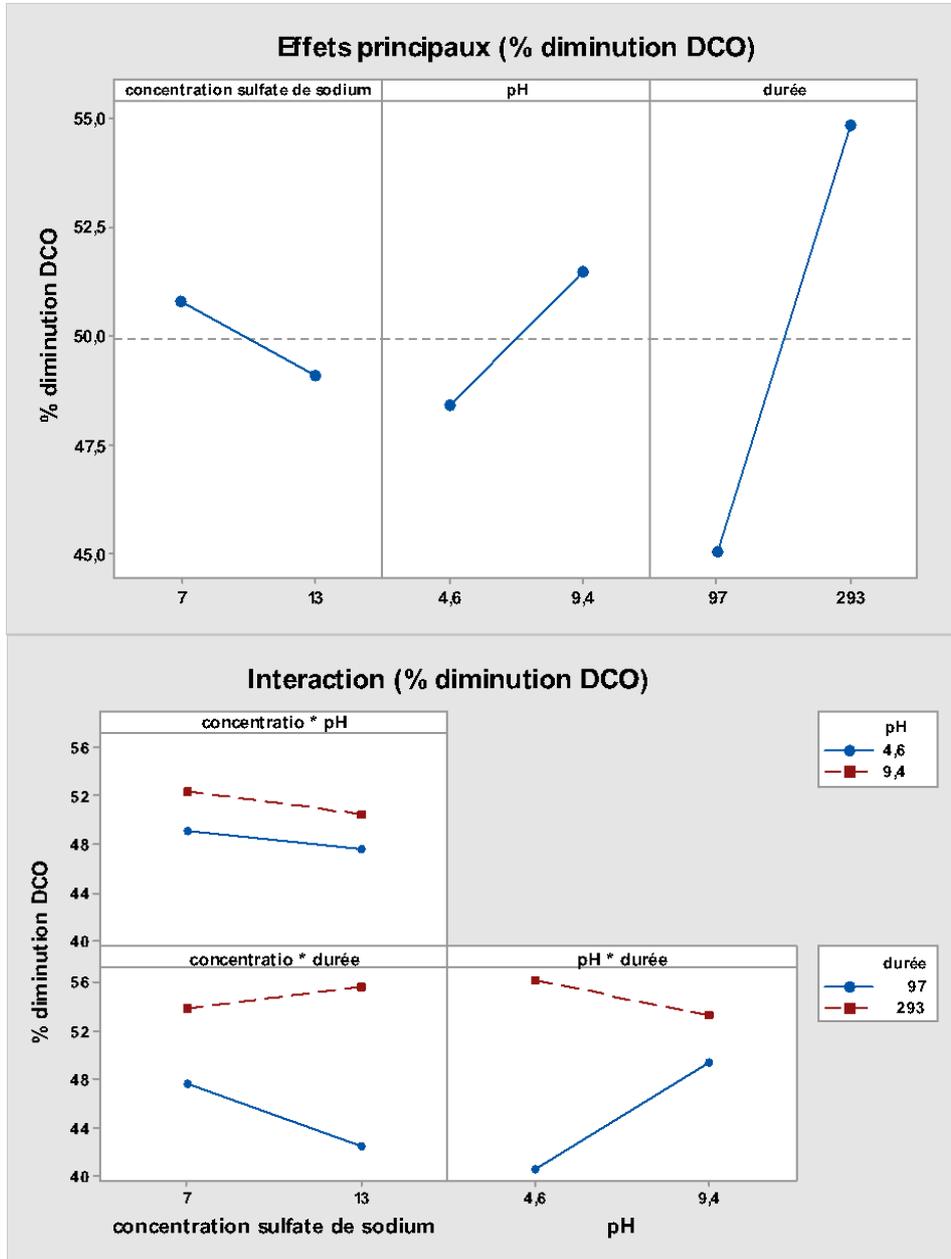
3/ **3-a/** Donner l'intervalle de confiance d'un coefficient de votre choix.

3-b/ Indiquer les coefficients significatifs et en déduire un modèle simplifié.

4/ Interpréter les diagrammes de l'**ANNEXE 1** et montrer le lien avec les valeurs des coefficients calculés.

5/ Etudier la validité de votre modèle pour déterminer si il peut être utilisé pour une optimisation. Que peut-on envisager dans ce but ?

ANNEXE 1



Session : 1

EPREUVE : TRAITEMENT DE DONNEES PLANS D'EXPERIENCES

Durée : 3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

A/ DOSAGE DE L'HYDROCHLORURE DE TERBINAFINE

L'hydrochlorure de terbinafine est un antifongique utilisé dans le traitement oral des mycoses. La méthode spectrophotométrique de dosage est largement utilisée de par sa simplicité et son faible coût.

Les aspects suivants de la validation de cette méthode seront successivement abordés dans cette étude.

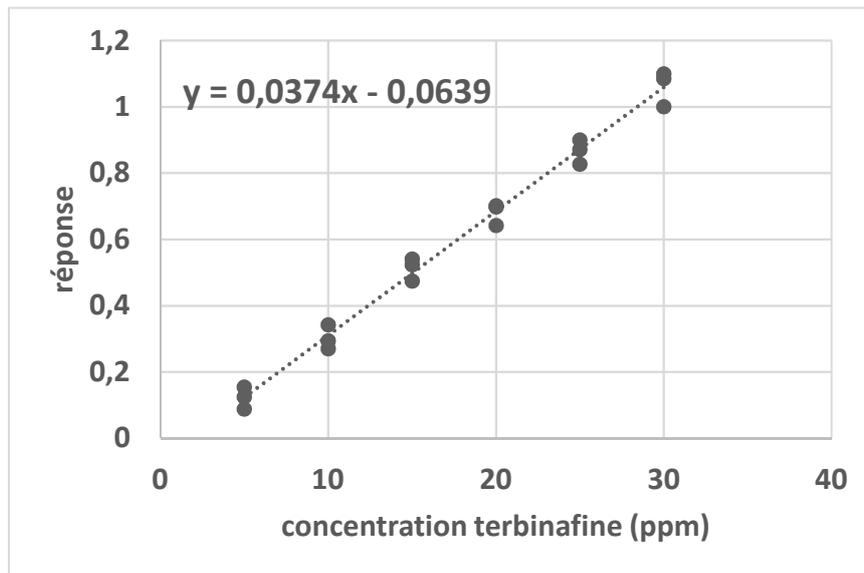
La gamme d'étalonnage choisie est de 5 à 30 ppm.

- Linéarité
- Limites de détection et de quantification
- Répétabilité
- Fidélité
- Robustesse

1/ Dans un premier temps la linéarité de la méthode sera vérifiée à partir des résultats rassemblés dans le tableau suivant :

Concentration en ppm	essai 1	essai 2	essai 3
5	0,089	0,125	0,155
10	0,295	0,343	0,271
15	0,524	0,475	0,541
20	0,698	0,642	0,702
25	0,872	0,827	0,901
30	1,100	1,085	1,001

La droite de régression de l'étalonnage a été déterminée à partir du graphique suivant indiquant l'équation de cette droite.



Les termes suivants ont été calculés :

$$\bar{y} = 0,5914 \quad \sum_{i=1}^p \left(\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \right) = 0,01795 \quad \sum_{i=1}^p n \cdot (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 = 0,00107$$

Réaliser le tableau d'analyse de variance et conclure quant à la linéarité de la méthode.

2/ En déduire les limites de détection et de quantification d'après l'étude de linéarité.

On indique que l'écart-type de l'ordonnée à l'origine est égal à 0,0185

3/ Les essais dans les conditions de répétabilité sont réalisés à partir d'un matériau de référence interne dont la concentration est de 20 ppm.

Les résultats suivants sont exprimés en pourcentage de recouvrement (pourcentage du rapport entre la concentration mesurée et la concentration du matériau de référence)

Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
99,92	98,95	99,79	99,47	100,21	99,35

Les exigences de la validation sont les suivantes :

- moyenne des recouvrements entre 98 et 102 %
- écart-type relatif (Relative Standard Deviation) inférieur à 2 %

Vous examinerez d'abord si aucune valeur n'est aberrante (test de Dixon) avant de vérifier si les exigences de la validation sont satisfaites.

4/ La fidélité inter-jour est examinée à la concentration de 15 ppm en utilisant un matériau de référence interne. La validation exige de montrer qu'il n'y a pas de modification du résultat obtenu d'un jour à l'autre.

Cinq mesures (exprimées en ppm) sont effectuées le lundi et le mardi par le même analyste. On choisit deux jours consécutifs ce qui permet de s'assurer que d'éventuels effets ne sont pas dus à une évolution du produit.

Les mesures sont reportées dans le tableau suivant :

lundi	15,27	15,19	14,97	15,22	15,32
mardi	14,98	15,28	15,12	15,00	15,03

4-1/ Indiquer s'il est possible de réaliser le test dans le cas où le matériau de référence interne est indisponible.

4-2/ Examiner s'il y a une modification du résultat entre le lundi et le mardi.

5/ L'étude de la robustesse de la méthode consiste ici à vérifier si l'analyste a un rôle dans le résultat obtenu. A cet objet, on soumet cinq solutions à une analyse exécutée par chacun des opérateurs

Les résultats des tests sont indiqués dans le tableau suivant :

N° solution	Analyste 1 (ppm)	Analyste 1 (ppm)
1	14,38	14,14
2	16,28	16,78
3	17,29	17,35
4	22,11	21,97
5	26,74	26,53

Indiquer si la méthode d'analyse est robuste par rapport au changement d'opérateur.

6/ Après l'étape de validation, la méthode d'analyse a été mise en place dans le laboratoire. Un comprimé d'un concurrent indiquant une dose de terbinafine de 25 mg est analysé au laboratoire. Huit mesures sont réalisées et indiquées dans le tableau suivant en ppm de terbinafine.

Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8
24,95	24,76	25,05	24,78	25,19	24,78	25,21	24,87

En déduire si le comprimé est effectivement conforme.

B/ EXTRACTION DE MÉTAUX TOXIQUES DU LAIT PAR MICRO-ONDES

Les résultats sont tirés et adaptés de : "Assessment of toxic metals in raw and processed milk samples using electrothermal atomic absorption spectrophotometer", T.G. Kazi et al., Food and Chemical Toxicology, 47 (2009) 2163-2169".

Les produits alimentaires sont l'objet d'analyses chimiques sévères. Les métaux lourds sont notamment recherchés à cause de leur toxicité importante.

L'étude présentée vise à doser le plomb dans les produits laitiers par spectrophotométrie d'absorption atomique. Avant l'analyse proprement dite, une première étape d'extraction de ces métaux du lait doit être réalisée. La méthode de référence est une "digestion chimique". Les auteurs de l'étude proposent une autre méthode plus rapide utilisant un four micro-ondes.

Les résultats de l'extraction par micro-ondes seront comparés à ceux obtenus par "digestion chimique" : un pourcentage d'extraction par micro-ondes de 90 % signifie que 90 % de la masse de métaux extraite par "digestion chimique" (valeur de référence) a été extraite avec le four micro-ondes. Donc l'extraction avec un four micro-ondes pourra remplacer la méthode de référence si on tend vers une valeur de 100 %.

Dans la première partie, un plan d'expériences de criblage de type Plackett-Burman permettra de mettre en évidence les facteurs influents dans le cas de l'extraction du plomb.

Dans la seconde partie, un plan d'expériences de surface de réponse de type composite centré sera utilisé pour optimiser les conditions d'extraction par four micro-ondes pour l'extraction du plomb.

PREMIÈRE PARTIE

Une première liste de facteurs potentiellement influents a été dressée avec deux niveaux. Le plan de Plackett-Burman utilise la table L₁₂ :

facteur	variable	niveau bas (-1)	niveau haut (-1)
% massique en acide trichloroacétique	A	5 %	20 %
% massique en acide nitrique	B	5 %	20 %
Puissance du four micro-ondes	C	40 W	80 W
Durée de chauffage	D	1 min	5 min
Volume d'échantillon	E	1 mL	2 mL

Les réponses obtenues pour chaque expérience sont données dans le tableau ci-dessous.

essai	A	B	C	D	E	Extraction du plomb (%)
1	1	-1	1	-1	-1	74,5
2	1	1	-1	1	-1	48,6
3	-1	1	1	-1	1	96,5
4	1	-1	1	1	-1	77,2
5	1	1	-1	1	1	52,6
6	1	1	1	-1	1	97,2
7	-1	1	1	1	-1	97,8
8	-1	-1	1	1	1	37,2
9	-1	-1	-1	1	1	33,6
10	1	-1	-1	-1	1	48,9
11	-1	1	-1	-1	-1	32,2
12	-1	-1	-1	-1	-1	25,2

1/ Compléter le tableau suivant en donnant **un exemple** de calcul complet pour un facteur.

