



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

**La validation de la méthode de détermination du
taux d'humidité dans les engrais**

Présenté par :

◆ OUMAIMA SAMRAOUI

Encadré par :

◆ Mr RACHID KARIM (OCP)

◆ Pr SOUHA HAMMOU (FST)

Soutenu Le 7 Juin 2017 devant le jury composé de:

- Pr H.SOUHA
- Pr E.LAMCHARFI
- Pr B.IHSSANE
- Mr KARIM RACHID (OCP)

Stage effectué à OCP JORF LASFAR EL JADIDA

Année Universitaire 2016 / 2017

Dédicace

A nos chers parents et mon mari pour leurs soutiens et sacrifices, à nos frères et amis pour leur encouragement, à nos professeurs pour leurs aides ainsi leurs précieux conseils, à tous les responsables au sein de laboratoire pour leurs écoutes, leurs aides et le fait de nous découvrir le monde professionnel.

Merci à tous

Remerciement

Ce n'est pas parce que la tradition exige que cette page se trouve dans ce rapport, mais parce que les gens à qui s'adressent mes remerciements les méritent vraiment.

Tout d'abord je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ENASSIRI Anas Le responsable qui m'a permis de passer mon stage dans les meilleures conditions , et mes sincères remerciement à RACHID Karim et SOUHA Hammou Pour leur encadrement au cours de mon stage.

Et je profite de cette occasion pour adresser mes vifs remerciement à tous le personnel du service laboratoire M. SAIDDINE, M. KAMAL, M. EZZAHIR, M. EL KHAOUA, M. NOUDMI, M. LAHSAINI, M. BOUSFIHA, M. HSAIN, M. HADOUDY, et qui n'ont cessé de nous fournir les informations nécessaires durant notre stage.

Enfin, pour tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin au bon déroulement de ce modeste travail, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et mon remerciement.

Avant propos

Ce stage représente un rapport primordial comme complément à la formation théorique, c'est vrai la théorie ne reflète pas le travail pratique, et une fois qu'on est dans le milieu professionnel, on ressent nettement la différence.

Toute fois, il faut essayer de rapprocher ce qui est théorique de ce qui est pratique pour cette période de stage soit aussi fructueuse que possible et pouvoir en tirer un maximum d'expériences pour qu'elle m'aide à améliorer mes connaissances.

Effectivement ,j'ai bénéficié de cette occasion et j'étais affectée au sein de l'Office Chérifien des Phosphates et plus précisément au laboratoire local du service production engrais pôle chimique de JORF LASFAR pour une période de 1 mois pour me faire valoir, et mettre en relatif les connaissances techniques déjà acquises au cour du cursus universitaire.

Liste des tableaux

- Tableau 1 : **Teneurs des éléments essentiels exprimés en pourcentage massique.**
Tableau 2 : **Les caractéristiques physico-chimique du MAP / DAP.**
Tableau 3 : **appareillage.**
Tableau 4 : **les différents paramètres d'humidité.**
Tableau 5 : **Le pourcentage d'eau à différent température.**
Tableau 6 : **Taux d'humidité en H₂O dans l'échantillon.**
Tableau 7 : **Les résultats statistiques de la répétabilité.**
Tableau 8 : **Les résultats statistique de la reproductibilité.**
Tableau 9 : **Les résultats expérimentaux de Test de Fisher.**
Tableau 10 : **Les résultats expérimentaux de limite de détection et limite de quantification**

Liste des figures

- Figure 1 : **Situation géographique de complexe Jorf Lasfar.**
Figure 2 : **Diagramme bloc de l'ensemble industriel de Jorf Lasfar.**
Figure 3 : **Schéma de procédé de fabrication d'engrais.**
Figure 4 : **Préneutraliseur**
Figure 5 : **Granulateur**
Figure 6 : **Sécheur**
Figure 7 : **Classification granulométrique.**
Figure 8 : **Conditionnement.**
Figure 9 : **Diviseur a riffle et la série de tamis.**
Figure 10 : **PH-mètre.**
Figure 11 : **Burette automatique.**
Figure 12 : **Densimètre.**
Figure 13 : **Appareil de distillation.**
Figure 14 : **Broyeur.**
Figure 15 : **Organigramme de la validation d'une méthode d'analyse.**

Liste des abréviations

- ↙ ↘ **OCP**: Office Chérifien des Phosphates.
↙ ↘ **MAP**: Mono-Ammonium Phosphate.
↙ ↘ **DAP**: Di- Ammonium Phosphate.
↙ ↘ **TSP**: Triple Super Phosphate.
↙ ↘ **ASP**: Ammoniac Super Phosphate.
↙ ↘ **NPK**: mélange d'engrais en proportions appropriées en éléments nutritifs : Azote ; Phosphore et Potassium.

Sommaire

<u>INTRODUCTION</u> :	1
<u>Chapitre I : Présentation de l'entreprise OCP</u>	
1. Centres d'Exploitation Minière :	2
2. Activité du groupe OCP JORF LASFAR:	2
a. Atelier sulfurique.....	3
b. Atelier phosphorique.....	4
c. Atelier des engrais.....	4
<u>Chapitre II :Description générale du procédé de fabrication des engrais</u>	
1. Généralité sur les engrais.....	5
a. Définition des engrais.....	5
b. Rôle des principaux éléments constituant les engrais.....	5
c. Les différentes formes des engrais.....	6
d. Terminologie et types des engrais.....	6
2. descriptions de l'installation de production des engrais.....	7
a. Procédé de fabrication.....	7
b. préneutraliseur.....	8
c. Granulation.....	10
d. séchage.....	10
e. Classification granulométrique.....	11
f. Le conditionnement du produit.....	11
<u>Chapitre III : Description du laboratoire local et les analyses réalisées</u>	
1. Introduction.....	13
2. Description du laboratoire local.....	13
a. Les analyses effectuées.....	13
Granulométrie.....	13
Taux de solide.....	14

Mesure de PH.....	14
Rapport molaire	15
Densité.....	16
Taux d'humidité.....	16
Pourcentage d'azote.....	17
Pourcentage de P ₂ O ₅	18

Chapitre IV : La validation d'une méthode de détermination de taux d'humidité.

1. Validation d'une Méthode d'analyse.....	19
a. Introduction.....	19
b. Notions statistiques.....	20
c. Critère de validation d'une méthode analytique.....	21
c.1 Limite de détection	21
c.2 Limite de quantification	21
c.3 La fidélité	21
2. Partie expérimental et résultats statistiques	22
a. L'humidité	22
b. Validation de la méthode de taux d'humidité	22
b.1 La justesse	23
b.2 La fidélité	24
b.3 test de Fisher	25
b.4 Limite de détection et limite de quantification	27
Conclusion.....	28
Bibliographie.....	29

Introduction

Afin d'améliorer la qualité des produits, pour faire face à la concurrence du marché, satisfaire aux exigences de normes internationales et aux besoins des clients, le service laboratoire locale d'OCP vise à prouver la fiabilité des résultats analytiques obtenus.