Facteur	A	B	C	D	E
Effet E _i	12,75			-4,58	
F _i (%)					

Le terme E_i est l'effet d'un facteur. Le rapport F_i d'un facteur se définit ainsi :

$$F_i = \frac{E_i^2}{\sum_{i=1}^n E_i^2}$$

2/ Donner l'allure sommaire du diagramme de Pareto.

3/ Conclure sur ce plan de criblage en proposant notamment des conditions expérimentales pour l'étude d'optimisation.

SECONDE PARTIE

A partir de l'étude précédente, l'optimisation de l'extraction par micro-ondes va être conduite pour le plomb.

Un plan de surface de réponse de type composite centré est construit dans cet objectif avec une valeur de α égale à **1,41**.

1/ Les facteurs retenus sont indiqués dans le tableau suivant :

facteur	variable	niveau bas (-1)	niveau haut (-1)
% massique en acide trichloroacétique	A	5 %	20 %
% massique en acide nitrique	B	5 %	20 %
Puissance du four micro-ondes	C	40 W	80 W

Compléter le tableau suivant en justifiant.

facteur	-1,41	-1	0	+1	+1,41
A		5		20	
B		5		20	
C		40		80	

2/ Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant.

essai	A	B	C	Extraction plomb (%)
1	-1	-1	-1	20,9
2	1	-1	-1	42,5
3	-1	1	-1	34,5
4	1	1	-1	65,8
5	-1	-1	1	45,3
6	1	-1	1	97,7
7	-1	1	1	45,2
8	1	1	1	96,4
9	-1,41	0	0	25,0
10	1,41	0	0	93,0
11	0	-1,41	0	63,0
12	0	1,41	0	75,4
13	0	0	-1,41	14,2
14	0	0	1,41	75,0
15	0	0	0	68,7
16	0	0	0	70,2

Une analyse par régression multilinéaire est réalisée. On obtient alors le tableau suivant.

Réponse	Extraction plomb	
	coefficient	p-value
constante	67,7	0,00
A	21,1	0,00
B	4,4	0,04
C	17,3	0,00
A.A	-3,5	0,19
B.B	1,7	0,50
C.C	-10,7	0,00
A.B	1,1	0,63
A.C	6,3	0,02
B.C	-4,8	0,06

2-1/ Calculer les valeurs des coefficients R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$.

La régression a fourni les valeurs suivantes de sommes de carrés

	Extraction plomb
SC_M	10504
SC_T	10717

2-2/ Indiquer, en justifiant, le modèle simplifié qu'il peut être judicieux de tester.

3/ Une régression multilinéaire est finalement réalisée avec deux modèles simplifiés. Les résultats obtenus sont les suivants.

Modèle simplifié 1		Modèle simplifié 2	
Termes	coefficient	Termes	coefficient
constante	66,1	constante	66,1
A	21,1	A	21,1
B	4,4	B	4,4
C	17,3	C	17,3
C^2	-10,5	C^2	-10,5
A.C	6,3	A.C	6,3
		B.C	-4,8

3-1/ Calculer la valeur prédite ainsi que le résidu pour le **modèle simplifié 1** dans le cas de l'essai 6.

3-2/ 3-2-a/ Compléter le tableau suivant en justifiant les calculs.

	Modèle simplifié 1	Modèle simplifié 2
SC_M	10198	10381
R^2		
$R^2_{\text{ajusté}}$		
$R^2_{\text{prédicatif}}$	0,863	0,903

3-2-b/ La valeur de $R^2_{\text{prédicatif}}$ pour le **modèle complet** est de 0,840. Choisir alors, en expliquant, le modèle le plus adapté.

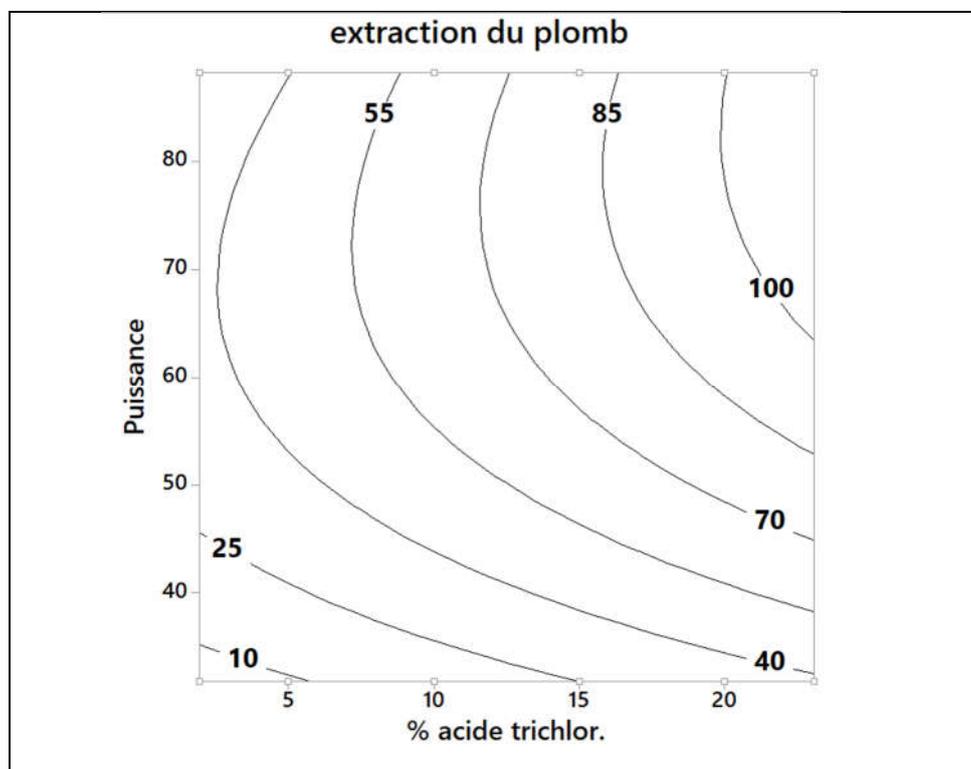
4/ Les courbes isoréponses ont été tracées la page suivante avec le meilleur modèle.

4-1/ Justifier le choix des facteurs sur les axes.

4-2/ Indiquer la valeur probable du pourcentage massique en acide nitrique choisi pour le tracé des courbes iso-réponses.

4-3/ Proposer des conditions souhaitables.

4-4/ Les résidus les plus importants correspondent aux essais 1, 9 et 13 où ils sont supérieurs à 6 % alors qu'il est de 3 % pour l'essai 6. Justifier si ces indications posent un problème pour la validation de cette étude.



Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PARTIE A/ DOSAGE DE LA LIDOCAÏNE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE UV

La lidocaïne est un anesthésique local utilisé notamment pour le traitement des douleurs cutanées. Ce principe actif est formulé ici sous la forme d'une crème. L'analyse de la lidocaïne s'effectue par spectrophotométrie UV après une extraction préalable au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹.

Dans la phase de mise au point, certains tests sont effectués pour utiliser la méthode sur les crèmes produites dans l'atelier.

1/ Dans un premier temps, on cherche à vérifier que la méthode d'extraction n'introduit pas de biais dans l'analyse. Dans ce but six crèmes sont fabriquées au laboratoire avec une quantité certifiée de lidocaïne ; après extraction avec la solution d'acide chlorhydrique, on obtient des solutions de **concentration théorique égale à 30 mg.L⁻¹** (on estime que l'incertitude due à la préparation de ces crèmes est négligeable).

Six analyses sont réalisées par le même opérateur. Les concentrations obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant :

crème 1	crème 2	Crème 3,	crème 4	crème 5	crème 6
29,75	30,12	29,97	30,22	30,13	29,95

1-a/ Vérifier à l'aide du test de Dixon si la valeur de 29,75 est aberrante.

1-b/ Indiquer si la méthode d'analyse avec extraction préalable introduit une erreur de justesse.

1-c/ Pour la commercialisation de la crème, deux critères sur l'analyse de la lidocaïne sont à vérifier dans les conditions de répétabilité :

- l'erreur relative est inférieure à 1,20 %
- l'écart-type relatif (RSD) est inférieure à 0,8 %

A partir des concentrations données dans le tableau, examiner si les deux conditions sont respectées.

2/ Comme le laboratoire n'est pas climatisé, il est décidé de vérifier si la température influe sur le résultat de l'analyse. Chacune des huit crèmes est analysée à deux températures : 22 et 30 °C.

N° crème	22°C concentration en mg.L ⁻¹	30°C concentration en mg.L ⁻¹
1	29,92	30,32
2	30,19	30,13
3	29,98	30,29
4	30,28	30,45
5	30,13	30,11
6	30,02	30,22
7	30,29	30,19
8	30,01	30,29

Conclure sur cette étude et indiquer la recommandation à donner au laboratoire.

3/ La méthode intralaboratoire est utilisée pour déterminer l'incertitude de mesure du laboratoire pour l'analyse de la lidocaïne. Le facteur de variabilité examiné est le changement d'opérateurs. Dans ce cadre, l'effet interlaboratoires et l'effet intralaboratoires deviennent les effets « interopérateurs » et « intraopérateurs ».

Six opérateurs ont pris part à l'étude. Chaque opérateur effectue deux essais.

Les mesures suivantes ont été obtenues :

opérateur	essai 1	essai 2
A	29,79	29,46
B	30,06	30,10
C	30,41	30,13
D	30,39	30,18
E	30,03	30,22
F	30,36	30,17

La moyenne de l'ensemble des valeurs est égale à 30,11

Le terme SCE_t (somme des carrés des écarts « total ») est égal à 0,7858

3-a/ Après avoir calculé SCE_{OP} (équivalent de SCE_L), en déduire SCE_r .

3-b/ Effectuer le calcul de la variance de reproductibilité (s_R^2) puis en déduire l'incertitude de mesure élargie U ($k=2$).

3-c/ Calculer la limite de répétabilité r et la limite de reproductibilité R .

3-d/ Pour être qualifié à doser la lidocaïne, un technicien récemment embauché doit effectuer deux mesures sur le même lot.

Il obtient les deux mesures suivantes : 30,12 et 29,84

Que peut-on conclure en utilisant les résultats de la question **3-c/** ?

4/ La méthode d'analyse est mise en place ; les limites de détection et de quantification ont été déterminées aux valeurs suivantes :

$$LD = 0,22 \text{ mg.L}^{-1} \qquad LQ = 0,73 \text{ mg.L}^{-1}$$

Les eaux de nettoyage des réacteurs produisant la lidocaïne sont soumises à des contrôles pour chaque lot fabriqué. Pour chaque nouvelle fabrication, il ne doit subsister plus aucune trace de lidocaïne.

Après la fabrication des lots LID023 et LID029, les eaux de nettoyage ont été analysées : les résultats suivants ont été relevés sur les eaux de nettoyage,

$$\text{lot LID023 : } 0,48 \text{ mg.L}^{-1} \qquad \text{lot LID029 : } 0,12 \text{ mg.L}^{-1}$$

La procédure à suivre par les opérateurs de fabrication est la suivante : « quand les eaux de nettoyage contiennent de la lidocaïne, il faut recommencer le nettoyage. Sinon la fabrication suivante peut commencer ».

Indiquer pour les deux lots, la décision prise par les opérateurs.

PARTIE B FABRICATION PAR ÉVAPORATION DE SOLVANT DE NANOPARTICULES DE POLYCAPROLACTONE CHARGÉES EN CURCUMINE

Les résultats sont tirés et adaptés de : “ In-situ implant containing PCL-curcumin nanoparticles developed using design of experiments “, N. Kasinathan, M.Amirthalingam, N. D. Reddy, H. V. Jagani, Drug Deliv, 2016; 23(3): 1007–1015

Un autre technique d’élaboration de nanoparticules chargées en curcumine consiste à évaporer complètement le dichlorométhane, solvant du mélange initial de curcumine, de polycaprolactone (PCL) et d’alcool polyvinylique (PVA).