La validation des méthodes d'analyses constitue l'une des étapes primordiales pour accéder à la réalisation de l'objectif prévu. Elle a comme objectif d'étudier et caractériser les performances et les limites des méthodes d'essai. Ceci pour prouver de façon logique qu'une méthode d'analyse donnée présente des résultats permettant de vérifier le respect des spécifications préétablies.

Le but de notre projet est de contribuer à la validation de la méthode de détermination du taux d'humidité, en se basant sur des critères statistiques des résultats expérimentaux effectués la prise de décision est nécessaire. Le présent sujet est composé de quatre chapitres :

Chapitre I : sera consacrée à la présentation de l'Office Chérifien des phosphates et L'importance du pôle chimique de JORF LASFAR dans la production des engrais.

Chapitre II : est réservée à des généralités sur les engrais ainsi que la description du procédé de fabrication adopté par l'unité OCP JORF LASFAR.

Chapitre III : sera consacrée à l'étude des différentes analyses effectuées au sein du laboratoire local afin de contrôler la qualité de la production.

Chapitre IV : est dédiée à l'étude de la validation de détermination du taux d'humidité, donc cette partie comporte des généralités sur les grandeurs statistiques.

Chapitre 1 :

Présentation de l'entreprise OCP

Le sous sol marocain renferme les plus importants gisements des phosphates du monde (les plus grandes réserves mondiales).

L'OCP dérivant de l'office chérifien des phosphates est l'organisme national chargé de l'exploitation et de la commercialisation du minerai de phosphate et de ses dérivés (acide phosphorique, engrais), c'est un établissement public autonome fonctionnant dans les mêmes conditions qu'une entreprise privée à caractère industriel et commercial.

1. Centres d'Exploitation Minière :

Les centres d'exploitation minière de l'OCP sont localisées à :

- ✓ *Khouribga.*
- ✓ *Ben guérir.*
- ✓ *Boucraà.*
- ✓ *Yousoufia.*

2. Activité du groupe OCP JORF LASFAR :

Le Complexe chimique de Jorf Lasfar est installé dans la région de Doukkala à 20 Km au Sud d'El Jadida comme l'illustre la figure suivante :



Figure 1: Situation géographique de complexe Jorf Lasfar

La figure 2 présente le diagramme bloc de l'ensemble industriel de JORF LASFAR, il comprend trois ateliers : l'atelier sulfurique, l'atelier phosphorique et l'atelier des engrais.

a) **Atelier sulfurique :**

Cet atelier est consacré pour la fabrication de l'acide sulfurique selon trois étapes essentielles.

- **La combustion :**



- **La conversion :**



- **L'absorption:**



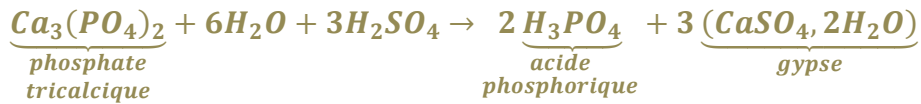
b) **Atelier phosphorique:**

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

- **Principe :**

Le phosphate est attaqué par l'acide sulfurique, le mélange est une Bouillie constituée d'acide phosphorique, de gypse et d'impuretés. La réaction est exothermique.

- **Réaction :**



c) Atelier des engrais :

Dans cet atelier on procède à la fabrication des engrais chimiques, qui s'effectue en mélangeant l'acide phosphorique provenant de l'atelier phosphorique et l'acide sulfurique provenant de l'atelier sulfurique. Ce mélange conduit à la formation d'une bouillie à partir de laquelle on obtient les engrais suivants :

- ✓ MAP : Mono-ammonium phosphate.
- ✓ DAP : di ammonium de phosphate avec une teneur de 53% en P_2O_5 .
- ✓ TSP : triple superphosphate avec un seul élément fertilisant qui est le phosphate.
- ✓ ASP : ammonium superphosphate, c'est un engrais binaire avec deux éléments fertilisants qui sont le phosphate et l'azote.
- ✓ NPK : ammonium phosphate de potassium, c'est un engrais avec trois éléments fertilisants.

Chapitre 2 :

Description générale du procédé de Fabrication des engrais

1. Généralité sur les engrais

a) Définition des engrais

Les engrais **ou les fertilisants minéraux** sont des composés chimiques qui ont pour rôle d'apporter aux plantes les éléments nutritifs dont elles ont besoin. Ces éléments peuvent exister naturellement dans le sol peuvent être apportés artificiellement sous forme :

- ✓ Des engrais immédiatement utilisés par la plante.
- ✓ de cations ou d'anions échangeables, fixés par le complexe adsorbant du sol, ces ions sont progressivement mis à la disposition de la plante.

b) Rôle des principaux éléments constituant les engrais :

Les différentes classes des éléments nécessaires à la croissance des végétaux sont :

- ✓ **Eléments fertilisants majeurs** : L'azote, le phosphore et le potassium.
- ✓ **Eléments fertilisants secondaires** : Le calcium, le magnésium, le soufre et le sodium.
- ✓ **Oligo-éléments** : Bore, chlore, cuivre, magnésium, molybdène, le zinc....

Les oligo-éléments participent à faible dose à la nutrition des végétaux (quelques centaines de grammes à quelques kilogrammes par hectare). Au delà d'une certaine concentration, ils deviennent toxiques pour les plantes

Le rôle des éléments de la première classe peut être résumé comme suit :

- ✓ **L'azote** : Elément fondamental de la matière vivante il est également l'un des principaux constituants de la chlorophylle.

- ✓ **Le phosphore** : favorise la croissance et le développement de la plante, ainsi que la rigidité des tissus et la résistance aux maladies.
- ✓ **Le potassium** : Elément qui participe à la synthèse des protéines et accroît la résistance de la plante aux parasites.

Les rôles de ces éléments peuvent être liés comme c'est le cas de l'azote et le potassium. Il y a une interaction positive entre ces éléments c'est à dire que l'action des deux éléments à la fois est bien supérieure à la somme des actions de chaque élément utilisé seul. Ces éléments se trouvent à l'état naturel : phosphate, nitrates, différents sels de potassium, mais ils ne sont généralement pas directement utilisables comme engrais.

c) Les différentes formes des engrais :

Les engrais peuvent se présenter sous différentes formes solides ou liquides.

- **Les engrais pulvérulents** : sont constitués de fines particules d'une dimension maximale de 2 à 3 mm, cette forme est de moins en moins utilisée.
- **Les engrais granulés** : sont sous forme de particules solides de taille comprise entre une limite inférieure et une limite supérieure le plus souvent entre 2 et 4 mm.
- **Les engrais liquides** : sont des solutions aqueuses de sels fertilisants.

d) Terminologie et types des engrais :

- **Engrais simples** : Ce sont des engrais ayant une teneur déclarée en un seul élément fertilisant majeur N, P ou K.
- **Engrais composés** : Ce sont des engrais ayant des teneurs déclarées en au moins deux éléments fertilisants majeurs. Il s'agit des engrais binaires (NP, PK, NK) ou des engrais ternaires (NPK).