La technique des plans d’expériences utilisée ici permet d’apporter des informations essentielles concernant la préparation des nanoparticules. Deux critères sont fondamentaux pour l’atteinte des qualités souhaitées :

- le pourcentage d’encapsulation de la curcumine (rapport de la masse de curcumine contenue dans les nanoparticules sur la masse de curcumine disponible initialement)
- la taille des particules qui doit rester inférieure à 500 nm

Les deux réponses seront étudiées à travers **deux études indépendantes**.

PARTIE B-1 utilisation d’un plan factoriel complet

Le but est de mettre en évidence les facteurs et interactions intervenant dans le pourcentage d’encapsulation.

Les facteurs retenus sont indiqués dans le tableau suivant :

variable	facteur	niveau -1	niveau +1
A	Rapport massique curcumine / PCL	5	20
B	Concentration PVA (% massique)	0,1	1,0
C	Vitesse d’homogénéisation (t/min)	7000	10000

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant.

essai	A	B	C	encapsulation (%)
1	-1	-1	-1	5,36
2	1	-1	-1	3,01
3	-1	1	-1	8,20
4	1	1	-1	14,98
5	-1	-1	1	5,94
6	1	-1	1	10,84
7	-1	1	1	19,67
8	1	1	1	23,05

Cinq essais ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes :

Rapport massique curcumine / PCL	12,5
Concentration PVA (% massique)	0,55
Vitesse d'homogénéisation (t/min)	8500

Les résultats d'encapsulation sont les suivants :

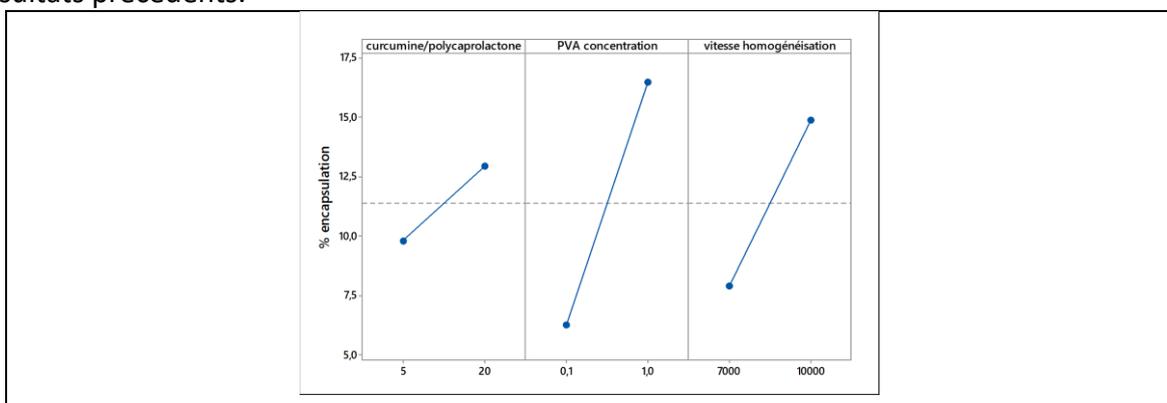
12,79 % 9,91 % 13,22 % 11,04 % 10,27 %

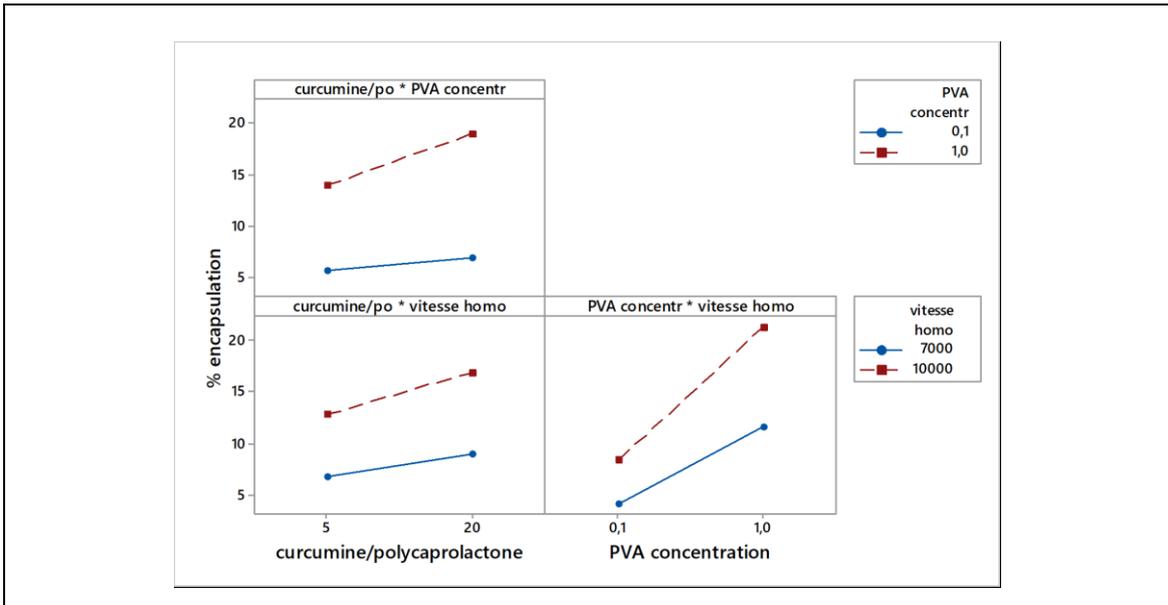
1/ Indiquer la matrice de calcul des coefficients avec les valeurs des coefficients pour ce modèle de plan factoriel complet. Certains des coefficients ont été déjà calculés :

A	AB	BC	ABC
1,59	0,95	1,39	-1,33

2/ En déduire les coefficients significatifs puis l'expression du modèle simplifié.

3/ Indiquer ce que vous pouvez déduire des graphiques suivants et montrer le lien avec les résultats précédents.





4/ Evaluer la qualité du modèle en utilisant les points au centre du domaine.

PARTIE B-2 utilisation d'un plan composite centré

Le but est de rechercher les conditions opératoires permettant d'obtenir une taille de nanoparticules inférieure à 500 nm. Après une étude préalable, deux paramètres sont apparus comme pouvant fixer à eux seuls cette taille dans le processus d'homogénéisation : la vitesse d'agitation et la durée.

variable	facteur	niveau -1	niveau +1
A	Vitesse d'agitation (t/min)	3000	9000
B	Durée (min)	15	60

Un plan de surface de réponse de type composite centré a été conçu avec un facteur α égal à 1,414.

1/ Recopier sur la copie et compléter le tableau suivant en justifiant pour un des facteurs.

variable	-1,414	-1	0	+1	+1,414
A					
B					

2/ Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant.

essai	A	B	taille (nm)
1	-1	-1	905,9
2	1	-1	565,9
3	-1	1	461,8
4	1	1	448,6
5	-1.414	0	458,4
6	1.414	0	361,8
7	0	-1.414	1186,0
8	0	1.414	511,3
9	0	0	439,9
10	0	0	297,4
11	0	0	506,9
12	0	0	617,9
13	0	0	529,9

Une analyse par régression multilinéaire est réalisée. On obtient alors le tableau suivant.

Réponse	taille (nm)	
	coefficient	p-value
constante	478,4	
A	-61,2	0,159
B	-189,4	0,002
A.A	-42,6	0,341
B.B	176,7	0,004
A.B	81,7	0,181

On obtient les sommes de carrés suivantes : $SC_T = 676039$ et $SC_E = 84604$

Déterminer les valeurs des coefficients de détermination R^2 et $R^2_{ajusté}$.

3/ On décide de tester un modèle simplifié. On indique ci-dessous les résultats de la régression multilinéaire.

Modèle simplifié	
Termes du modèle simplifié	coefficient
constante	448,8
A	-61,2
B	-189,4
B^2	182,2

3-a/ Justifier le choix de ce modèle simplifié testé.

3-b/ Compléter le tableau de l'**ANNEXE 1** à rendre avec la copie.

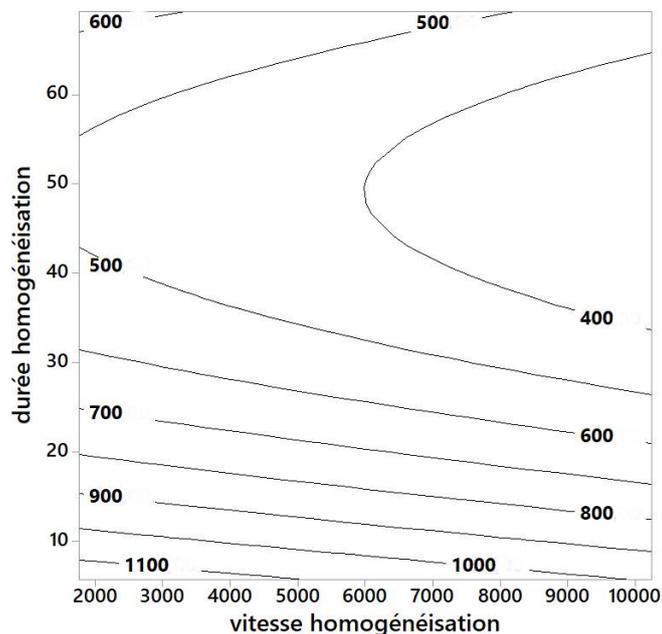
3-c/ Compléter le tableau suivant en le recopiant sur la copie. Justifier les calculs.

	Modèle complet	Modèle simplifié
SC_T	676039	
SC_M	Voir 2-a/	
R^2	Voir 2-a/	
$R^2_{\text{ajusté}}$	Voir 2-a/	
$R^2_{\text{prédicatif}}$	0,5793	0,5916

3-d/ Proposer un choix de modèle en commentant votre réponse.

4/ On travaille avec le modèle simplifié . Les courbes isoréponses ont été tracées sur le graphique suivant.

4-a/ Indiquer la zone satisfaisante et placer sur le graphique les points correspondants aux résidus les plus importants (préciser le numéro de l'essai).



4-b/ A partir des résultats obtenus au centre du domaine, déterminer l'incertitude de mesure de répétabilité.

4-c/ Que peut-on penser des résidus les plus importants si on les compare aux incertitudes expérimentales ?

4-d/ Conclure en indiquant des conditions expérimentales satisfaisantes.

ANNEXE 1 à rendre avec la copie

essai	A	B	Taille (nm)	Modèle simplifié	
			<i>Valeur expérimentale</i>	<i>Valeur modélisée</i>	<i>résidu</i>
1	-1	-1	905,9	881,7	
2	1	-1	565,9		
3	-1	1	461,8	502,8	
4	1	1	448,6	380,3	
5	-1.414	0	458,4	535,3	
6	1.414	0	361,8		
7	0	-1.414	1186,0	1081,1	
8	0	1.414	511,3	545,3	
9	0	0	439,9		
10	0	0	297,4		
11	0	0	506,9		
12	0	0	617,9		
13	0	0	529,9		

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

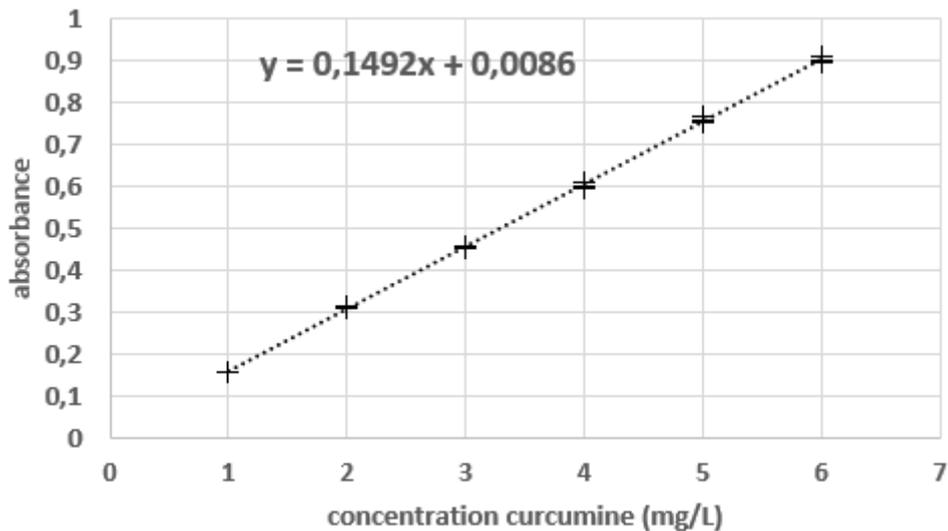
PARTIE A	DOSAGE DE LA CURCUMINE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE
-----------------	--

La curcumine est de plus en plus utilisée pour des propriétés anti-inflammatoires ou anti-oxydantes. L'étude présentée vise à développer une méthode par spectrophotométrie d'absorption moléculaire permettant de la doser sous une forme pure ou dans des formulations galéniques.