Les teneurs des éléments fertilisants des engrais sont exprimées en Azote (N), en Anhydride Phosphorique (P_2O_5) et en Oxyde de potassium (K_2O). Dans le cas des engrais composés, les teneurs exprimées en pourcentage massique dans la formule de l'engrais s'effectuent dans l'ordre : N_ P_2O_5 _ K_2O . On peut définir cinq types d'engrais :

- ✓ TSP : le triple superphosphate est produit par réaction de l'acide phosphorique avec le phosphate minérale.

- ✓ ASP: ammonium superphosphate est très approprié aussi pour la manufacture des engrais à base d'ammoniaque.
- ✓ DAP et MAP: le di ammonium phosphate et le mono ammonium phosphate contiennent les deux éléments nutritifs azote et phosphore. Ils sont complètement solubles dans l'eau et sont à 100% assimilables par les plantes.
- ✓ NPK: c'est un mélange d'engrais en proportions appropriées en éléments nutritifs azote, phosphore et potassium.

Le tableau 1 représente les teneurs des éléments essentiels exprimés en pourcentage massique dans les engrais TSP , ASP, MAP et DAP.

	N ₂	P ₂ O ₅
TSP	0	48
ASP	19	38
MAP	11	52
DAP	18	46

Tableau 1 : Teneurs des éléments essentiels exprimés en pourcentage massique

2. Descriptions de l'installation de production des engrais :

a. Procédé de fabrication :

La fabrication du DAP et MAP s'effectue en quatre étapes : la préneutralisation, granulation séchage et broyage.

Le schéma du procédé de fabrication est présenté dans la figure 3.

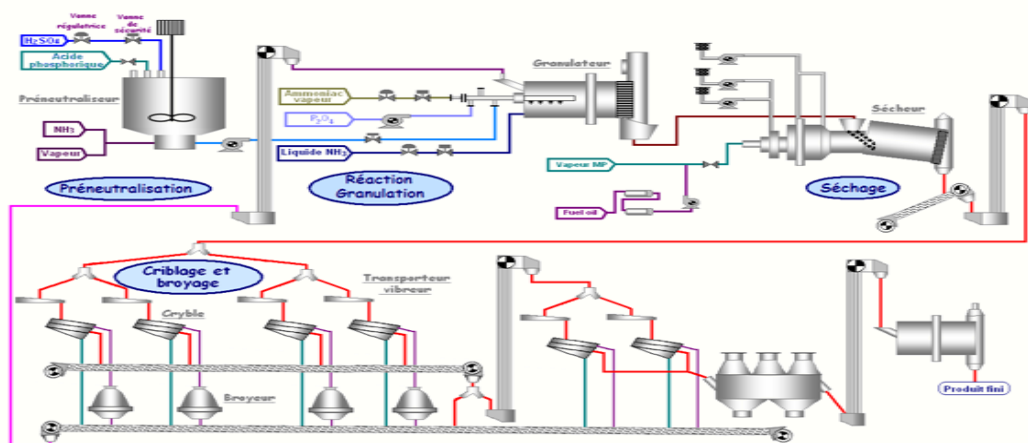
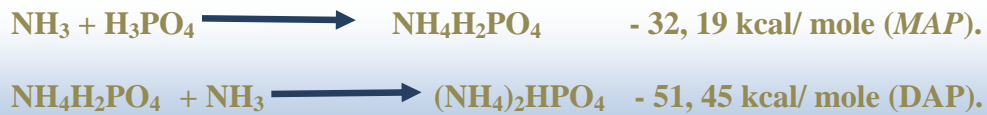


Figure 3 : Schéma de procédé de fabrication d'engrais.

b. Préneutralisation :

Le principe de la fabrication consiste à produire un mélange de phosphates d'ammonium par neutralisation des acides phosphorique et sulfurique par l'ammoniac suivant les réactions :

✓ **Neutralisation de l'acide phosphorique :**



✓ **La densité de la bouillie :**

La densité de la bouillie est une indication de la concentration du mélange et du pourcentage de P_2O_5 dans le préneutraliseur. Elle est contrôlée toute les trente minutes à l'aide d'un densimètre.

✓ **Neutralisation de l'acide sulfurique :**



L'acide sulfurique ajouté à ce mélange réagira avec l'ammoniac pour former les sulfates d'ammonium. Etant un acide plus fort que l'acide phosphorique. L'acide sulfurique a une plus grande affinité pour réagir avec l'ammoniac.

✓ **L'acide phosphorique utilisé contient des impuretés qui vont donner des réactions secondaires :**



✓ **Les principaux paramètres qui influencent la réaction sont :**

- La température du mélange réactionnel.

- Le rapport molaire de la bouillie.
- La densité de la bouillie.
- Le niveau de la bouillie dans le préneutraliseur.

Ces paramètres doivent être contrôlés pour que le produit obtenu ait les meilleures caractéristiques physico-chimiques répondant aux normes de la qualité. Ces normes sont présentées dans le tableau 2 :

CARACTERISTIQUES	MAP	DAP
RM (Rapport molaire) (NH_3/H_3PO_4)	- Théoriquement RM = 1 - Pratiquement RM = 0.96	- Théoriquement RM = 2 - Pratiquement RM = 1.86
pH	4.0	7.8
Composition (%)	Commercial - P_2O_5 : 55 - N (Azote): 11	Commercial - P_2O_5 : 46 - N (Azote) : 18

Tableau2 : les caractéristiques physico-chimique du MAP / DAP.

les réactions de préneutralisation se déroulent dans un réacteur continu parfaitement agité appelé préneutraliseur muni d'un agitateur permettant l'obtention d'un mélange parfait. En effet l'agitation crée une turbulence qui favorise un meilleur contact des matières mises en jeu.

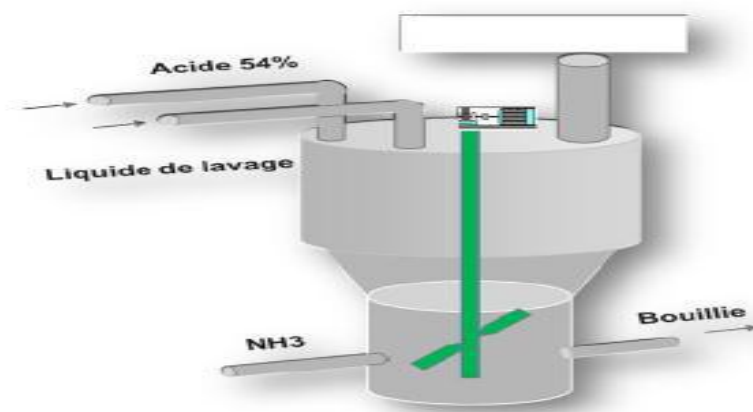


Figure4 : Le préneutraliseur

Le préneutraliseur est une cuve de dimension bien définie où on introduit de l'acide phosphorique 54%, l'acide sulfurique, le liquide de lavage et l'ammoniac gazeux. Il est conçu pour

fournir une conversion élevée pendant un temps de séjour très court. La solubilité maximale du P_2O_5 dans le mélange est atteinte.

c. Granulation :

L'opération de granulation consiste à transformer la bouillie venant du préneutraliseur en un produit granulé de dimensions bien déterminées. Dans le granulateur et à l'aide d'un réacteur tubulaire rotatif, incliné de $3,57^\circ$, favorise le transfert de la charge circulante.

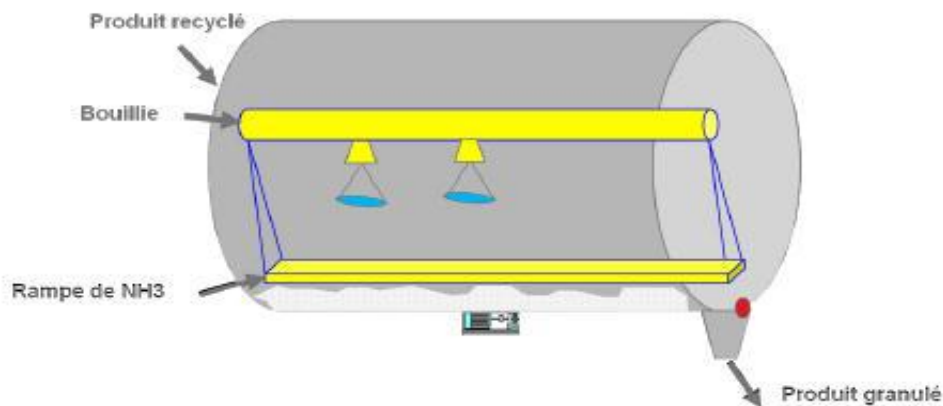


Figure5 : Granulateur

La bouillie est pulvérisée à l'aide des buses de pulvérisation sur un lit de matière sèche recyclée, le mouvement de rotation du granulateur permet une distribution uniforme sur la surface des granulés et forme une couche de granulés durs et bien arrondis.

Au niveau du granulateur, aura lieu une seconde neutralisation de l'acide phosphorique contenu dans la bouillie facilité par une rampe tenue par des bras pour ramener son rapport molaire de 1,4 à 1,8 pour le DAP et de 0,6 à 1 pour le MAP afin de favoriser la cristallisation de la bouillie. Le produit granulé humide sort du granulateur et s'achemine directement vers le sécheur.

d. Séchage :

L'opération de séchage consiste à débarrasser le produit d'une partie de son eau, afin d'éviter les phénomènes de colmatage des appareils de broyage, criblage et conditionne la prise en masse au cours du stockage de l'engrais.

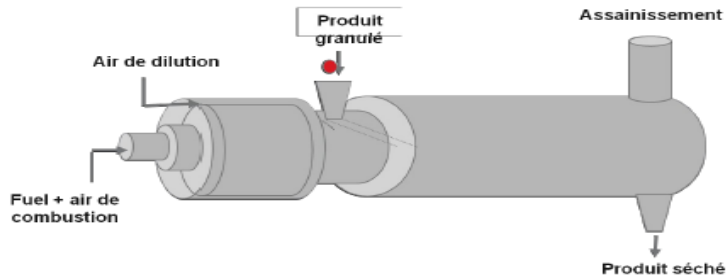


Figure6 : sècheur.

Les gaz chauds assurant le séchage de l'engrais proviennent d'un four sècheur constitué principalement d'une chambre de combustion à fuel.

e. Séparation granulométrique :

La séparation granulométrique de l'engrais permet de former un produit dont la granulométrie requise est comprise entre 2 et 4 mm et d'extraire le produit de recyclage qui alimente le granulateur.

De ce fait l'unité de production est équipée de 4 cribles à doubles étages et 2 cribles finisseuses ainsi que 4 broyeurs pour broyer les sur granulés.

Les fines particules sont acheminées directement vers la bande de recyclage ainsi que les gros grains refusés par la toile supérieure des cribles sont acheminés vers des broyeurs pour rejoindre aussi la bande de recyclage.

Le produit obtenu est acheminé vers les cribles finisseuses à double étage pour améliorer la qualité de la granulométrie.

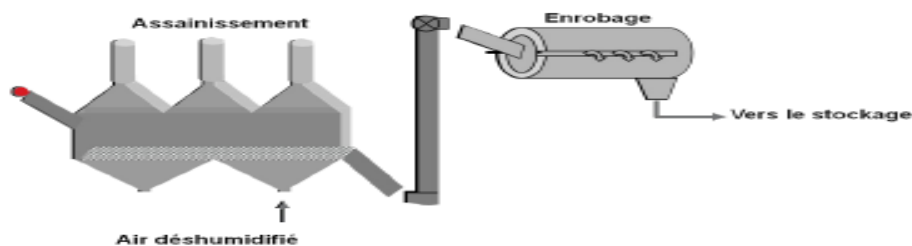


Figure 7: Classification granulométrique.

f. Le conditionnement du produit :

✓ Le refroidissement :

Le produit venant des tamis est transféré vers un refroidisseur à lit fluidisé dont le rôle est d'abaisser la température du produit fini à 50°C, par mise en contact avec l'air ambiant aspiré par deux ventilateurs.

✓ **L'enrobage :**

- Le produit sortant du refroidisseur à une température de 50°C alimente un élévateur à godets lequel alimente l'enrobeur. Le produit est enrobé par pulvérisation du fuel ou de l'huile aminée afin d'éviter la prise en masse, Le dépôt des poussières et l'absorption de l'humidité lors du stockage.
- Le produit sortant de l'enrobeur est évacué vers une bande de produit fini laquelle alimente trois installations du stockage à l'aide d'une série de convoyeurs à bande.

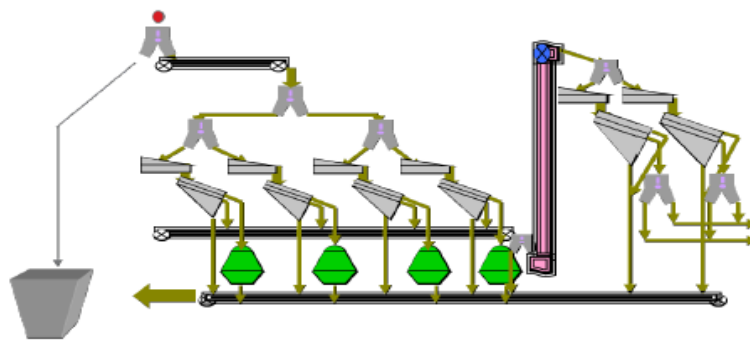


Figure 8: Conditionnement

Chapitre 3 :

Contrôle de la qualité des engrais

1. Introduction :

Le laboratoire local du service production engrais est une unité qui effectue des analyses dans le but de contrôler la qualité du produit et d'assurer le bon déroulement tout au long des étapes de fabrication des engrais.

Le laboratoire est sous la responsabilité d'un ingénieur d'état et la direction d'un contremaître. La continuité du travail du laboratoire 24 heures sur 24 heures est assurée par quatre équipes d'agents. Pour Chaque équipe il y a deux chimistes et un chef d'équipe.