1/ La première étape de cette étude est de rechercher si les conditions de linéarité sont remplies pour une gamme de concentration de 1 à 6 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Ces essais sont effectués avec de la curcumine dissoute dans du méthanol à 421 nm.

Concentration en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	essai 1	essai 2	essai 3
1	0,156	0,154	0,158
2	0,307	0,308	0,315
3	0,458	0,454	0,457
4	0,607	0,601	0,597
5	0,756	0,751	0,768
6	0,911	0,901	0,895

La droite de régression de l'étalonnage a été déterminée à partir du graphique suivant indiquant l'équation de cette droite.



Les termes suivants ont été calculés :

$$\bar{y} = 0,5308$$

$$\sum_{i=1}^p \left(\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \right) = 0,00038$$

$$\sum_{i=1}^p n \cdot (\hat{y}_i - \bar{y}) = 1,1687$$

Réaliser le tableau d'analyse de variance et conclure quant à la linéarité de la méthode dans la gamme indiquée.

2/ Des essais sont réalisés pour calculer les limites de détection et de quantification de la curcumine dans le méthanol. A cet effet, le méthanol pur est utilisé comme blanc.

Les trois absorbances suivantes sont successivement mesurées :

0,014 0,015 0,012

2-1/ A partir de la **courbe d'étalonnage du 1/**, en déduire les concentrations correspondantes.

2-2/ Calculer alors les limites de détection et de quantification.

2-3/ Indiquer la conclusion à donner pour une mesure d'absorbance égale à 0,017.

3/ Une des exigences de la validation exige une valeur de coefficient de variation (écart-type relatif) inférieure à 0,3 % **pour l'absorbance**.

On rappelle que le CV est le rapport de l'écart-type sur la moyenne.

Vérifier si cette condition est validée avec les mesures d'absorbance suivantes :

0,752	0,757	0,754	0,751	0,754	0,754
-------	-------	-------	-------	-------	-------

4/ Dans le but d'évaluer la conservation des solutions préparées de curcumine dans le méthanol, une solution d'environ 5 mg.L⁻¹ est analysée à deux jours d'intervalle à cinq reprises.

Les résultats suivants d'absorbance sont obtenus :

Jour 1	0,756	0,762	0,756	0,758	0,757	0,757
Jour 3	0,761	0,761	0,766	0,765	0,764	0,766

Conclure s'il est possible de conserver les solutions pendant deux jours avant analyse.

5/ La robustesse d'une méthode d'analyse consiste à examiner si elle est sensible à des facteurs extérieurs comme la température de la pièce.

Dans le but d'examiner si une régulation de la température de la pièce est nécessaire, six mesures d'absorbance sont effectuées à une température contrôlée de 18 °C. On obtient les résultats du tableau suivant pour une concentration d'environ 5 mg.L⁻¹.

0,771	0,773	0,767	0,771	0,768	0,772
-------	-------	-------	-------	-------	-------

5-1/ Donner l'intervalle de confiance de l'absorbance à 18°C.

On effectue une mesure sur la même solution en arrêtant le système de régulation et en laissant la température de la pièce évoluer à sa valeur habituelle dans l'après-midi (environ 30 °C). On obtient une absorbance de 0,754.

5-2/ Montrer s'il est ou non nécessaire de contrôler la température du laboratoire.

6/ Afin de vérifier l'influence du technicien dans l'analyse, l'expérience suivante est réalisée : deux techniciens analysent à 6 reprises la même solution.

Indiquer si cette expérience vous semble satisfaisante ou proposer une autre méthode d'investigation (répondre en quelques lignes).

7/ Une autre étape de la validation consiste à vérifier la justesse d'analyse pour des produits pharmaceutiques contenant de la curcumine formulée (présence des excipients). Il est décidé de considérer que la méthode est juste si le biais relatif est inférieur à 2%.

Le test consiste à utiliser un produit dont la **concentration certifiée** en curcumine est de 4,02 mg.L⁻¹.

Après la réalisation d'une courbe d'étalonnage (voir ci-dessous la relation de régression), le produit est analysé à trois reprises. On obtient les valeurs suivantes d'absorbance :

0,606 0,589 0,613

Courbe d'étalonnage : Absorbance = 0,1489 . C + 0,0091

A partir de ces mesures, en déduire le biais relatif exprimé en % puis conclure sur la méthode.

**PARTIE B OPTIMISATION PAR SOLIDIFICATION/STABILISATION
DE DÉCHETS MÉTALLURGIQUES**

Les résultats sont tirés et adaptés de : « Optimization of solidification/stabilisation treatment of ferro-alloy waste products through factorial design », B. Cohen, J.J. Cilliers, J.G. Petrie, Journal of Hazardous Materials, 54 (1997) 175–188

Les procédés métallurgiques de traitement de surface entraînent la production de déchets solides contenant des éléments toxiques (plomb, chrome, cadmium ...). Le stockage de ces déchets en centre d'enfouissement ne doit pas entraîner le passage de ces substances dans le milieu environnant.

Le procédé de solidification/stabilisation a pour but de fixer les substances dangereuses dans un solide le plus compact et hermétique possible. Le ciment constitue le liant de ces structures. L'eau ajoutée permet l'hydratation du ciment. Un processus de durcissement se produit ensuite.

Un critère important permet de juger de la qualité du procédé : la quantité de chrome s'échappant du matériau solidifié quand il est mis en contact avec une solution d'acide acétique pur pendant 18 h.

Le choix d'étude du chrome s'explique par le potentiel de toxicité important de cet élément.

Dans cette étude sur le chrome, trois facteurs sont jugés influents : on définit ci-dessous les niveaux -1 et +1.

variable	facteur	niveau -1	niveau +1
A	rapport massique eau/solide	1,13	1,23
B	ciment (% massique)	14,1	25,9
C	durée de durcissement (jour)	37	61

Un plan de surface de réponse de type composite centré a été conçu avec un facteur α égal à 1,68

1/ Compléter le tableau suivant sur votre copie en justifiant pour un des facteurs.

variable	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A		1,13		1,23	
B		14,1		25,9	
C		37		61	

2/ Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant exprimé avec les unités codées.

essai	A	B	C	Concentration en chrome (mg/L)
1	-1	-1	-1	1,8
2	1	-1	-1	4,6
3	-1	1	-1	3,8
4	1	1	-1	4,8
5	-1	-1	1	2,5
6	1	-1	1	6,2
7	-1	1	1	1,8
8	1	1	1	2,9
9	-1,68	0	0	2,1
10	1,68	0	0	1,8
11	0	-1,68	0	3,8
12	0	1,68	0	6,4
13	0	0	-1,68	2,2
14	0	0	1,68	1,9
15	0	0	0	2,1
16	0	0	0	2,3
17	0	0	0	2,0
18	0	0	0	2,0
19	0	0	0	2,3
20	0	0	0	2,1

Une analyse par régression multilinéaire est réalisée. On obtient alors le tableau suivant.

Réponse	Concentration en chrome	
	coefficient	p-value
constante	2,11	
A	0,59	0,041
B	0,19	0,472
C	-0,15	0,555
A.A	0,03	0,897
B.B	1,15	0,001
C.C	0,07	0,787
A.B	-0,55	0,126
A.C	0,13	0,712
B.C	-0,78	0,041

2-1/ On obtient les sommes de carrés suivantes :

$$SC_T = 40,7 \text{ et } SC_M = 32,0$$

Déterminer les valeurs des coefficients de détermination R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ pour cette réponse.

2-2/ Suggérer un modèle simplifié à tester en justifiant ce choix.

3/ On indique ci-dessous les résultats de la régression multilinéaire avec le modèle simplifié.

Réponse	Concentration en chrome
Termes du modèle	coefficient
constante	2,19
A	0,59
B.B	1,14
B.C	-0,78

3-1/ Compléter le tableau suivant sur votre copie en justifiant les calculs.

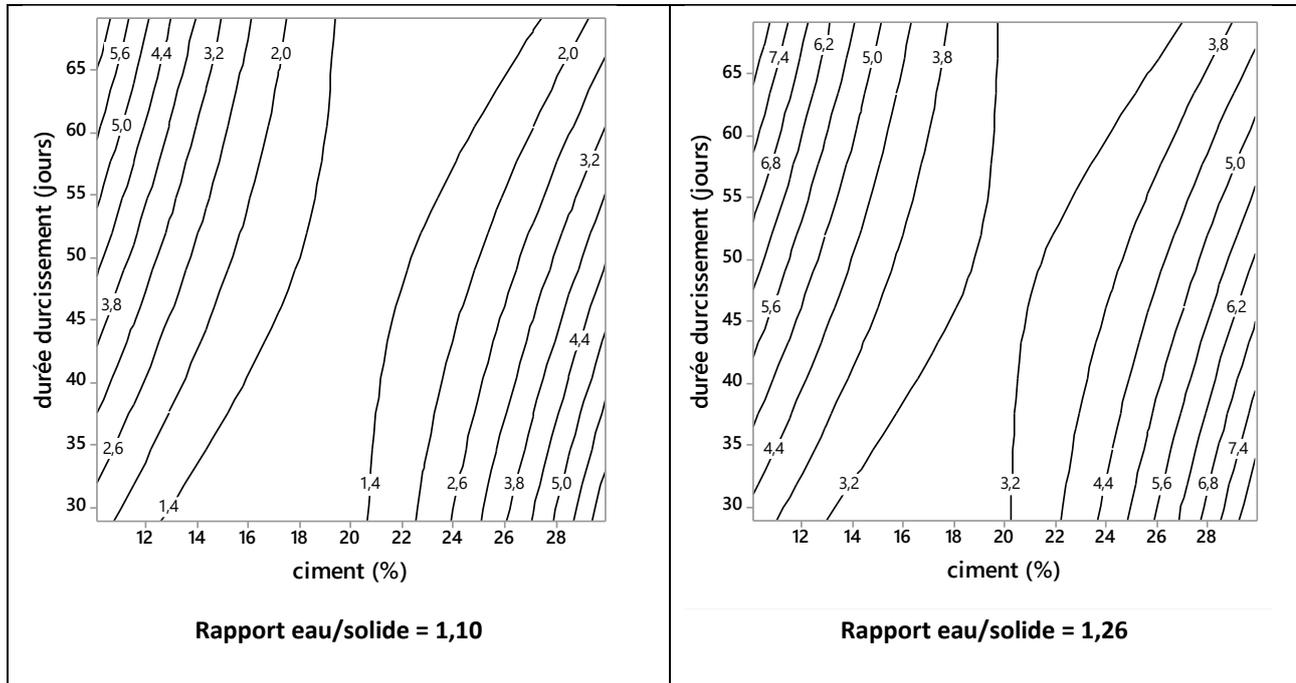
	Modèle complet	Modèle simplifié
SC_T	40,7	
SC_E		12,1
SC_M	32,0	
R^2	<i>Voir 2-1/</i>	
$R^2_{\text{ajusté}}$	<i>Voir 2-1/</i>	
$R^2_{\text{prédicatif}}$	0,000	0,396

3-2/ Proposer le choix de modèle en justifiant votre réponse.