2. Description du laboratoire local:

a. Les analyses effectuées :

- Granulométrie :

La vérification de la granulométrie des engrais se fait par quartage et un tamisage.



Figure 9 : Diviseur a riffle et la série de tamis.

➤ Quartage :

- **But :** Le quartage sert à divisé l'échantillon pour qu'on puisse obtenir une petite quantité représentative de ce dernier pour minimiser le temps et facilites l'analyse.

- **Mode opératoire :** A l'aide d'un diviseur à riffles on divise l'échantillon des engrais jusqu'à ce qu'on obtient environ le $\frac{1}{4}$ de l'échantillon de masse (m_1) et on commence l'analyse granulométrique.

➤ **Tamisage :**

- **But :** Le tamisage sert à déterminer la dimension des grains du produit fini (DAP, MAP, NPK et TSP)
- **Mode opératoire :** On pose la masse m_1 sur une série de tamis et on secoue à l'aide d'un pilon métallique, puis on pese la masse contenant dans chaque tamis d'une façon cumulée.

Formule :

$$\%massique = \frac{m_1}{m_T} * 100$$

Avec : m_1 est la masse contenant dans le 1^{er} Tamis ; m_T est la masse totale de l'échantillon.

Remarque : La granulométrie arrêtée par chacun des tamis est la suivante :

1^{er} tamis $\geq 4\text{mm}$; 2^{ème} tamis $\geq 3.15\text{mm}$; 3^{ème} tamis $\geq 2.5\text{mm}$
4^{ème} tamis $\geq 2\text{mm}$; 5^{ème} tamis $\geq 1\text{mm}$

● **Taux de solide :**

- **But :** Détermination de la quantité de solide (Gypse) contenant dans l'échantillon (Acide phosphorique).
- **Mode opératoire :** Peser le tube à centrifuger préalablement séché T_0 (la masse de tube vide), introduit dans le tube une masse m_0 de l'acide phosphorique (bien homogène), mettre le tube dans la centrifugeuse de façon à séparer les 2 phases liquide et solide ; pendant environ 10 min, éliminer le surnageant et introduit le tube dans l'étuve pendant 4h et peser le tube m_1 .

$$\%TS = \frac{m_1 - T_0}{m_0 * K} * 100$$

Formule :

Tel que : $K=2,6$ dans le cas d'Acide Phosphorique 54% ; $K=3$ dans le cas d'Acide Phosphorique 29%

● **Mesure de pH**

- **But :** Mesure du pH des produits finis dissous dans l'eau à l'aide d'un pH-mètre équipé d'une électrode en verre.



Figure10 : pH mètre.

- **Mode opératoire :** Allumer le pH-mètre et attendre 10 min pour avoir la stabilité de l'appareil. Rincer l'électrode avec l'eau distillée, plonger l'électrode dans la solution tampon à pH = 7 et ajuster la valeur à pH =7. Rincer l'électrode avec l'eau distillée et essuyer avec papier joseph, et plonger à nouveau l'électrode dans la solution tampon à pH = 4. Ajuster la valeur à pH = 4. Rincer l'électrode avec l'eau distillée, essuyer avec papier joseph, et plonger l'électrode dans la solution à analyser. Agiter la solution à analyser, laisser un certain temps (environ 3 min) jusqu'à stabilité de la valeur et lire la valeur correspondante.

- **Rapport molaire.**

- **But :** Détermination du nombre de mole d'Ammoniac par rapport au nombre de moles d'Acide Phosphorique par dosage volumétrique

Remarque :

L'Analyse est applicable seulement aux Engrais. Minéraux (MAP, DAP et NPK)



Figure11 : Burette automatique.

- **Mode opératoire :** Mettre 2 à 3 gouttes de l'échantillon à analyser dans un erlénmyer et additionner de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de Phénolphaléine. Doser le mélange par la soude NaOH (0.5 N) jusqu'à apparition d'une coloration rose. Ajouter à nouveau quelques gouttes de Méthylorange. Doser par Acide Chlorhydrique HCl (0.5 N) jusqu'à apparition d'une coloration rouge brique.

Formule :

$$RM = 2 - Vb/Va$$

- **Densité.**



Figure12 : densimètre.

- **But :** Détermination de la densité des produits finis à l'aide d'un densimètre.
- **Mode opératoire :** Dans une éprouvette, on met l'échantillon et on calcule la densité à l'aide du densimètre.

- **Taux d'humidité**

- **But :** Détermination du pourcentage d'eau dans le produit fini.

- **Mode opératoire :** Peser 10 g de l'échantillon dans une boîte de pétrie ou capsule, préalablement séché (à 60 °C) et taré après refroidissement, porter la boîte de pétrie ou capsule ouverte sans couvercle et la prise d'essai dans l'étuve, laisser séjourner pendant 4 heures et Refermer la boîte de pétrie et laisser refroidir dans le dessiccateur et Peser.

Formule :

$$\%H = \frac{P_E - P_F}{P_E} * 100$$

Le tableau 3 présente les appareils utilisés :

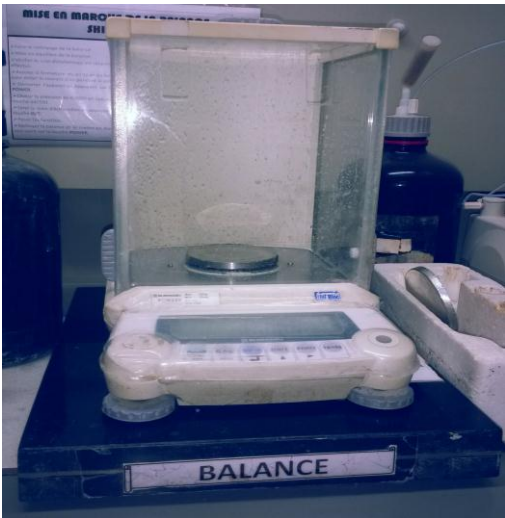
Balance	étuve	Dessiccateur
		

Tableau4 : Appareillage.

- **Pourcentage d'azote**
- **But :** Détermination du pourcentage de l'azote contenant dans le produit fini.



Figure13 : Appareil de distillation.

- **Mode opératoire** : Dans une Matra on met environ 0.7 g du produit fini puis on place dans l'appareil de distillation, en parallèle on prépare une solution contenant 50 ml de H₂SO₄ (0.2N) et 2 gouttes de l'indicateur coloré Tashéro. On démarre la machine de distillation. Par la suite on prend le distillat et on le dose par NaOH (0.1N) jusqu'à disparition de la coloration violette.

- **Formule** :

$$\%N2 = \left(50 - \frac{Tb}{2} \right) * 0.28 * 1/PE$$

Avec T_b : volume de NAOH versé et PE : prise d'essai

- **Pourcentage de P₂O₅ total.**

- **But**

Détermination du pourcentage de P₂O₅ contenant dans le produit fini.