3-3/ On adopte le modèle simplifié. Compléter le tableau suivant sur l'annexe à rendre avec la copie.

essai	A	B	C	Concentration en chrome (mg/L) <i>Valeur expérimentale</i>	Modèle simplifié		
					<i>Valeur modélisée</i>	<i>Résidu brut</i>	<i>Résidu studentisé</i>
1	-1	-1	-1	1,8	2,0	-0,2	-0,22
2	1	-1	-1	4,6	3,1	1,5	1,93
3	-1	1	-1	3,8	3,5	0,3	0,38
4	1	1	-1	4,8			0,14
5	-1	-1	1	2,5	3,5	-1,0	-1,35
6	1	-1	1	6,2	4,7	1,5	2,00
7	-1	1	1	1,8	2,0	-0,2	-0,22
8	1	1	1	2,9	3,1	-0,2	-0,33
9	-1,68	0	0	2,1	1,2	0,9	1,23
10	1,68	0	0	1,8			-1,89
11	0	-1,68	0	3,8	5,4	-1,6	-2,32
12	0	1,68	0	6,4	5,4	1,0	1,43
13	0	0	-1,68	2,2	2,2	0,0	0,01
14	0	0	1,68	1,9	2,2	-0,3	-0,35
15	0	0	0	2,1			-0,11
16	0	0	0	2,3			0,13
17	0	0	0	2,0			-0,23
18	0	0	0	2,0			-0,23
19	0	0	0	2,3			0,13
20	0	0	0	2,1			-0,11

3-4/ Les courbes isoréponses ont été tracées avec le modèle simplifié. Donner des conditions expérimentales précises permettant d'obtenir une structure solide relarguant le moins de chrome possible.



3-5/ Examiner si les valeurs des résidus sont susceptibles de modifier la réponse à la question précédente.

ANNEXE à rendre avec la copie

essai	A	B	C	Concentration en chrome (mg/L) <i>Valeur expérimentale</i>	Modèle simplifié		
					<i>Valeur modélisée</i>	<i>Résidu brut</i>	<i>Résidu studentisé</i>
1	-1	-1	-1	1,8	2,0	-0,2	-0,22
2	1	-1	-1	4,6	3,1	1,5	1,93
3	-1	1	-1	3,8	3,5	0,3	0,38
4	1	1	-1	4,8			0,14
5	-1	-1	1	2,5	3,5	-1,0	-1,35
6	1	-1	1	6,2	4,7	1,5	2,00
7	-1	1	1	1,8	2,0	-0,2	-0,22
8	1	1	1	2,9	3,1	-0,2	-0,33
9	-1,68	0	0	2,1	1,2	0,9	1,23
10	1,68	0	0	1,8			-1,89
11	0	-1,68	0	3,8	5,4	-1,6	-2,32
12	0	1,68	0	6,4	5,4	1,0	1,43
13	0	0	-1,68	2,2	2,2	0,0	0,01
14	0	0	1,68	1,9	2,2	-0,3	-0,35
15	0	0	0	2,1			-0,11
16	0	0	0	2,3			0,13
17	0	0	0	2,0			-0,23
18	0	0	0	2,0			-0,23
19	0	0	0	2,3			0,13
20	0	0	0	2,1			-0,11

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

PARTIE A	VALIDATION D'UNE ANALYSE DE LITHIUM PAR ICP-MS
-----------------	---

Cette partie est inspirée du mémoire de fin d'études de B. El. Ghali « Validation d'une méthode d'analyse des traces métalliques par ICP-MS » au centre de recherche de Reminex (Marrakech) en 2014-2015

Les éléments métalliques sont connus pour être souvent très toxiques dans les eaux issues d'exploitation minières. Il apparaît donc fondamental de disposer de méthodes d'analyses permettant de détecter des teneurs métalliques particulièrement faibles.

L'analyse par ICP-MS (spectrométrie de masse couplé à un plasma inductif) apparaît alors comme une méthode bien adaptée en fournissant une intensité de signal reliée à une concentration par l'intermédiaire d'un étalonnage.

L'étude qui suit vise à préciser certains points concernant le cas du lithium.
On précise que l'unité ppb utilisée ici est équivalente à l'unité $\mu\text{g/L}$.

1/ Pour de faibles concentrations en lithium voisines de 2,5 ppb, une série d'intensités a été relevée pour la même solution.

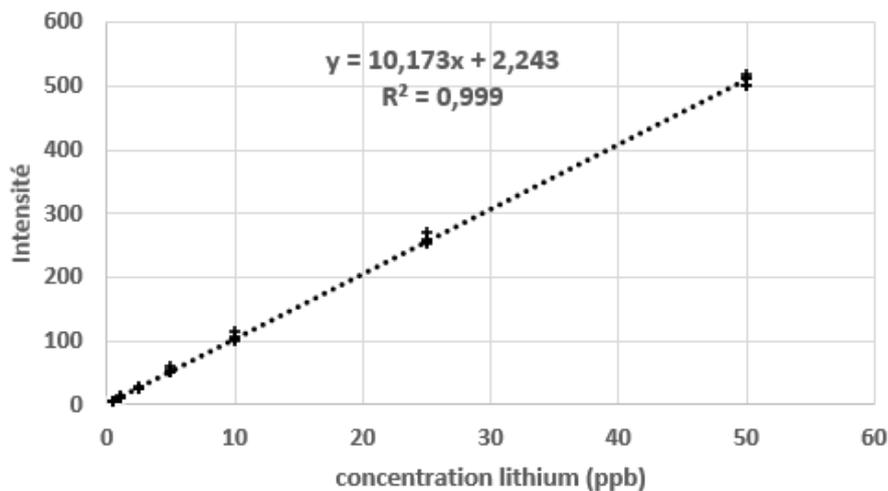
565,2	574,3	574,3	584,0	588,6	600,0	619,5	621,2	633,7	660,6
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Indiquer si une des valeurs vous apparaît aberrante.

2/ Une étude de la linéarité de l'étalonnage est entreprise entre 0,5 et 50 ppb. Sept solutions de différentes concentrations ont été analysées à cinq reprises. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau suivant.

Concentration de lithium en ppb	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	essai 5
0,5	5,9	5,3	5,6	5,3	5,1
1	12,9	11,4	10,9	10,7	10,3
2,5	29,8	26,7	25,7	25,5	25,4
5	60,9	54,7	53,0	52,2	51,6
10	114,3	103,8	106,4	102,4	101,7
25	270,6	260,2	257,5	255,0	253,2
50	517,8	501,5	502,4	511,7	512,4

La droite de régression de l'étalonnage a été déterminée à partir du graphique suivant indiquant l'équation de cette droite.



Les calculs suivants ont été calculés : $\bar{y} = 138,86$

$SCE_{total} = 1033184$ $SCE_{résiduels} = 562$ $SCE_{expliqué} = 1032514$

Ecart-type de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression : 0,973

2-1/ Réaliser le tableau d'analyse de variance et conclure quant à la linéarité de la méthode dans la gamme indiquée.

2-2/ Vérifier que le biais relatif est inférieur à 5 % pour 5 ppb comme un auditeur externe l'exige.

2-3/ Calculer les limites de détection et de quantification à partir de l'étude de linéarité.

2-4/ L'analyse d'une eau résiduelle a montré une intensité égale à 8,6. Conclure sur cette analyse.

3/ Une solution multi-éléments certifiée par un organisme extérieur a été achetée. Elle est commercialisée avec la spécification suivante en lithium : $40,0 \pm 0,2$ ppb

Une série de dix essais est réalisée en ICP-MS sur une durée de deux heures. Les mesures en ppb sont indiquées dans le tableau suivant.

41,2	40,1	41,5	39,8	40,8	39,1	40,6	40,5	39,9	38,3
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

3-1/ Examiner s'il vous semble possible de confirmer cette valeur de spécification.

Il est souhaité suivre la méthode d'analyse par carte de contrôle. La solution précédente est préconisée comme matériau de référence pour ce tracé.

Pour déterminer les limites de cette carte de contrôle, chaque jour sur une période de douze jours, la solution est analysée.

3-2/ Déterminer les limites de contrôle de cette carte. Vous considérerez la cible comme égale à la moyenne de vos valeurs sur les douze jours.

Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	Jour 5	Jour 6	Jour 7	Jour 8	Jour 9	Jour 10	Jour 11	Jour 12
40,9	40,9	41,7	40,3	40,9	39,9	40,6	40,4	39,7	39,9	40,7	40,9

3-3/ Après plusieurs mois d'utilisation, la solution certifiée est entièrement consommée par les essais. Indiquer alors vos préconisations.

4/ Pour comparer deux appareils de deux sites miniers A et B, il est décidé d'effectuer cinq prélèvements d'eaux récupérées après extraction du minerai.

Les cinq prélèvements (notés de 1 à 5) sont analysés par les appareils des deux sites. Les résultats sont indiqués ci-dessous.

N° de prélèvement	1	2	3	4	5
Site A	9,66	9,84	9,36	9,81	9,37
Site B	9,65	9,39	9,80	9,81	9,30

4-1/ Comparer les résultats des deux appareils.

4-2/ Réaliser un examen critique de la méthodologie utilisée et proposer une solution qui vous semblerait plus adaptée pour la comparaison envisagée.

PARTIE B OPTIMISATION D'UN TRAITEMENT DES EAUX

Les résultats sont tirés et adaptés de : « Optimization of the coagulation/flocculation of wastewater from oil refineries use of response surface methodology », H. Oubrayme et al., *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (11), (2016) 4299-4310

Les stations de traitement des eaux issues des raffineries de pétrole ont un rôle fondamental dans la réduction de la pollution de l'environnement. Pour des raisons de coût et d'efficacité, le traitement le plus courant comprend une étape de coagulation-flocculation.

Une étude préliminaire a montré le rôle principal de trois facteurs : le pH, la concentration en coagulant et la concentration en flocculant.

La qualité du traitement sera envisagée à l'aide de deux critères :

- la turbidité qui mesure le trouble d'une eau due aux particules solides
- la DCO (Demande Chimique en Oxygène) qui constitue une mesure de la quantité de matière organique d'une eau

Les réponses mesurent le **pourcentage de réduction** de la turbidité et de la DCO après traitement des eaux. L'objectif est d'atteindre des réductions d'au moins 75 % pour les deux critères de qualité.

L'optimisation de ce traitement est réalisée à l'aide d'un plan de surface de réponse de type composite centré avec un facteur α égal à 1,68.

variable	facteur	niveau -1	niveau +1
A	pH	5	7
B	coagulant (mg/L)	304	464
C	floculant (mg/L)	11	17

1/ Compléter le tableau suivant en justifiant pour un des facteurs.

variable	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A		5		7	
B		304		464	
C		11		17	

2/ Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant exprimé avec les unités codées.

n° essai	pH	coagulant (mg/L)	floculant (mg/L)	turbidité (%)	DCO (%)
1	-1	-1	-1	57,7	45
2	1	-1	-1	63,4	52
3	-1	1	-1	60,0	49
4	1	1	-1	82,7	56
5	-1	-1	1	65,2	32
6	1	-1	1	64,1	65
7	-1	1	1	73,1	43
8	1	1	1	81,1	85
9	-1,68	0	0	44,7	28
10	1,68	0	0	51,0	60
11	0	-1,68	0	80,9	30
12	0	1,68	0	87,5	75
13	0	0	-1,68	79,8	62
14	0	0	1,68	80,9	73
15	0	0	0	77,2	80
16	0	0	0	79,5	81

Les résultats de la régression multilinéaire sont dans le tableau suivant.

Termes du modèle	turbidité		DCO	
	coefficient	p-value	coefficient	p-value
constante	78,5	0,000	80,5	0,000
A	3,4	0,026	10,5	0,001
B	4,2	0,010	8,4	0,003
C	1,6	0,218	3,0	0,139
A.A	-11,2	0,000	-12,8	0,001
B.B	1,6	0,289	-9,8	0,004
C.C	0,3	0,859	-4,5	0,081
A.B	3,3	0,072	1,1	0,646
A.C	-2,7	0,012	7,6	0,017
B.C	0,4	0,792	2,9	0,263

Dans le cas de la **turbidité**, les calculs ont montré que : $SC_M = 2317$ et $SC_E = 108$

On indique aussi que la valeur de PRESS est égale à 823.

2-1/Déterminer les valeurs des coefficients de détermination R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ pour la **turbidité**.

2-2/Calculer $R^2_{\text{prédicatif}}$.

2-3/ Suggérer, en justifiant, un modèle simplifié à tester pour la **turbidité**.