- **Mode opératoire** :

- Peser environ 1g du produit fini broyé à l'aide d'un broyeur.
- On met dans un erlénmyer et on ajoute 30ml d'acide sulfurique 50g/l.
- On met le mélange sur la plaque jusqu'à point d'ébullition.
- Par la suite l'on met dans une fiole de 500 ml et on jauge avec l'eau distillée.
- On pipete 25 ml du mélange et on met dans un erlénmyer et on ajoute 2 gouttes de Vert de Bromocrisol et on dose par NaOH 0.1N jusqu'à apparition d'une coloration vert pomme.

-puis on ajoute 30 ml de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et 2 gouttes de Tashéro, et on dose par NaOH 0,1N jusqu'à apparition d'une coloration bleu ciel.

Formule:

$$\%P_2O_5 = 7.1 * \frac{T_B}{P_E}$$

Avec T_B : volume de NAOH versé et PE : prise d'essai



Figure14 : Broyeur.

Chapitre 4:

La validation d'une méthode de Détermination de taux d'humidité

1. La validation:

a. introduction:

Toute entreprise moderne doit être sûr que la qualité demandée est effective, il faut avoir recours à l'assurance qualité qui permet de fournir des preuves objectives que le produit ou service satisfait ou peut satisfaire les besoins du client (les exigences spécifiées). Ce qui fait l'objet de la dite validation qui s'inscrit dans la logique de la mise en place du système d'assurance qualité.

Une validation dépend du cadre que l'on se donne (des critères) et se fait toujours en fonction de celui-ci. Par exemple :

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

La validation au sein du laboratoire permet de vérifier que la méthode est fidèle, juste, sensible et spécifique. Elle est jugée valide après avoir mené des tests sur les différents critères de validation. Ces critères sont :

- ✓ Justesse
- ✓ La fidélité (Répétabilité et reproductibilité)
- ✓ Limite de détection, Limite de quantification

Une fois une méthode analytique est mise en application, le laboratoire doit employer des moyens de contrôle et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus.

Avant d'être validée, une méthode d'analyse doit subir une démarche de validation comportant plusieurs étapes, ci après on propose une représentation résumée de ces étapes sous forme d'organigramme.

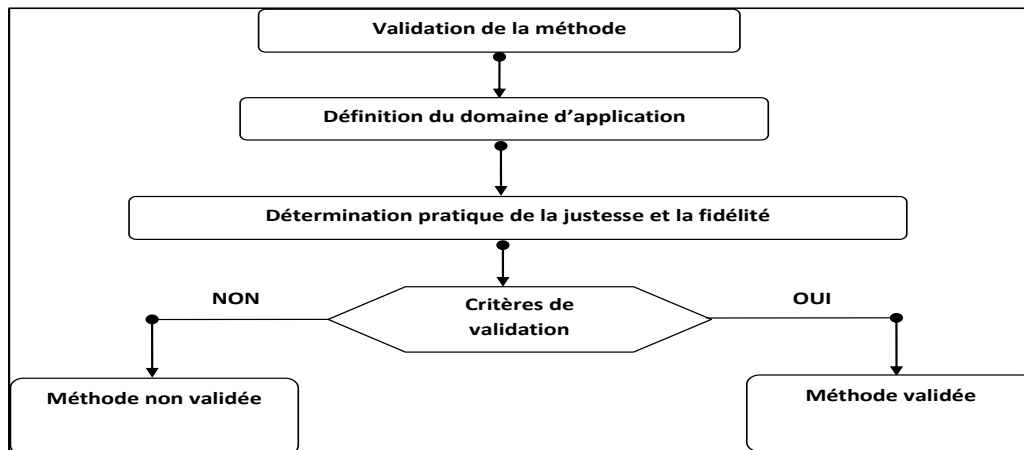


Figure 15 : Organigramme de la validation d'une méthode d'analyse.

b. Notions statistiques :

• la moyenne :

La moyenne ou moyenne arithmétique \bar{X} est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

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

La Variance :

La dispersion des valeurs X_i autour de leur moyenne est obtenue en calculant la variance.

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

Ecart type :

Ecart type de l'échantillon, qui est une mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance.

$$\sigma = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

• Coefficient de variation :

Le coefficient de variation (C.V) se calcule en divisant l'écart type par la moyenne de la série des données, elle est exprimée en pour-cent (%).

$$C.V = \frac{S}{\bar{X}} * 100$$

N.B : Pour les concentrations en ppm, on peut s'attendre à obtenir un CV inférieur ou égal à 15%.

- **Justesse :**

A un niveau donné, étroitesse de l'accord entre la valeur vraie et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental un grand nombre de fois.

Elle s'exprime par l'erreur relative définie par l'équation suivante :

$$\text{Erreur relative}(\%) = \frac{\bar{X}_I - \bar{X}_N}{\bar{X}_N} * 100$$

Avec :

\bar{X}_N : la moyenne de la méthode normalisée et \bar{X}_I : la moyenne de la méthode interne.

c. Critère de validation d'une méthode analytique.

1. Limite de détection :

La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

$$\text{LDM} = 3 * \text{écart type}$$

2. Limite de quantification:

La plus petite quantité grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une variabilité définie.

$$\text{LQM} = 3 \times \text{LDM}$$

Avec LQM : limite de quantification de la méthode. LDM : limite de détection de la méthode.

3. Fidélité :

A un niveau donné, étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises dans des conditions déterminées.

✓ **Répétabilité :**

C'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'analyse indépendants entre eux obtenus avec la méthode considérée, dans le même laboratoire, avec le même opérateur utilisant le même matériel, dans un court intervalle de temps.

✓ **Reproductibilité :**

Elle correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans des laboratoires différents ou dans les conditions suivantes : analyste différent, appareil différent, jour différent ou même jour.

2. Partie expérimental et résultats statistiques

a. L'humidité :

L'humidité d'une matière est la quantité d'eau qui s'évapore par chauffage en entraînant une perte de poids de l'échantillon. Cette perte de poids est mesurée par une balance et interprétée comme taux d'humidité.

On mesure le taux d'humidité pour vérifier que le pourcentage de l'eau soit faible, afin d'éviter la prise en masse. Lorsque le pourcentage d'humidité est élevé, les grains du produit deviennent non conformes.

b. Validation de la méthode de taux d'humidité :

La nouvelle méthode de détermination du taux d'humidité dans les engrais qu'on veut valider est pour remplacer la méthode proposée par la norme EN12048 déjà utilisée par l'OCP. Notre objectif est de faire diminuer le temps de séchage du produit de 4h à 2h, tout en jouant sur la température de l'étuve 75°C au lieu de 60°C.

Le tableau 4 présente les conditions de mesure de taux d'humidité selon la norme EN12048 ainsi que les conditions qu'on propose pour la nouvelle méthode.

	Condition selon la norme EN12048	Condition à valider
Température (°c)	60	75
Heure (h)	4	2
Masse (g)	10	10

Tableau 4 : les différents paramètres d'humidité

Le tableau IV.2 présente les pourcentages d'eau trouvés selon la norme EN12048 ainsi que pour les tests effectués en changeant la température de 70°C à 80°C et en diminuant le temps de 4h à 2h.

Temps	% H ₂ O			
	4 H	2 H		
Température (°C)	60	70	75	80
MAP	1.41	1.25	1.39	1.50
	1.35	1.20	1.35	1.45
	1.38	1.22	1.36	1.48
	1.37	1.19	1.38	1.50
	1.36	1.21	1.36	1.52

L'analyse de ce tableau montre que si on veut diminuer le temps de séchage de 4h à 2h et pour avoir les mêmes résultats que ceux trouvés par la norme EN12048 en doit augmenter la température de séchage à 75°C.

d.1 Justesse :

Pour valider le critère justesse de la nouvelle méthode, nous avons utilisé une matrice de référence fournie par le laboratoire centrale et dont le pourcentage d'humidité est 1.35% avec un écart type de $S=0.03$ %

Plusieurs essais de détermination du taux d'humidité ont été effectués sur cet échantillon de référence en utilisant de ces tests sont présentés dans le tableau 6.

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	La moyenne	L'écart type
% H ₂ O	1.36	1.33	1.38	1.35	1.37	1.38	1.34	1.36	1.33	1.38	1.36	0.01943651

Tableau6 : taux d'humidité en H₂O dans l'échantillon

Pour que la nouvelle méthode soit déclarée juste, il faut que l'erreur relative ne dépasse pas 2%.

- Calcul de l'erreur relative :

$$Erreur\ relative(\%) = \frac{|1.35 - 1.36|}{1.35} * 100 = 0.74\%$$

La valeur $0.74\% < 2\%$ nous permet de conclure que la nouvelle méthode est juste.

b.2 Fidélité :

La fidélité se subdivise en répétabilité et reproductibilité.

- **Répétabilité :** La répétabilité est déterminée sur une série de dix essais effectués dans des conditions de répétabilité, les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessus :

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% H ₂ O	1.36	1.33	1.38	1.35	1.37	1.38	1.34	1.36	1.33	1.38

La moyenne	L'écart type	Valeur maximale	Valeur minimale	Cv %
1.36	0.01943651	1.38	1.33	1.47

Tableau7 : les résultats statistiques de la répétabilité

Les limites de répétabilité sont calculées selon l'équation : $\bar{X} \pm t \left(v, 1 - \frac{\alpha}{2} \right) \sqrt{2} Sr$

$t \left(v, 1 - \frac{\alpha}{2} \right) = 2.262$ est la valeur extraite de la table de la loi de Student pour un risque d'erreur α de 5 % et un degrés de liberté $v = n-1 = 9$ degrés de liberté.

A un niveau de confiance de 95 %, et d'après les résultats obtenus pour ce test, la valeur maximale et minimale de cette série sont bien incluses dans les intervalles [Limite supérieure de répétabilité et Limite inférieure de répétabilité]. Alors, la répétabilité de la méthode de détermination de taux d'humidité dans les engrais est vérifié .

Interprétation:

Les résultats précédant montrent que la valeur minimale est 1,33 Alors que la valeur maximale est de 1,38. Ces deux valeurs appartiennent au domaine de tolérance de répétabilité qui est [1. 30– 1.42], ce qui permet de dire que la répétabilité est vérifié.

- **Reproductibilité :** La reproductibilité est déterminée sur deux séries de dix essais effectués dans des conditions de reproductibilité (dans notre cas on a changé l'opérateur).

Les résultats des essais réalisés sont regroupés dans le tableau ci-dessus :

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
% H ₂ O	Opérateur 1	1.36	1.33	1.38	1.35	1.37	1.38	1.34	1.36	1.33	1.38
	Opérateur 2	1.41	1.36	1.36	1.38	1.42	1.35	1.34	1.32	1.35	1.33

	La moyenne %	Ecart-type %	Valeur minimal	Valeur maximale	Cv %
Opérateur 1	1.35	0.02586945	1.33	1.4	1.9162556
Opérateur 2	1.36	0.03347463	1.32	1.42	2.46136985

Tableau8 : les résultats statistique de la reproductibilité

Pour la comparaison des précisions des deux séries de mesure extraites des deux populations à distributions normales, on utilise le Test de Fisher.

b.3 Test de Fisher

- **Démarche à suivre pour l'élaboration du test de Fisher :**

1. Enoncer des hypothèses ; H0 (hypothèse principale) et H1 (hypothèse alternative).
2. Choisir le risque d'erreur α .
3. Spécifier la statistique sur laquelle portera le test.
4. La règle de décision.
5. Résultats expérimentaux.
6. Conséquences et conclusion.

● **Application du test de Fisher :**

1. $H_0 : S_1^2 = S_2^2$ (La méthode est reproductible)
 $H_1 : S_1^2 > S_2^2$ (La méthode n'est pas reproductible).
2. Deux populations de distributions normales et de variances inconnues.
Le risque $\alpha = 5 \%$; Test unilatéral
3. La statistique sur laquelle portera le test est la distribution de deux variances dont le critère est :

$$F \text{ observe} = S_1^2 / S_2^2 ; S_1^2 > S_2^2$$

4. La règle de décision.
 - On compare F observée à F (α, v_1, v_2) donnée par la table de Fisher

Avec : v_1 : degré de liberté de la série 1 et v_2 : degré de liberté de la série 2.

- Si $F \text{ observé} < F(\alpha, v_1, v_2)$ on accepte H_0 .
- Si $F \text{ observé} > F(\alpha, v_1, v_2)$ on accepte H_1 à un risque égal à 5 %

5. Résultats expérimentaux.

	Operateur1	Operateur2
Variance	0.00066922	0.00112055
Observation	10	10
Degré de liberté	9	9
Valeur critique pour F	3.18	
F critique	1.67	

Tableau 9 : les résultats expérimentaux de test Fisher

6. Conséquences et conclusion :

La valeur de F observée est inférieure à la valeur critique F (α , v_1 , v_2) à un niveau de confiance de 95%. Donc on ne peut rejeter H_0 , et la méthode semble être reproductible.

d.4 Limite de détection, Limite de quantification :

Pour déterminer les limites de détection et de quantification il faut effectuer dix analyses du même échantillon dans des conditions de répétabilité. Les % H_2O des 10 séries sont présentés dans le tableau ci-dessus.

N°Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% H_2O	1.38	1.34	1.33	1.38	1.32	1.33	1.40	1.33	1.35	1.37
La moyenne	L'écart-type			LD = 3* L'écart-type			LQ = 5*LD			
1.35	0,02586945			0.07760835			0.38804175			

Tableau10 : résultats expérimentaux de limite de détection et limite de quantification

La valeur de LD = 0.078% montre que la nouvelle méthode proposée ne peut déceler une variation de masse révélant une perte d'eau que si le taux d'humidité des échantillons dépasse 0.078%

La valeur de LQ = 0.39% montre que cette méthode ne peut analyser et quantifier le taux d'humidité que pour des échantillons ayant un taux d'humidité supérieur à 0.39%

Conclusion.