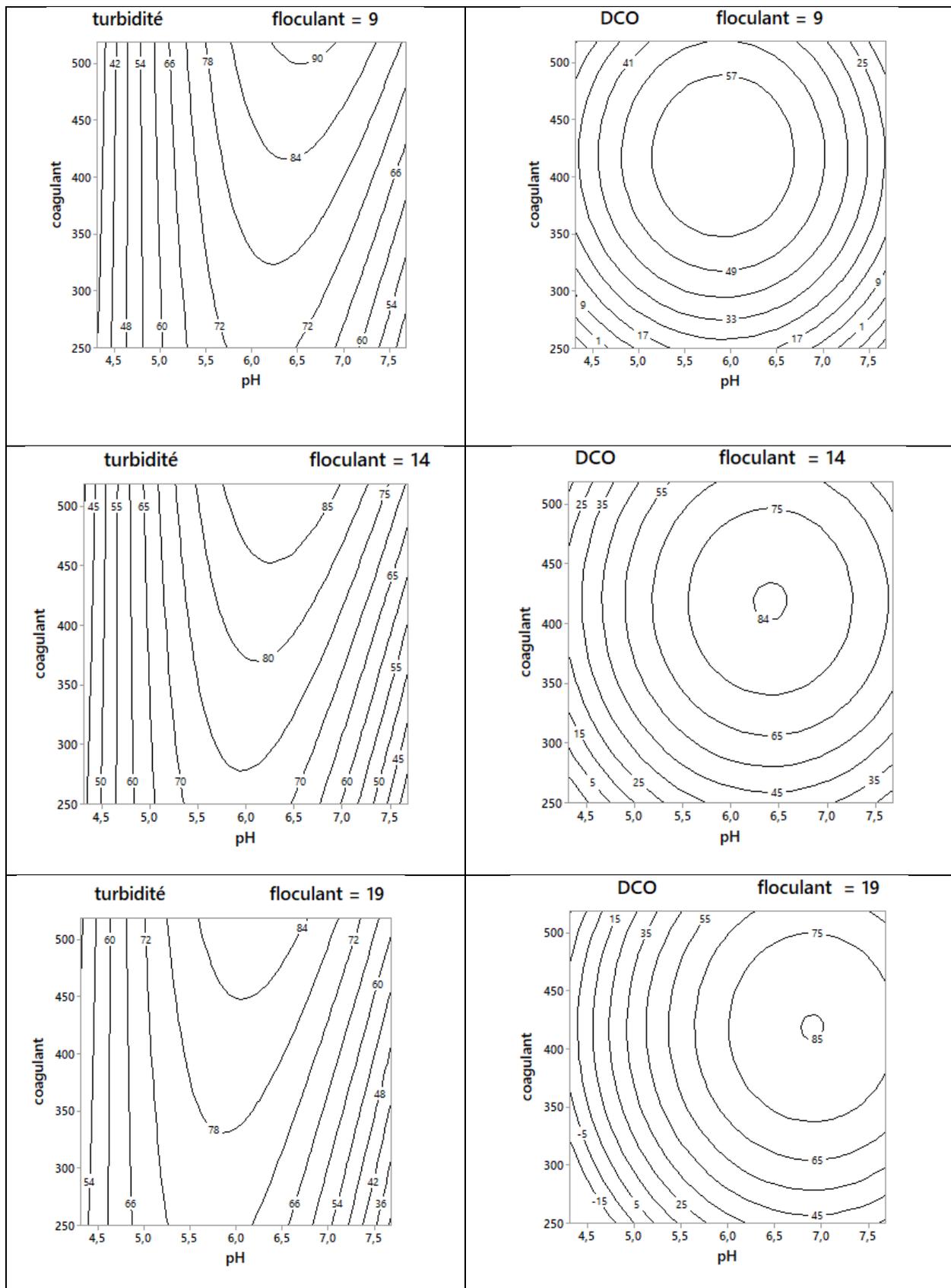
3/ On indique ci-dessous les résultats des régressions multilinéaires de modèles simplifiés pour la **DCO**.

DCO	Modèle simplifié 1	Modèle simplifié 2	Modèle simplifié 3	Modèle complet
	coefficients	coefficients	coefficients	coefficients
constante	80,5	73,4	73,4	80,5
A	10,5	10,5	10,5	10,5
B	8,4	8,4	8,4	8,4
C	3,0	3,0		3,0
A.A	-12,8	-10,9	-10,9	-12,8
B.B	-9,8	-7,9	-7,9	-9,8
C.C	-4,5			-4,5
A.B				1,1
A.C	7,6	7,6	7,6	7,6
B.C				2,9
$R^2_{\text{ajusté}}$	0,879	0,831	0,812	0,875
$R^2_{\text{prédicatif}}$	0,709	0,634	0,628	0,617

3-1/Déduire le modèle préférable en justifiant la réponse.

3-2/ Dans le cas du **modèle simplifié 1**, calculer la valeur de **DCO** prédite pour l'essai n°7 et en déduire le résidu.

4/ Les courbes isoréponses ont été tracées sur les graphiques suivants avec les meilleurs modèles pour la **turbidité** et la **DCO**.



4-1/ Donner les meilleures conditions expérimentales pour la **turbidité** puis pour la **DCO**.

4-2/ Conclure, en justifiant, sur les conditions expérimentales qui vous paraissent en définitive préférables globalement pour le procédé.

5/ Les résidus standardisés ont été calculés avec les meilleurs modèles pour la **turbidité** et la **DCO**.

n° essai	résidu standardisé turbidité	résidu standardisé DCO	levier
1	-1,4	1,2	0,42
2	-1,3	1,5	0,42
3	-1,2	-1,4	0,42
4	0,1	-1,1	0,42
5	-0,7	0,4	0,42
6	0,7	-0,2	0,42
7	1,3		0,42
8	1,4	0,5	0,42
9	1,2	0,4	0,61
10	-0,7	-0,4	0,61
11	2,2	-2,1	0,61
12	-0,1	2,0	0,61
13	-0,2	-0,1	0,61
14	0,1	0,1	0,61
15	-0,9	-0,1	0,50
16	-0,3	0,1	0,50

5-1/ Montrer que pour le meilleur modèle dans le cas de l'essai n°7, le résidu standardisé de la **DCO** est environ égal à -0,75.

Vous admettez que $SCE = 336$ dans ce cas.

5-2/ Placer sur les graphiques précédents les résidus standardisés qui vous paraissent anormaux.

5-3/ Conclure sur l'étude après l'examen des résidus standardisés.

Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.
Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 % sauf précision contraire.

PARTIE A	VALIDATION D'UNE ANALYSE PAR LC-MS/MS
-----------------	--

Le pantaprazole est un principe actif utilisé dans les traitements ponctuels de reflux gastro-œsophagien du à une acidité excessive de l'estomac.

La synthèse du principe actif produit également des impuretés dont on suspecte un potentiel mutagène. L'élimination complète de ces substances étant impossible, il reste donc fondamental de pouvoir les maintenir à un niveau suffisamment bas pour ne pas dépasser une consommation quotidienne de 1,5 µg/jour pour ces impuretés.

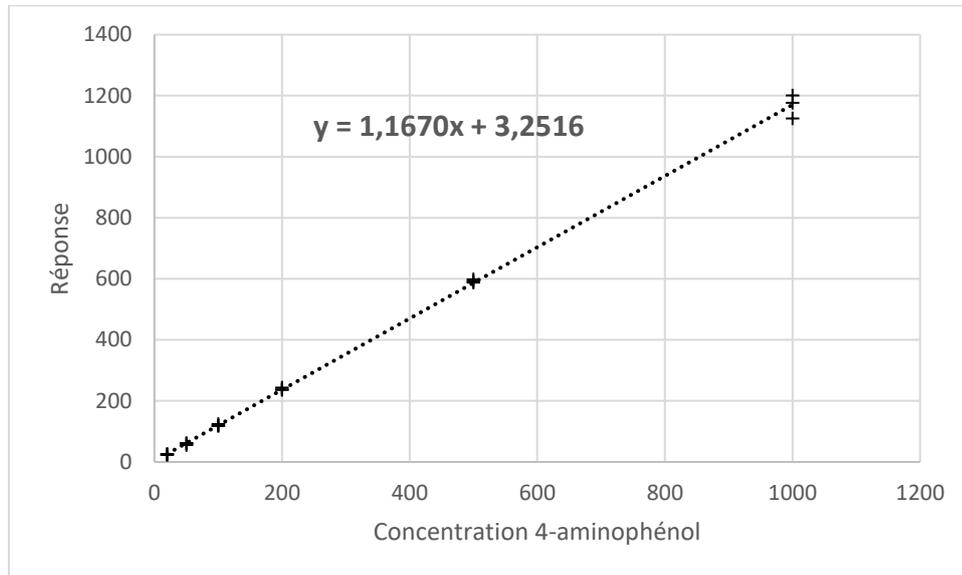
Une méthode d'analyse par LC-MS/MS a été développée dans cette étude : elle combine le pouvoir de séparation de la chromatographie en phase liquide et les capacités d'identification et de quantification de la spectrométrie de masse au moyen d'un étalonnage.

Dans la suite, on s'intéresse à l'impureté suivante : 4-aminophénol. Une partie de l'étude de validation est décrite dans la suite.

1/ Une étude de la linéarité de l'étalonnage est entreprise entre 0,5 et 50 µg/L. Sept solutions de différentes concentrations ont été analysées à cinq reprises. Les valeurs des réponses obtenues sont données dans le tableau suivant.

Concentration de 4-aminophénol en µg/L	essai 1	essai 2	essai 3
20	22,60	26,00	24,80
50	55,40	60,20	61,30
100	123,90	118,52	117,95
200	243,62	235,60	237,12
500	597,53	591,52	587,46
1000	1124,75	1200,12	1176,82

La droite de régression de l'étalonnage a été déterminée à partir du graphique suivant indiquant l'équation de cette droite.



Les calculs suivants ont été calculés : $\bar{y} = 367,0$

$SCE_{total} = 3019432$ $SCE_{non\ linéarité} = 376$ $SCE_{expliqué} = 2957166$

Ecart-type de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression : 4,54

1-1/ Réaliser le tableau d'analyse de variance et conclure quant à la linéarité de la méthode.

La méthode destinée à mesurer des concentrations faibles nécessite d'avoir un biais relatif inférieur à 10 % pour la concentration de 20 µg/L.

1-2/ Vérifier si le biais relatif est acceptable pour cette concentration.

1-3/ Calculer les limites de détection et de quantification à partir de l'étude de linéarité.

2/ Un technicien récemment embauché est chargé d'analyser les comprimés de pantaprazole d'un lot pour en déterminer la concentration en 4-aminophénol. La préparation des solutions à doser étant complexe, il lui est demandé de pratiquer l'analyse sur dix comprimés du même lot.

Il obtient après analyse par LC-MS/MS les résultats suivants exprimés en µg/L.

42,91	45,34	41,19	39,25	43,67	44,35	40,97	41,85	42,61	41,73
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Son supérieur lui demande de vérifier la présence éventuelle de valeurs aberrantes.

2-1/ Justifier la présence ou l'absence de valeurs aberrantes.

Un laboratoire extérieur effectuant des prestations ponctuelles a déterminé une concentration en 4-aminophénol de 43,15 µg/L.

2-2/ Indiquer si cette valeur est cohérente avec les analyses sur le lot effectuées par le technicien.

3/ Une étape de la validation consiste à examiner si les solutions de 4-aminophénol sont stables dans le temps afin de pouvoir préparer un prélèvement pour le lendemain. Cinq lots de pantaprazole sont donc soumis à deux analyses du 4-aminophénol effectuées le jour même et le lendemain. Ces analyses sont réalisées en double.

Les concentrations obtenues sont exprimées en µg/L.

N° de lot		1	2	3	4	5
Jour de préparation	Essai 1	65,3	59,4	75,8	48,5	80,5
	Essai 2	68,4	67,5	81,6	50,1	77,6
Lendemain de préparation	Essai 1	62,9	60,2	78,5	45,5	82,4
	Essai 2	64,6	61,8	75,3	46,4	80,7

En vous inspirant du test décrit la page suivante (comparaison de deux méthodes d'analyse), utiliser les résultats de ce tableau pour déterminer s'il est possible de préparer des solutions à analyser la veille de l'analyse.

MÉTHODE ALTERNATIVE				
	répétition			moyenne
prélèvement	1	j	n	
1	x_{11}	x_{1j}	x_{1n}	\bar{x}_1
i	x_{i1}	x_{ij}	x_{in}	\bar{x}_i
p	x_{p1}	x_{pj}	x_{pn}	\bar{x}_p

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE					
	répétition			moyenne	différence
prélèvement	1	j	n		
1	z_{11}	z_{1j}	z_{1n}	\bar{z}_1	$d_1 = \bar{x}_1 - \bar{z}_1$
i	z_{i1}	z_{ij}	z_{in}	\bar{z}_i	$d_i = \bar{x}_i - \bar{z}_i$
p	z_{p1}	z_{pj}	z_{pn}	\bar{z}_p	$d_p = \bar{x}_p - \bar{z}_p$

Le but de l'étude est de rechercher si la moyenne \bar{d} des différences d_i est significativement différentes de zéro. On calcule pour ceci les grandeurs statistiques suivantes :

- écart-type des différences $s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (d_i - \bar{d})^2}{p-1}}$

- $w = \frac{|\bar{d}|}{s_d}$

La règle de décision est la suivante :

Si w est inférieur à 3, il est possible de conclure que les deux méthodes ont la même justesse avec un risque α de 1 %. Dans le cas contraire la méthode alternative n'est pas juste par rapport à la méthode de référence.

4/ La société produisant le pantaprazole possède plusieurs sites de production. Elle entreprend une étude pour s'assurer que ses sept sites sont capables de réaliser correctement les analyses de 4-aminophénol.

Cette étude interlaboratoire est menée et les résultats des concentrations (exprimées en $\mu\text{g/L}$) apparaissent dans le tableau suivant.

Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4	Labo 5	Labo 6	Labo 7
62,71	59,63	56,42	60,15	56,48	58,19	59,13

Exploiter les résultats et conclure sur le niveau de performance de ces sept laboratoires.

PARTIE B PRODUCTION DE β -CAROTÈNE

Les résultats sont tirés et adaptés de : «Optimization of β -carotene production from agro-industrial by-products by *Serratia marcescens* ATCC 27117 using Plackett–Burman design and central composite design » A. A. Abdelhafez, S. M. Husseiny, A. Abdel-Aziz Ali, H. M. Sanad, *Annals of Agricultural Science* (2016) 61(1), 87–96

Le β -carotène est un pigment naturel important de l'industrie alimentaire. Il peut être obtenu par extraction des végétaux, par synthèse chimique ou par l'intermédiaire d'un procédé biotechnologique.

Dans cette étude on se propose d'optimiser la production de β -carotène à partir de la bactérie *Serratia marcescens* en utilisant des substrats à faibles coûts comme le son de riz ou de la mélasse de canne à sucre.

La concentration finale de β -carotène dans le milieu est obtenue par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Un plan de criblage préalable à 9 facteurs a montré que trois facteurs ont un rôle principal dans le milieu de production de β -carotène :

- la concentration en sucrose
- la concentration en peptone
- le pH

1/ Dans un premier temps il est envisagé un plan factoriel complet pour une première modélisation. On définit ci-dessous les niveaux -1 et +1.

variable	facteur	niveau -1	niveau +1
A	Sucrose (g/L)	2	3,5
B	Peptone (g/L)	4	8
C	pH	4,5	7

Les résultats expérimentaux suivants sont obtenus.

essai	A	B	C	Concentration β -carotène (mg/L)
1	-1	-1	-1	0,87
2	1	-1	-1	0,60
3	-1	1	-1	1,00
4	1	1	-1	0,80
5	-1	-1	1	1,40
6	1	-1	1	1,20
7	-1	1	1	1,80
8	1	1	1	2,00

Il est décidé d'effectuer alors cinq essais au centre du domaine. On obtient les résultats suivants en concentration en β -carotène (mg/L) :

2,46 2,00 2,26 2,40 2,35

1-1/ Indiquer la matrice de calcul des coefficients avec les valeurs des coefficients non calculés pour ce modèle de plan factoriel complet. Les autres coefficients ont été déjà calculés et sont indiqués dans le tableau suivant :

Termes	A	AB	BC	ABC
coefficients	-0,059	0,059	0,109	0,041

1-2/ Donner l'intervalle de confiance d'un coefficient de votre choix.

1-3/ En déduire les coefficients significatifs puis l'expression du modèle simplifié.

1-4/ Conclure sur la validation du modèle trouvé en **1-3/**.

2/ Il est décidé alors d'entreprendre une optimisation au moyen d'un plan de surface de réponse de type composite centré avec un facteur α égal à 1,68. Les essais précédents sont intégrés dans ce nouveau plan.

2-1/ Compléter le tableau suivant en justifiant pour un des facteurs.

variable	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A		2		3,5	
B		4		8	
C		4,5		7	

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant exprimé avec les unités codées.

essai	A	B	C	Concentration β -carotène (mg/L)
1	-1	-1	-1	0,87
2	1	-1	-1	0,60
3	-1	1	-1	1,00
4	1	1	-1	0,80
5	-1	-1	1	1,40
6	1	-1	1	1,20
7	-1	1	1	1,80
8	1	1	1	2,00
9	-1,68	0	0	1,50
10	1,68	0	0	0,90
11	0	-1,68	0	0,50
12	0	1,68	0	2,51
13	0	0	-1,68	0,32
14	0	0	1,68	1,90
15	0	0	0	2,46
16	0	0	0	2,00
17	0	0	0	2,26
18	0	0	0	2,40
19	0	0	0	2,35

On obtient alors le tableau suivant après une régression multilinéaire.

Réponse	Concentration β -carotène (mg/L)	
	coefficient	p-value
constante	2,294	
A	-0,108	0,2010
B	0,360	0,0013
C	0,424	0,0004
A.A	-0,387	0,0008
B.B	-0,279	0,0062
C.C	-0,419	0,0005
A.B	0,059	0,5810
A.C	0,059	0,5810
B.C	0,109	0,3168

2-2/ Suggérer un modèle simplifié à tester en justifiant ce choix.

2-3/ Dans le cas du modèle complet, déterminer les valeurs des coefficients de détermination R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ pour cette réponse. On obtient les sommes de carrés suivantes :

$$SC_T = 9,60 \quad \text{et} \quad SC_E = 0,76$$

3/ On décide finalement de tester le modèle simplifié suivant pour satisfaire la hiérarchie des termes du modèle et on indique ci-dessous les résultats de la régression multilinéaire.

Réponse	Modèle simplifié
Termes du modèle	coefficient
constante	2,294
A	-0,108
B	0,360
C	0,424
A.A	-0,387
B.B	-0,279
C.C	-0,419

3-1/ Compléter le tableau suivant en justifiant les calculs.

	Modèle complet	Modèle simplifié
SC_T	9,60	
SC_E	0,76	0,90
R^2	Voir 2-3/	
$R^2_{\text{ajusté}}$	Voir 2-3/	
$R^2_{\text{prédicatif}}$	0,479	0,648

3-2/ Proposer le choix du modèle pertinent.

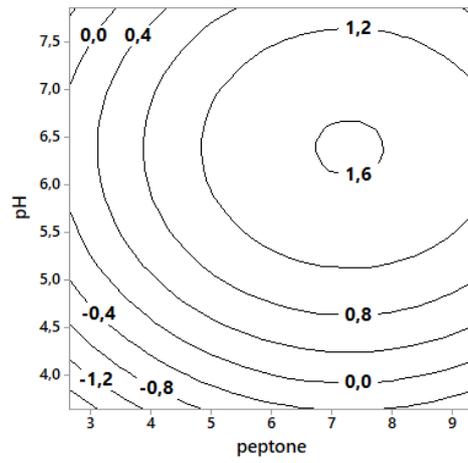
3-3/ Le résidu brut le plus important correspond à l'essai 11. Calculer le résidu standardisé de cet essai **pour le modèle simplifié**. Le levier h est égal à 0,607.

4/ Les courbes isoréponses ont été tracées sur les graphiques avec le meilleur modèle.

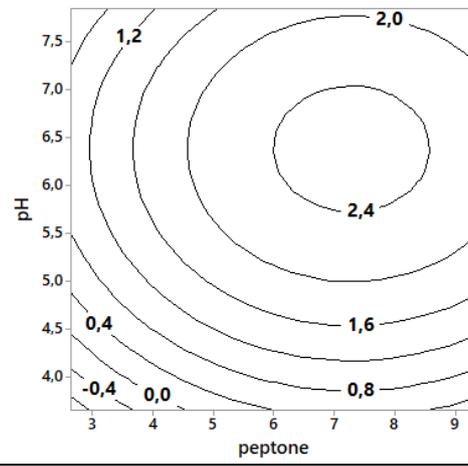
4-1/ Proposer des conditions expérimentales satisfaisantes pour la production de carotène.

4-2/ En fonction du **3-3/**), indiquer si le choix des conditions expérimentales est impacté.

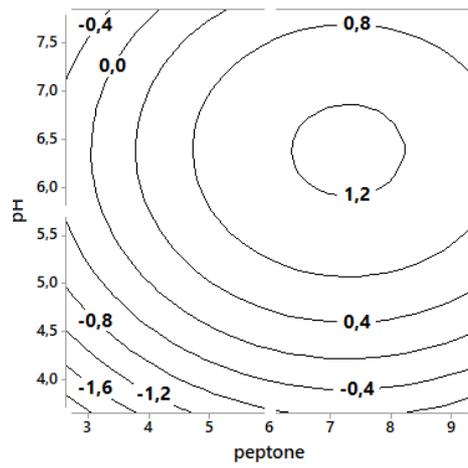
Sucrose 1,5 g/L



Sucrose 2,75 g/L



Sucrose 4,0 g/L



Session : 1

EPREUVE : **TRAITEMENT DE DONNEES** **PLANS D'EXPERIENCES**

Durée : 3 h

Documents autorisés : tous photocopiés de cours annotés avec annexes ainsi que les travaux dirigés.

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.
Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 % sauf précision contraire.

PARTIE A	VALIDATION D'UNE ANALYSE PAR LC-MS/MS
-----------------	--

Les résultats sont tirés et adaptés de : «Validation interne de la méthode de dosage du plomb dans les produits de la pêche par spectrophotométrie d'absorption atomique en four à graphite (ASS-FG), A. Chahid et al., Les technologies du laboratoire, N°16, septembre-octobre 2009 »

Le pantaprazole est un principe actif utilisé dans les traitements ponctuels de reflux gastro-œsophagien du à une acidité excessive de l'estomac.

La synthèse du principe actif produit également des impuretés dont on suspecte un potentiel mutagène. L'élimination complète de ces substances étant impossible, il reste donc fondamental de pouvoir les maintenir à un niveau suffisamment bas pour ne pas dépasser une consommation quotidienne de 1,5 µg/jour pour ces impuretés.

Une méthode d'analyse par LC-MS/MS a été développée dans cette étude : elle combine le pouvoir de séparation de la chromatographie en phase liquide et les capacités d'identification et de quantification de la spectrométrie de masse au moyen d'un étalonnage.

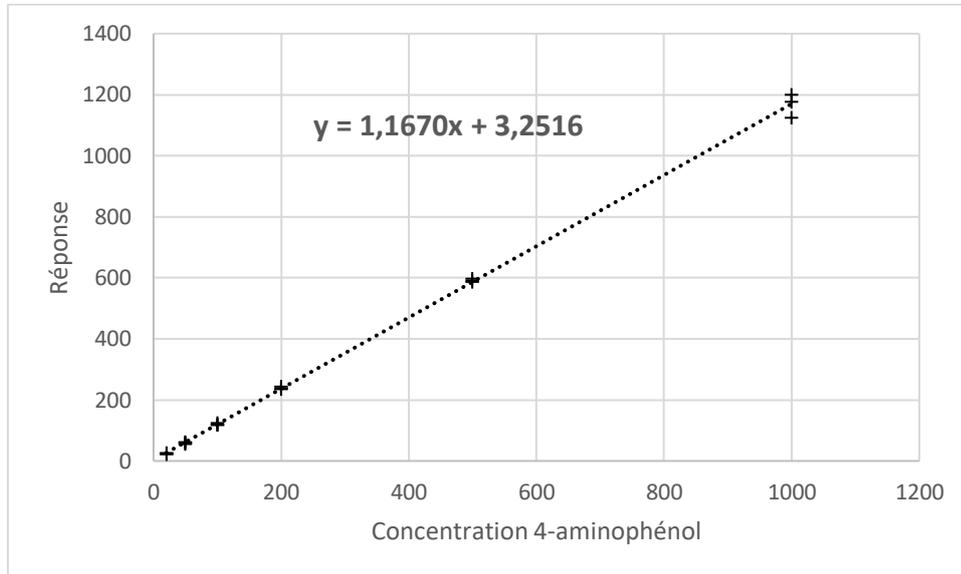
Dans la suite, on s'intéresse à l'impureté suivante : 4-aminophénol. Une partie de l'étude de validation est décrite dans la suite.