La validation des méthodes d'analyse figure parmi les mesures universellement reconnus comme faisant nécessairement partie d'un système exhaustif d'assurance qualité dans le domaine de la chimie analytique. Il est généralement attendu que la validation d'une méthode d'analyse comprenne l'examen des caractéristiques de la méthode. Dans ce cadre, notre travail a consisté en la validation de la méthode de détermination du taux d'humidité mises en œuvre au sein du laboratoire local du service production des engrais, a pour but de réduire le temps de séchage de 4h à 2h d'une part et d'autre par d'effectuer les analyses dans un intervalle du temps très court et assurer le bon déroulement tout au long des étapes de fabrication des engrais.






Pour démontrer que la méthode est apte à l'emploi prévu, on a utilisé un ensemble de tests afin d'étudier les différents critères de validation suivant la procédure de validation.

Les résultats obtenus après étude de ces critères de validation par utilisation d'Excel, se résumant comme suit :

- ✓ Une justesse prouvée.
- ✓ Une reproductibilité acceptable.
- ✓ Une répétabilité acceptable et stable dans tout le domaine d'application de la méthode.
- ✓ Une limite de détection de l'ordre de 0,077% et une limite de quantification de 0,388% pour le taux d'humidité.

Avec ces résultats, on peut confirmer que la méthode de détermination de taux d'humidité est apte pour être appliquées à l'analyse des engrais.

Bibliographie

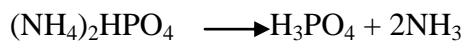
-  **Guide pour la validation des méthodes d'essais physico-chimiques et l'évaluation de l'incertitude.**
Auteurs : Groupe d'expert de l'Office fédéral de métrologie et d'accréditation Suisse – Edition 2004.
-  **Guide pratique pour la validation, le contrôle qualité, et l'estimation de l'incertitude d'une méthode d'analyse alternative** (Résolution Oeno 10/2005).
-  **Guide* EURACHEM / CITAC**
Quantifier l'Incertaince dans les Mesures Analytiques
Deuxième Edition
Auteurs : S L R Ellison (LGC - UK), M Rosslein (EMPA - Suisse), A Williams .
-  **Guide de la validation des méthodes d'analyse à l'évaluation de l'incertitude des résultats de mesure**
Auteurs : Michel desenfant- Mrc Piel – Cedric River.
-  **Validation des méthodes d'analyse, une approche de l'assurance qualité au laboratoire (Techniques d'ingénieur).**
Edition 2005.

Annexe

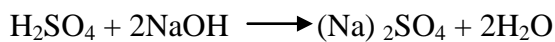
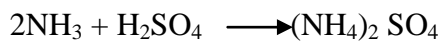
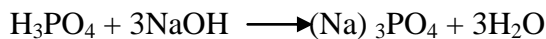
- **La démonstration de la formule de pourcentage d'azote (%N₂) :**

La formule : $\%N_2 = (50 - V_{NaOH} / 2) * (0.28 / PE)$

-Démonstration :



La réaction secondaire est :

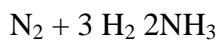


$$n(NH_3) = n(H_2SO_4) - n(NaOH)$$

$$n(NH_3) = C(H_2SO_4) * V(H_2SO_4) - C(NaOH) * V(NaOH)$$

$$n(NH_3) = (0.2 * 50 * 10^{-3}) - (0.1 * V(NaOH) * 10^{-3}) \quad n(NH_3) = (0.2 * 50 * 10^{-3}) - (0.1 * TB * 10^{-3})$$

La réaction de l'ammoniac:



$$n(N_2) = n(NH_3) / 2$$

$$n(N_2) = ((0.2 * 50 * 10^{-3}) - (0.1 * V(NaOH) * 10^{-3})) / 2$$

$$m(N_2) = M(N_2) * ((0.2 * 50 * 10^{-3}) - (0.1 * V(NaOH) * 10^{-3})) / 2$$

$$m(N_2) = 28 * (50 - V(NaOH) / 2) * 10^{-4}$$

$$\% N_2 = m(N_2) * 100 / PE$$

$$N_2 = 28 * (50 - V(NaOH) / 2) * 10^{-4} * 100 / PE$$

La relation devienne :

$$\% N_2 = (50 - T_b / 2) \times 0.28 \times 1 / P.E$$

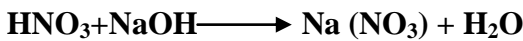
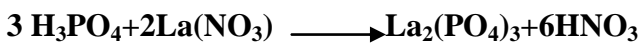
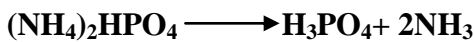
-Il ya une autre démonstration selon l'analyse d'essai à blanc $\%N = (TB-Tb)*0.14/P.E$

Avec TB : tombé burette d'essai a blanc.

- **La démonstration de la formule de pourcentage de P₂O₅ (%P₂O₅) :**

La formule : $\% P_2O_5 = 7.1 * \frac{T_B}{P_E}$

Démonstration :



$$n(HNO_3) = n(NaOH)$$

$$= 0.1 * TB * 10^{-3}$$

$$n(H_3PO_4) / 3 = n(HNO_3) / 6$$

$$n(H_3PO_4) = 3/6 * (0.1 * TB * 10^{-3})$$



$$n(H_3PO_4) / 2 = n(P_2O_5)$$

$$(1/2 * (0.1 * TB * 10^{-3})) / 2 = n(P_2O_5)$$

$$1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3}) = n(P_2O_5)$$

$$m(P_2O_5) = M(P_2O_5) * 1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3})$$

$$m(P_2O_5) = 142 * 1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3})$$

$$\% P_2O_5 = (m(P_2O_5) / PE) * 100$$

$$\% P_2O_5 = (142 * 1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3}) / PE) * 100$$

$$m(P_2O_5) = 142 * 1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3}) \longrightarrow 25ml$$

$$x \longrightarrow 500ml$$

$$x = 142 * 1/4 * 500 / 25 * (0.1 * TB * 10^{-3})$$

$$\% P_2O_5 = (142 * 1/4 * 500 / 25 * (0.1 * TB * 10^{-3}) / PE) * 100$$

Donc la relation devienne:

$$\% P_2O_5 = 7.1 * \frac{T_B}{P_E}$$

- **Test de Fisher :**

Test de Fisher ou d'égalité des variances.

Pour tester l'égalité de deux variances, on utilise le test de Fisher, en faisant le rapport des deux variances et en vérifiant que ce rapport ne dépasse pas une certaine valeur théorique que l'on cherche dans la table de Fisher.

Si F est plus grand que la valeur théorique, on rejette l'hypothèse d'égalité des deux variances.

TABLE DE FISCHER $\alpha=5\%$ (UNILATERAL).

	v_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	
v_2															
1		161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248	
2		18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45	
3		10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	
4		7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8	
5		6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	
6		5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87	
7		5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	
8		5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	
9		5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	
10		4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	
11		4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65	
12		4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	
13		4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46	
14		4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39	
15		4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33	
16		4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	
17		4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	
18		4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	
19		4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	
20		4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12	
21		4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,1	
22		4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07	
23		4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05	
24		4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03	
25		4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	
26		4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	
27		4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	
28		4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	
29		4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94	
30		4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	
40		4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84	
60		4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	
120		3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	
infini		3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	