1/ Une étude de la linéarité de l'étalonnage est entreprise entre 0,5 et 50 µg/L. Six solutions de différentes concentrations ont été analysées à trois reprises. Les valeurs des réponses obtenues sont données dans le tableau suivant.

Concentration de 4-aminophénol en µg/L	essai 1	essai 2	essai 3
20	22,60	26,00	24,80
50	55,40	60,20	61,30

100	123,90	118,52	117,95
200	243,62	235,60	237,12
500	597,53	591,52	587,46
1000	1124,75	1200,12	1176,82

La droite de régression de l'étalonnage a été déterminée à partir du graphique suivant indiquant l'équation de cette droite.



Les calculs suivants ont été calculés : $\bar{y} = 367,0$

$SCE_{total} = 2945128$ $SCE_{non\ linéarité} = 164$ $SCE_{expliqué} = 2942021$

Ecart-type de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression : 4,54

1-1/ Réaliser le tableau d'analyse de variance et conclure quant à la linéarité de la méthode.

La méthode destinée à mesurer des concentrations faibles nécessite d'avoir un biais relatif inférieur à 10 % pour la concentration de 20 µg/L.

1-2/ Vérifier si le biais relatif est acceptable pour cette concentration.

1-3/ Calculer les limites de détection et de quantification à partir de l'étude de linéarité.

2/ Un technicien récemment embauché est chargé d'analyser les comprimés de pantaprazole d'un lot pour en déterminer la concentration en 4-aminophénol. La préparation des solutions à doser étant complexe, il lui est demandé de pratiquer l'analyse sur dix comprimés du même lot.

Il obtient après analyse par LC-MS/MS les résultats suivants exprimés en µg/L.

42,91	45,34	41,19	39,25	43,67	44,35	40,97	41,85	42,61	41,73
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Son supérieur lui demande de vérifier la présence éventuelle de valeurs aberrantes.

2-1/ Justifier la présence ou l'absence de valeurs aberrantes.

Un laboratoire extérieur effectuant des prestations ponctuelles a déterminé une concentration en 4-aminophénol de 43,15 µg/L.

2-2/ Indiquer si cette valeur est cohérente avec les analyses sur le lot effectuées par le technicien.

3/ Une étape de la validation consiste à examiner si les solutions de 4-aminophénol sont stables dans le temps afin de pouvoir préparer un prélèvement pour le lendemain. Cinq lots de pantaprazole sont donc soumis à deux analyses du 4-aminophénol effectuées le jour même et le lendemain. Ces analyses sont réalisées en double.

Les concentrations obtenues sont exprimées en µg/L.

N° de lot		1	2	3	4	5
Jour de préparation	Essai 1	65,3	59,4	75,8	48,5	80,5
	Essai 2	68,4	67,5	81,6	50,1	77,6
Lendemain de préparation	Essai 1	62,9	60,2	78,5	45,5	82,4
	Essai 2	64,6	61,8	75,3	46,4	80,7

En vous inspirant du test décrit la page suivante (comparaison de deux méthodes d'analyse), utiliser les résultats de ce tableau pour déterminer s'il est possible de préparer des solutions à analyser la veille de l'analyse.

MÉTHODE ALTERNATIVE				
	répétition			moyenne
prélèvement	1	j	n	
1	x_{11}	x_{1j}	x_{1n}	\bar{x}_1
i	x_{i1}	x_{ij}	x_{in}	\bar{x}_i
p	x_{p1}	x_{pj}	x_{pn}	\bar{x}_p

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE					
	répétition			moyenne	différence
prélèvement	1	j	n		
1	z_{11}	z_{1j}	z_{1n}	\bar{z}_1	$d_1 = \bar{x}_1 - \bar{z}_1$
i	z_{i1}	z_{ij}	z_{in}	\bar{z}_i	$d_i = \bar{x}_i - \bar{z}_i$
p	z_{p1}	z_{pj}	z_{pn}	\bar{z}_p	$d_p = \bar{x}_p - \bar{z}_p$

Le but de l'étude est de rechercher si la moyenne \bar{d} des différences d_i est significativement différentes de zéro. On calcule pour ceci les grandeurs statistiques suivantes :

- écart-type des différences $s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (d_i - \bar{d})^2}{p-1}}$

- $w = \frac{|\bar{d}|}{s_d}$

La règle de décision est la suivante :

Si w est inférieur à 3, il est possible de conclure que les deux méthodes ont la même justesse avec un risque α de 1 %. Dans le cas contraire la méthode alternative n'est pas juste par rapport à la méthode de référence.

4/ La société produisant le pantaprazole possède plusieurs sites de production. Elle entreprend une étude pour s'assurer que ses sept sites sont capables de réaliser correctement les analyses de 4-aminophénol.

Cette étude interlaboratoire est menée et les résultats des concentrations (exprimées en $\mu\text{g/L}$) apparaissent dans le tableau suivant.

Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4	Labo 5	Labo 6	Labo 7
62,71	59,63	56,42	60,15	56,48	58,19	59,13

Exploiter les résultats et conclure sur le niveau de performance de ces sept laboratoires.

PARTIE B Synthèse d'un arôme d'ananas catalysée par une lipase

Les résultats sont tirés et adaptés de : «Optimization of pineapple flavour synthesis esterification catalyzed by immobilized lipase from *Rhizomucor miehei*», André S.G. Lozenroni et al., *Flavour Frag. J.*, 2012,27, 196-200 23

Les lipases sont des enzymes très utilisées en biocatalyse. Leur emploi dans les réactions d'estérification se développe notamment dans la synthèse d'arômes pour les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques.

Le butanoate de butyle est en forte demande comme arôme d'ananas.

L'étude proposée consiste à optimiser le rendement de cette estérification catalysée par une lipase obtenue à partir d'un champignon *Rhizomucor miehei*.

Trois facteurs sont apparus déterminants dans une première étude : le rapport molaire alcool/acide, le titre massique en enzyme et le titre massique en eau.

1/ L'équipe de recherche a décidé dans une première étape d'effectuer un plan factoriel complet pour confirmer l'importance de ces facteurs. Les niveaux des facteurs sont notés ci-dessous.

variable	facteur	niveau -1	niveau +1
A	Rapport molaire alcool / acide	1,8	4,2
B	% enzyme	2,8	7,2
C	% eau	0,21	0,79

Indiquer dans un tableau les expériences à réaliser en utilisant les unités codées.

2/ L'analyse de ce plan a permis d'obtenir par calcul les coefficients suivants du modèle du plan factoriel complet.

terme	constante	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
coefficient	80,7	3,9	11,3	-1,1	-6,0	-0,8	1,2	1,2

Quatre expériences au centre du domaine ont été effectuées. Elles ont donné les valeurs de rendement suivant.

88,4 % 86,6 % 90,6 % 89,3 %

Déterminer l'intervalle de confiance à 95 % du coefficient correspondant au terme A.

3/ En déduire les coefficients sont significatifs.

4/ Montrer pourquoi un plan de surface de réponse (composité centré) est nécessaire pour l'optimisation du rendement

Un plan de surface de réponse de type composite centré a été conçu avec α égal à 1,68.

5/ Compléter le tableau suivant en justifiant pour un des facteurs.

variable	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A		1,8		4,2	
B		2,8		7,2	
C		0,21		0,79	

6/ Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant exprimé avec les unités codées.

essai	A	B	C	Rendement (%)
1	-1	-1	-1	59,8
2	1	-1	-1	83,9
3	-1	1	-1	94,4
4	1	1	-1	89,4
5	-1	-1	1	59,2
6	1	-1	1	75,0
7	-1	1	1	93,8
8	1	1	1	90,4
9	-1,68	0	0	68,9
10	1,68	0	0	85,0
11	0	-1,68	0	30,4
12	0	1,68	0	90,7
13	0	0	-1,68	88,9
14	0	0	1,68	83,2
15	0	0	0	88,4
16	0	0	0	86,6
17	0	0	0	90,6
18	0	0	0	89,3

Les résultats de la régression multilinéaire sont dans le tableau suivant.

Termes du modèle	coefficient	p-value
constante	88,4	0,000
A	4,3	0,039
B	14,0	0,000
C	-1,4	0,455
A.A	-2,6	0,184
B.B	-8,4	0,002
C.C	0,6	0,754
A.B	-6,0	0,029
A.C	-0,8	0,722
B.C	1,2	0,601

6-1/ On obtient les sommes de carrés suivantes : $SC_M = 4265,6$ et $SC_E = 331,4$

Déterminer les valeurs des coefficients de détermination R^2 et $R^2_{ajusté}$.

6-2/ Proposer en le justifiant un modèle simplifié à tester.

7/ On indique ci-dessous les résultats de la régression multilinéaire avec le modèle simplifié.

Modèle simplifié	
Termes du modèle	coefficient
constante	86,6
A	4,3
B	14,0
B.B	-8,1
A.B	-6,0

On indique que $SC_E = 479,4$ pour le modèle simplifié.

Les calculs ont montré que les valeurs de $R^2_{\text{prédicatif}}$ sont les suivantes :

Modèle complet	0,461
Modèle simplifié	0,706

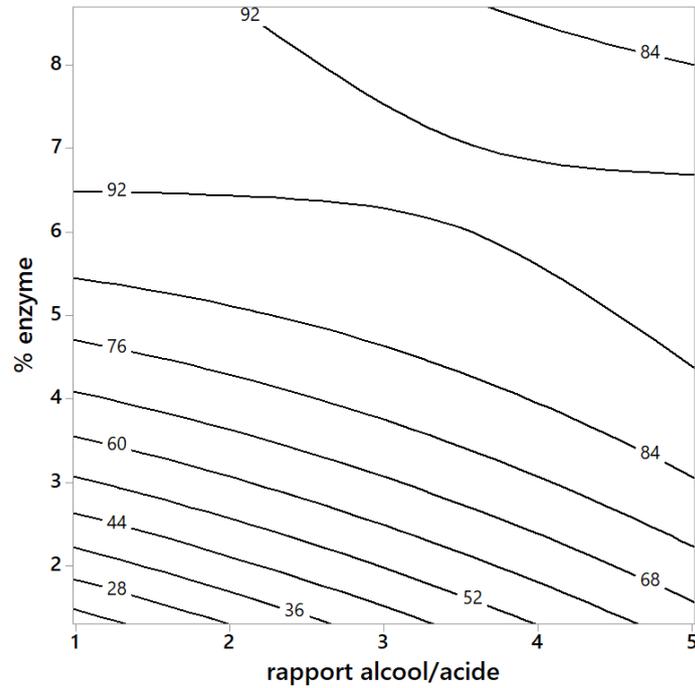
7-1/ Calculer les valeurs de R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ pour le modèle simplifié puis indiquer en justifiant le modèle que vous jugez être le plus adapté.

7-2/ Compléter le tableau suivant où les leviers pour le modèle simplifié sont notés. Détailler les calculs pour l'essai de votre choix.

essai	Rendement expérimental (%)	Rendement modélisé (%)	Résidu brut (%)	Levier	Résidu Standardisé (%)
1	59,8	54,1	5,7	0,331	1,14
2	83,9	74,8	9,1	0,331	1,83
3	94,4	94,3	0,1	0,331	0,03
4	89,4			0,331	
5	59,2	54,1	5,1	0,331	1,02
6	75,0	74,8	0,2	0,331	0,04
7	93,8	94,3	-0,5	0,331	-0,09
8	90,4	90,8	-0,4	0,331	-0,07
9	68,9	79,4	-10,5	0,305	-2,06
10	85,0	93,8	-8,8	0,305	-1,73
11	30,4			0,576	
12	90,7	87,3	3,4	0,576	0,86
13	88,9	86,6	2,3	0,098	0,40
14	83,2	86,6	-3,4	0,098	-0,58
15	88,4			0,098	0,32
16	86,6			0,098	0,01
17	90,6			0,098	0,70
18	89,3			0,098	

7-3/ Conclure sur les résultats précédents.

8/ Un logiciel permet d'obtenir un graphique isoréponse pour le modèle retenu. Il est établi pour une teneur en eau de 0,5 %.



8-1/ Proposer des conditions expérimentales conformes à l'objectif.

8-2/ Vérifier si les calculs des résidus standardisés permettent de valider le choix des conditions expérimentales optimales.